

# Zusammenfassung

Diese Zusammenfassung wurde im Juli 2022 geschrieben, und der jüngste Messwert für die CO<sub>2</sub>-Konzentration auf Mauna Loa beträgt 420,99 ppm. Ich wurde im April 1994 bei 361,36 ppm geboren. Das Stoppen des schnellen Anstiegs der Treibhausgaskonzentration in unserer Atmosphäre - zur Bekämpfung der Klimakrise - ist eine der größten Herausforderungen dieses Jahrhunderts und die Weichen dafür müssen noch in diesem Jahrzehnt gestellt werden. Wir haben das große Glück, dass wir auch über die technischen Voraussetzungen, um dieses Ziel zu erreichen, verfügen. Die Umstellung unserer Energieerzeugung, weg von umweltschädlichen fossilen Brennstoffen und hin zu nachhaltigen und erneuerbaren Energiequellen wie Wind, Wasser und Sonne, wird erheblich zur Eindämmung der Erderwärmung beitragen. Die Stromerzeugung aus Sonnenlicht, Photovoltaik (PV), wird hierbei einen großen Beitrag leisten, und kann von weiteren Innovationen in Bezug auf Effizienz, technologische Vielseitigkeit (Flexibilität, Langlebigkeit, etc.) und Kostensenkung profitieren.

In dieser Doktorarbeit betrachten wir die genannten Aspekte für eine Reihe von Technologien. Wir entwerfen neue photovoltaische Architekturen für etablierte (Si, III-V Materialien) und neuartige (PbS-Quantum Dots, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, Perowskite) Halbleiter. Lichtmanagementkonzepte werden zur Bewertung und Verbesserung der Lichtabsorption in den photovoltaischen Einheiten – Solarzellen - verwendet. Die Verbesserungen basieren auf Nano- und Mikrostrukturen, die in, auf oder unter den Solarzellen installiert werden, um die Absorption innerhalb der Halbleiterschicht zu verbessern. Zusätzlich wird auch die räumliche Verteilung des absorbierten Lichts berücksichtigt, um nicht nur eine erfolgreiche Erzeugung von Ladungsträgern mittels Photonen, sondern auch eine erfolgreiche Extraktion der Ladungsträger zu ermöglichen. Viele dieser Designs werden dann experimentell realisiert, um ihre elektronische Leistung zu bewerten. Dafür werden kommerziell relevante, skalierbare Prozesse verwendet, um die Anwendungsrelevanz unserer Designs zu demonstrieren.

Wir befassen uns zuerst mit den drohenden Folgen des Anstiegs der Treibhausgaskonzentration in unserer Atmosphäre (Kapitel 1). Die Erderwärmung wird als ernsthafte Gefahr und größte Herausforderung des Jahrhunderts identifiziert. Dies ist eine wichtige Motivation für den Umstieg auf Energieerzeugung aus erneuerbaren Quellen. Es werden die physikalischen Grundprinzipien der photovoltaischen Energieumwandlung sowie das thermodynamische Limit als Effizienzgrenze diskutiert. Besonderes Augenmerk wird auf die Trends zur Steigerung der Zelleffizienz für verschiedene Halbleiter im Laufe der Jahre gelegt, wobei deren individuellen Vorteile für PV-Anwendungen vorgestellt werden.

Die erste Technologie, die wir betrachten, sind Dünnschicht-PbS-Quantum Dot (Quantenpunkt, QD) Solarzellen (Kapitel 2), für die wir ein optisch resonantes Bulk-Heterojunction Solarzellendesign vorstellen. Die Zelle besteht aus einem quadratischen Gitter von PbS-QD-Zylindern mit einer Höhe von 330 nm, einem Durchmesser von 320 nm

und einem Abstand von 500 nm, eingebettet in ZnO. Die QD-Zylinderabmessungen sind so gewählt, dass sie optische Resonanzen unterstützen und die Absorption pro Volumen-einheit im Vergleich zu einer planaren Referenzzelle um 20 % erhöhen. Elektronische Simulationen sagen eine Zunahme der Kurzschlussstromdichte ( $J_{sc}$ ) um  $3,2 \text{ mA/cm}^2$  und eine Effizienzsteigerung um 0,4 %-absolut voraus. Im Experiment verwenden wir zunächst substratkonforme Weichdrucklithographie (SCIL), um ZnO-Solgel mit einem Muster zu versehen. Die hergestellten Zellen bestätigen die simulierten optischen Trends, welche zu einer erhöhten externen Quanteneffizienz (EQE) führen, die eine  $J_{sc}$  Verstärkung von  $0,74 \text{ mA/cm}^2$  zur Folge hat. Abschließend betont dieses Kapitel, wie wichtig es ist, das Ladungsträgererzeugungsprofil als die Größe zu betrachten, die optisches und elektronisches Solarzellendesign vereint.

PbS-QD-Solarzellen haben eine verstellbare Bandlücke und können in Lösung verarbeitet werden, was sie zu interessanten Kandidaten für tintenstrahlgedruckte Solarzellen sowie potenzielle Lichtsammelzellen für den Innenbereich von Gebäuden macht. Fortschritte bei PbS-QD-Solarzellen haben oft auch positive Auswirkungen auf das Design von Leuchtdioden (LEDs), die auf diesem Halbleiter basieren.

Konzentrator-Photovoltaik (CPV) ist eine hocheffiziente Technologie, die auf der Konzentration von Sonnenlicht auf relativ kleine Solarzellen beruht. Das Erhöhen der Konzentration führt zu einem logarithmischen Anstieg der Leerlaufspannung ( $V_{oc}$ ), was effizientere Zellen ermöglicht. Darüber hinaus ermöglicht die Verwendung viel kleinerer Zellen (Faktor 100-1000) die Berücksichtigung teurer III-V-Technologien, wie z. B. Solarzellen auf GaAs-Basis. CPV erfordert jedoch eine große Frontmetallkontaktdichte, um die hohen Ströme zu sammeln, was wiederum erhebliche Reflexionsverluste verursacht. In Kapitel 3 demonstrieren wir unsichtbare Kontakte mittels optischer Brechung von V-förmigen Rillen, die in ein glasartiges Polymer gedruckt sind. Wir demonstrieren eine hohe optische Transparenz (95,2 %) und bringen die Schicht auf einer Si-Solarzelle auf. Bei einer Frontmetallbedeckung von 25 % erhöht die optische Deckschicht die  $J_{sc}$  von  $29,95 \text{ mA/cm}^2$  auf  $39,12 \text{ mA/cm}^2$ . Am Ende wird ein Konzentratordesign vorgestellt, das einen effektiven Kontaktschatten von 1,8 % bei einer Konzentration von 1000 Sonnen ermöglicht, für das wir gemäß des thermodynamischen Limits einen Effizienzgewinn von 4,8 %-absolut vorhersagen.

Konzentrator-Solarzellen sind die effizienteste PV-Technologie die es je gab, mit einer zurzeit maximalen Energieumwandlungseffizienz von 47,1 %. Darüber hinaus eignen sie sich gut für die Kombination mit solarthermischen Konzentratoranlagen in Erdregionen mit hoher Sonneneinstrahlung, da diese Architekturen in der Lage sind intensives Sonnenlicht gleichzeitig in Strom und Wärme umzuwandeln.

Aufgrund niedriger Endverbraucherkosten und hoher Moduleffizienzen (über 20 %) ist Silizium (Si) PV derzeit die kommerziell interessanteste Technologie. Gleichzeitig werden Dünnschicht-PV-Anwendungen immer wichtiger. Die Reife der Si-Technologie würde sie zu einem interessanten Konkurrenten für diesen Markt machen, aber die Absorption in dünnen, kristallinen Si-Wafern wird durch schlechte Lichtabsorption nahe der Bandlücke (1000–1200 nm) gehemmt. Kapitel 4 stellt zwei optische Designs vor, die das Einkoppeln und das Speichern von Licht (Light Trapping) in Si-Zellen mit flachen Oberflächen verbessern können, um dieses Problem zu beheben. Zur Einkopplung demonstrieren wir ein quadratisches Gitter aus SiNx-Nanozyllindern (117 nm Höhe,

190 nm Durchmesser, 460 nm Abstand), das als Breitbandantireflexionsbeschichtung fungiert. Das Design ergibt derzeit eine gemessene  $J_{sc}$  von  $36,9 \text{ mA/cm}^2$ , mit dem Potenzial, bis zu  $39 \text{ mA/cm}^2$  auf einem  $100 \mu\text{m}$  Si-Wafer zu erreichen. Solche Designs können auch für dünnere Wafer verwendet werden, um hocheffiziente, flexible Solarzellen herzustellen. Des Weiteren demonstrieren wir eine hyperuniforme Si-Nanostruktur auf der Oberfläche einer Si-Solarzelle, womit Licht in einer dünnen Si-Zelle effizient eingefangen werden kann, und untersuchen die Anforderungen an den elektronischen Passivierungsgrad für solche Architekturen.

Dünne, kristalline Si-Wafer können in fahrzeugintegrierter PV, gebäudeintegrierter PV und in tragbarer und faltbarer Elektronik genutzt werden und zudem ermöglicht die dünnere Halbleiterschicht eine signifikante Materialkostensenkung.

Ein vielversprechender Weg zur Verbesserung der Effizienz von PV auf Si-Basis ist das Hinzufügen eines zweiten Halbleiters auf der Oberseite, wodurch eine Tandemsolarzelle entsteht. Die Effizienzgrenze für eine solche Zelle beträgt  $45,1 \%$  für eine Solarzelle mit einer Perowskitschicht (Bandlücke von  $1,73 \text{ eV}$ ) oberhalb der Siliziumschicht, was deutlich höher ist als die Grenze für eine Si-Zelle ohne Perowskit ( $32 \%$ ). Wir passen (Kapitel 5) den Formalismus für das thermodynamische Limit an, um realistische Effizienzgrenzen für Tandemsolarzellen mit optisch modifizierten Grenzflächen zwischen Si- und Perowskit vorherzusagen. Wir optimieren die spektral selektive Lichtreflexion, damit die Energie der einfallenden Photonen effizienter geerntet werden kann. Die Berechnungen sagen voraus, dass eine spektral selektive, Lambertsche Lichteinfangschicht einen Effizienzgewinn von  $2,7 \%$  für eine  $500 \text{ nm}$  dicke Perowskitschicht mit einer Bandlücke nahe dem Optimum ( $1,77 \text{ eV}$ ) erzielen kann. Mit zunehmender Bandlücke wird dieser Effekt stärker und kann zu Effizienzgewinnen von bis zu  $6 \%$  führen.

Perowskit/Si-Tandemzellen haben gerade einen Laboreffizienz von  $31,3 \%$  erreicht und werden bereits kommerzialisiert. Die hohen Spannungen, die solche Tandemzellen ermöglichen, sind auch für Elektrolyseanwendungen, wie die Umwandlung von Solarenergie in Wasserstoff interessant, wobei der Strom und die Spannung der Solarzelle die Wasserspaltung ermöglichen.

Zinkphosphid ( $\text{Zn}_3\text{P}_2$ ) ist ein Halbleitermaterial mit hoher Absorption und Diffusionslänge, hat aber bis vor kurzem nur sehr begrenzte Aufmerksamkeit in der PV erhalten. Neue Fortschritte, die hochreine  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ -Kristalle und die Separation des Halbleiters vom Wachstumssubstrat ermöglichen, erlauben es nun, effizientere Zellarchitekturen anzufertigen. Wir schlagen (Kapitel 6) ein Dünnschicht- $\text{Zn}_3\text{P}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Solarzellendesign vor, das aus einem Zellstapel aus Au (Rückkontakt) –  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  (p-Typ-Halbleiter) –  $\text{TiO}_2$  (n-Typ-Halbleiter) – ITO (Frontkontakt) besteht. Das Design wird von elektronischen Driftdiffusionssimulationen hergeleitet und wir prognostizieren eine Effizienz von  $20 \%$  für  $2 \mu\text{m}$  dickes  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ . Eine verbesserte Lichteinkopplung kann die Effizienz noch weiter steigern.

$\text{Zn}_3\text{P}_2$  besteht aus Materialien, die in der Erdkruste reichlich vorhanden sind und daher, neben den sehr guten optoelektronischen Eigenschaften, das Potenzial haben, aufgrund niedriger Materialgewinnungskosten für die PV relevant zu werden.

Damit Lichtmanagementkonzepte im industriellen Maßstab interessant werden, ist es wichtig, dass geeignete Nanofabrikationsverfahren gefunden werden. Die substratkonforme Weichdrucklithographie (SCIL) ist ein solches Verfahren und wird in vielen Kapiteln

dieser Arbeit verwendet. In Kapitel 7 besprechen wir weitere Nanofabrikationsansätze für PV basierend auf SCIL. Aufbauend auf den Erfahrungen aus den vorangegangenen Kapiteln illustrieren wir drei mögliche Vorgehensweisen. Neben indirekten Ansätzen, die SCIL verwenden, um eine Ätzmaste für weitere Lithographieschritte zu fertigen, heben wir den direkten Weichdruck als einfachen, einstufigen Ansatz hervor, der mithilfe spezieller Solgels angewandt werden kann.

SCIL wurde bereits für einen kassettenbasierten Ansatz zur Waferstrukturierung kommerzialisiert, und auch rollenbasierte Weichdruckstrukturierung existiert kommerziell, was den Weg dieser neuartigen Erkenntnisse hin zur Anwendung erleichtert.

Zusammenfassend verbindet diese Arbeit die Optimierung von Lichtmanagement mit Ladungsträgermanagement. Wir betonen die Bedeutung der räumlichen Steuerung des Absorptionsprozesses für die Effizienz von Solarzellen. Des Weiteren untersuchen wir für ein breites Spektrum etablierter und neuartiger Photovoltaiktechnologien, wie absorptionserhöhende Nanostrukturen die elektronische Integrität von Solarzellen beeinflussen. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse können zu Solarzellen mit dünneren Halbleiterschichten und höheren Effizienzen führen und sie ermöglichen die Verwendung neuartiger Halbleitermaterialien und Zelldesigns.