



# Inhaltsverzeichnis

<b>0. Einleitung</b>	<b>1</b>
0.1. Aufgabenstellung .....	1
0.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	1
0.3. Planung und Ablauf des Vorhabens.....	2
0.4. Wissenschaftlich-technischer Stand, an den angeknüpft wurde .....	2
0.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	4
<b>1. Der Projektpartner IBM</b>	<b>5</b>
1.1. Projektleitung .....	5
1.2. Ab initio Rechnungen Absorber/Grenzflächen.....	7
1.2.1. Atomistische Struktur des Absorbers .....	7
1.2.2. Natrium- und Kalium- Defekte in $\text{CuInSe}_2$ und $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ .....	14
1.3. Monolithische Verschaltung .....	19
<b>2. Der Projektpartner MPIfCS Dresden</b>	<b>22</b>
2.1. Der Rückkontakt und die Rolle des Natriums - Adsorption und Kinetik an der Oberfläche .....	22
2.1.1. Adsorption von Selen Atomen an der (110)-Oberfläche .....	22
2.1.2. Kinetik an der Oberfläche.....	24
2.2. Konstruktion von Modellen der $\text{Mo}/\text{MoSe}_2$ -Grenzfläche und Untersuchung ihrer elektronischen Struktur .....	28
2.2.1. Bulk- und Oberflächen von $\text{MoSe}_2$ .....	28
2.2.2. $\text{Mo}/\text{MoSe}_2$ -Grenzfläche .....	30
2.3. Mechanismen des $\text{Cu}/\text{Cd}$ -Austauschs im Bereich der CIGS/ $\text{CdS}$ Grenzfläche und Einfluss der $\text{Cu}$ -Stöchiometrie auf die CIGS/ $\text{CdS}$ Grenzfläche .....	34
2.3.1. Verunreinigungen in $\text{CdS}$ .....	34
2.3.2. $\text{Zn}$ und $\text{Cd}$ substitutionelle Defekte in $\text{CuInSe}_2$ und $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ .....	37
2.3.3. $\text{Cd}$ Diffusion in $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ .....	40
2.3.4. $\text{CdS}/\text{CIS}$ -Grenzfläche.....	44
<b>3. Der Projektpartner HZB</b>	<b>45</b>
3.1. Teil 1: Bauelemente und deren Charakterisierung .....	45
3.1.1. Herstellung von Modellsystemen (AP3.1).....	45
3.1.2. Herstellung von Absorberschichten mit modifizierten Rückkontakten (AP 3.1.1) .....	45
3.1.3. $\text{Na}$ -Nachbehandlung (Postdeposition Treatment).....	47
3.1.4. Herstellung unterschiedlicher Kontaktgitter auf Solarzellen (AP3.1.3).....	49
3.1.5. Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Absorbereigenschaften (AP 3.2).....	51
3.1.6. Optimierung des $\text{CdS}$ Puffers.....	54

3.1.7.	Charakterisierung von koverdampften Hochleistungssolarzellen (AP 3.3).....	56
3.1.8.	Zusammenfassung Teil 1 .....	65
3.2.	Teil 2: Oberflächen- und Grenzflächencharakterisierung.....	67
3.2.1.	Photoelektronenspektroskopie als oberflächensensitive Untersuchungsmethode und die CISSY-Anlage.....	67
3.2.2.	Untersuchungen der CIGSe-Absorberoberflächen/ Vordere Grenzfläche (AP3.3.1).....	68
3.2.3.	XPS am Synchrotron an in-situ transferierten CIGSe Proben.....	80
3.2.4.	Charakterisierung der hinteren Grenzfläche (Absorber/Rückkontakt) (AP 3.3.2).....	87
3.3.	Zusammenfassung Teil 2.....	94
<b>4.</b>	<b>Der Projektpartner FSU Jena</b>	<b>95</b>
4.1.	Einbau von Gallium im sequentiellen Verfahren.....	95
4.2.	Strukturparameter und elektrooptische Eigenschaften .....	98
4.3.	Erhöhung der Prozesstemperatur .....	101
4.4.	Modellierung des Einflusses von Inhomogenitäten auf elektrische Eigenschaften .....	104
4.5.	Reduktion der Absorberschichtdicke .....	107
4.6.	Laborzellen-Wirkungsgrad in der sequenziellen Route .....	111
<b>5.</b>	<b>Der Projektpartner SCHOTT</b>	<b>114</b>
5.1.	Prozessangepasste Na-Mobilität und Langzeitstabilität (AP 5.1.1,5.1.2,5.1.3).....	115
5.2.	Homogenität der Na-Abgabe über der Substratfläche.....	123
5.3.	Substrat/Funktionsschicht (AP 5.2).....	127
<b>6.</b>	<b>Der Projektpartner Robert Bosch GmbH</b>	<b>134</b>
6.1.	Präparation (AP 6.1) .....	134
6.1.1.	Präparation von Zellen auf 100x100mm (AP 6.1.1).....	134
6.2.	Analytik (AP 6.2).....	136
<b>7.</b>	<b>Der Projektpartner Bosch Solar CISTech GmbH</b>	<b>147</b>
7.1.	Präparation von hocheffizienten Zellen (AP 6.1.1) .....	149
7.2.	Präparation von Zellen auf 30cm x 30cm (AP 6.1.2) .....	174
7.3.	Minimodule 30cm x 30cm (AP 6.1.3) .....	175
7.4.	Analytik (AP 6.2.1/2) .....	178
<b>8.</b>	<b>Der Projektpartner Manz CIGS Technology GmbH</b>	<b>186</b>
8.1.	Steigerung der Prozesstemperatur zur Optimierung der Absorberqualität (AP 8.1) .....	186

8.1.1. Substratgläser .....	186
8.1.2. Probenaustausch und Harmonisierung der Prozesse.....	186
8.1.3. Steigerung der Prozesstemperatur.....	190
8.1.4. Kombinierte Optimierung von Substratglas und Abscheidetemperatur .....	193
8.2. Reduktion der CIGS-Schichtdicke (AP 8.2).....	195
8.2.1. Kleinzellen .....	195
8.2.2. Gallium-Profil .....	198
8.3. Analytik, Kooperation und Probenaustausch (AP 8.3).....	199
<b>9. Vorhabenrelevante FuE-Ergebnisse von dritter Seite</b>	<b>200</b>
<b>10. Beitrag zu den förderpolitischen Zielen der Bundesregierung</b>	<b>202</b>
<b>11. Veröffentlichungen und Schutzrechte</b>	<b>203</b>
<b>12. Acknowledgement</b>	<b>209</b>

## **0. Einleitung**

### **0.1. Aufgabenstellung**

Im Labormaßstab wurden in den letzten Jahren große Fortschritte beim Wirkungsgrad von CIGS-Dünnschichtsolarzellen erreicht. In der industriellen Serienproduktion fehlen jedoch entsprechend robuste und kostengünstige Prozesse, die dies umsetzen. Die Modulwirkungsgrade in der Serienproduktion hinken hinter den Effizienzen von publizierten Labor-Rekordzellen her.

Obwohl im Verständnis der Chalkopyrit-Solarzelle laufend Fortschritte gemacht werden, gibt es wichtige Problemkreise, zu denen keine konsistenten Modelle vorliegen:

- Ursache der elektrostatischen Fluktuationen und Bandkantenfluktuationen im Absorber
- Grenzfläche zum Puffer
- Grenzfläche zum Rückkontakt

Leider sind es genau diese Themen, die dazu führen, dass prinzipielle Freiheitsgrade in der Auslegung des Modules und der Prozesse bisher nicht genutzt werden konnten. Die Fluktuationen auf kleiner Längenskala begrenzen den Wirkungsgrad und ihre Vermeidung durch empirisch gefundene Rezepturen schränken das Prozessfenster ein. Die Grenzflächenprobleme verhindern die Verwendung dünnerer Absorber (Reduktion Materialkosten, Verkürzung Taktzeit), die Verschiebung der Bandlücke von 1.1 eV in das theoretische Optimum bei 1.3 eV (bessere Ausnutzung des Sonnenspektrums, höhere Leerlaufspannung, kleinerer Temperaturkoeffizient, geringere ohmsche Verluste) und die Verwendung von Pufferschichten mit höherer Transparenz.

Mit der Aufhebung dieser Defizite kann die Prozessführung vereinfacht und, bei gleichzeitig höherem Wirkungsgrad, stringent in Richtung auf einfache, schnelle und robuste Prozesse mit hoher Ausbeute ausgerichtet werden. Angestrebt werden in diesem Projekt höchste Wirkungsgrade bis zu 18 % mit industriellen Prozessen und auf industrierelevanten Formfaktoren (30 x 30 cm<sup>2</sup>).

### **0.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Die Werkzeuge zur jetzt anstehenden erfolgreichen Lösung der genannten Einschränkungen wurden im vorhergehenden comCIGS-Projekt erstmals entwickelt.

- Numerische Methoden, die dynamisch über relevante Längenskalen Defektphasen, lokale Entmischungen, Phasenübergänge und Interdiffusion berechnen können
- Modifizierte Substratgläser für höhere Prozesstemperaturen
- Präparationsprozesse, die im Standardaufbau der Zelle deutlich über 19 % Wirkungsgrad erreichen

Es hat in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, die Lücke zwischen den Wirkungsgraden von Solarzellen aus regulärer Industrie-Produktion und solchen aus Laborversuchen

zu schließen. Deutlich steigenden Wirkungsgraden von Laborzellen stehen nur mäßig wachsende Wirkungsgrade von Solarzellen aus industrieller Großproduktion gegenüber. Deswegen soll im comCIGS-II-Projekt ein neuer Ansatz zur Überwindung dieser Lücke gewählt werden: Coopetition – Kooperation in Konkurrenzsituationen – was so viel bedeutet wie *Wettbewerb und Zusammenarbeit*. Zwei Firmen mit unterschiedlichen Methodologien der CIGS-Herstellung – sequentielle Prozessierung im Hause Bosch CISTech und Koverdampfung im Hause Manz – entwickeln unter Verwendung eines Spezialsubstrates der Firma Schott robuste Industrieprozesse mit hohen Wirkungsgraden.

Es besteht die Überzeugung, dass diese Wettbewerbssituation eine gute Voraussetzung für eine innovative Herangehensweise darstellt, die Wirkungsgrade von industriell gefertigten Solarzellen signifikant zu erhöhen. Die Bereitschaft der konkurrierenden Industriepartner Bosch Solar CISTech GmbH und Manz CIGS Technology GmbH im Projekt zusammenzuarbeiten dokumentiert, welch hohes Potential sie der coopetiven Entwicklung von sequenziellen Prozessen und Koverdampfungsprozessen in Kombination mit theoretischer Simulation beimessen. Die Projektpartner haben ein einzigartiges Konsortium aus Industrie, industrie-naher Forschung und universitärer Materialforschung zur Umsetzung dieser Erkenntnisse gebildet.

### **0.3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Basierend auf den materialwissenschaftlichen Erkenntnissen zu kritischen Parametern (Defektsituation an Grenzflächen und Inhomogenitäten) sollen neue Temperatur- und Druckprofile definiert werden. Diese werden in den Laboren der universitären Partner vorentwickelt beziehungsweise erprobt und in einem zweiten Schritt bei den Industriepartnern auf produktionsrelevanten Formfaktoren (30 x 30 cm<sup>2</sup>) umgesetzt, um höchste Effizienzen zu erreichen.

Ein Schlüssel zu schnellen und kostengünstigen Prozessen ist die Reduzierung von Schichtdicken, insbesondere die Reduzierung der CIGS-Absorberschichtdicke. Die Dickenreduktion führt neben den positiven Effekten Materialersparnis und verkürzten Prozessdurchlaufzeiten auch zu einem größeren Einfluss von Grenz- und Kontaktflächen, was im Allgemeinen negative Auswirkungen auf die Zellperformance mit sich bringt. Diese sollen durch atomistische numerische Modelle der Heterogrenzflächen untersucht werden. Insbesondere sollen die Einflüsse von Defektzuständen und Inhomogenitäten durch die Simulation verstanden und daraus Optimierungsszenarien abgeleitet werden. Deren Relevanz wird zunächst auf Laborzellen am HZB und an der FSU Jena verifiziert. Die Ergebnisse sollen dann in einem zweiten Schritt auf den Pilot- und Fertigungsanlagen bei den Industriepartnern implementiert werden.

### **0.4. Wissenschaftlich-technischer Stand, an den angeknüpft wurde**

Die wesentlichen Herstellprozesse eines CIGS-Moduls sind das Aufbringen des Front- und Rückkontakts (ZnO, Molybdän), das Aufbringen der Absorberschicht aus Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, die Abscheidung der Pufferschicht sowie die selektive Strukturierung der jeweiligen Schichten für die monolithische Serienverschaltung. Der Aufbau ist in Abbildung 1 dargestellt.

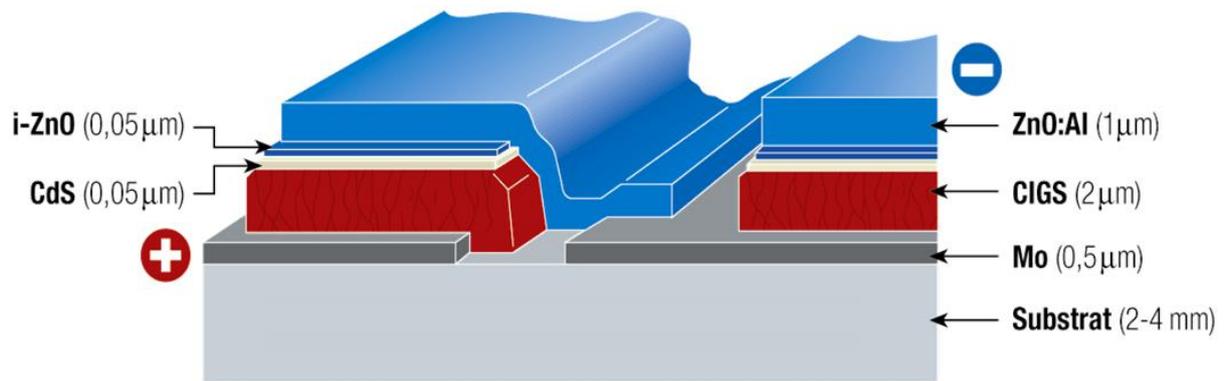


Abbildung 1: Schichtstapel einer CIGS-Zelle und elektrische Verschaltung im Modul

Front- und Rückkontakte des CIGS-Dünnschichtsolarmoduls werden mittels Sputtertechnik (PVD-Verfahren) erzeugt. Die Sputtertechnik ist seit geraumer Zeit ein etabliertes Verfahren und kommt mittlerweile auch auf großen Substratflächen vielfach zum Einsatz (Wärmeschutzglas, Flachbildschirme, etc.).

Bei der Herstellung des  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbers (CIGS) werden zwei verschiedene Verfahren im Konsortium eingesetzt.

- Der Koverdampfungsprozess. Bei ihm werden die vier Elemente Kupfer, Indium, Gallium und Selen nahezu zeitgleich in einem Verdampfungsprozess aufgebracht und kristallisieren bei hoher Temperatur zum Halbleiter  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . Die Partner HZB (AP 3) und Manz (AP 8) arbeiten mit diesem Verfahren.
- Der sequentielle Prozess. Bei ihm werden die Elemente Kupfer, Indium und Gallium nacheinander aufgesputtert und in einem anschließenden Temperaturschritt mit den Chalkogenen Schwefel und Selen zum Halbleiter  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  umgesetzt. Die Partner Uni Jena (AP 4) und Bosch (AP 6) arbeiten nach diesem Verfahren.

Der Koverdampfungsprozess sowie der Diffusionsschritt im sequentiellen Prozess erfolgen bei relativ hohen Temperaturen ( $> 500\text{ °C}$ ) und unter spezifischer Chalkogen-Atmosphäre.

## 0.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit im Projekt ist in Abbildung 2 dargestellt.

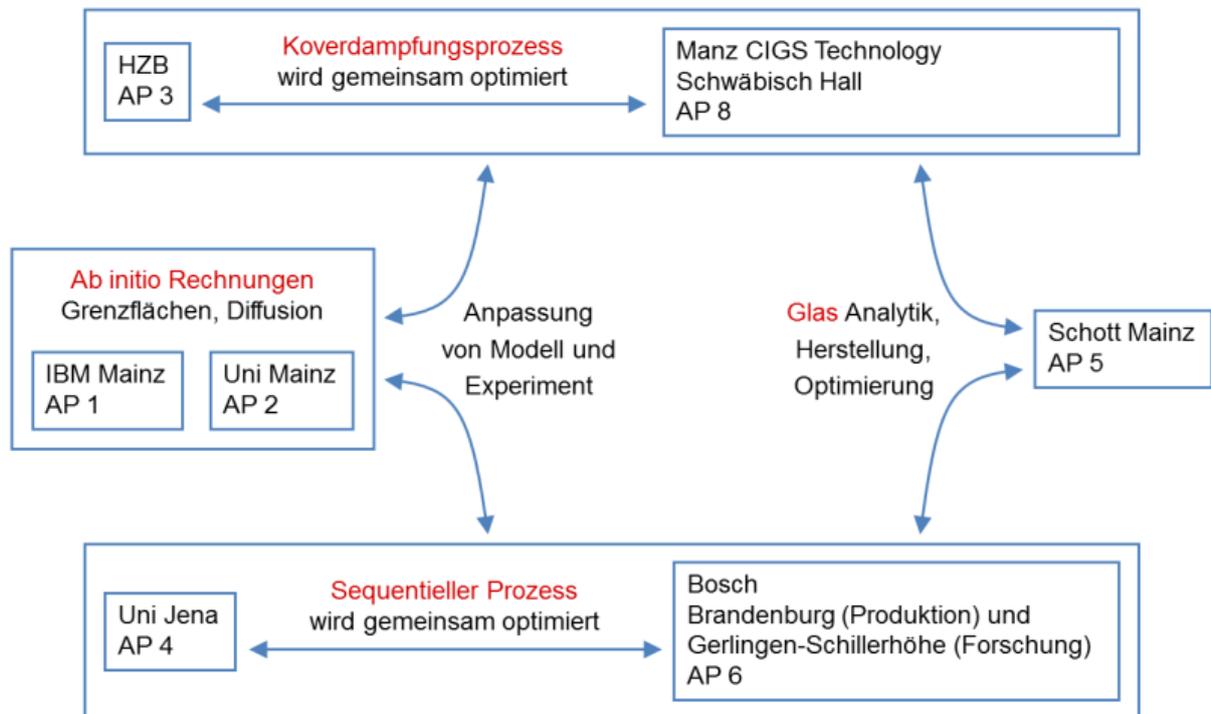


Abbildung 2: Kooperation im Konsortium

# 1. Der Projektpartner IBM

## 1.1. Projektleitung

Am 11.10.2012 fand in Mainz ein Kick-off Meeting zu comCIGS II statt, bei dem die Projektpläne der Verbundprojektpartner vorgestellt wurden und Break-Out Sessions zur Diskussion von Schnittstellen und Zusammenarbeit der Projektpartner durchgeführt wurden. Des Weiteren wurden Details zum Kooperationsvertrag besprochen.

Ein Kooperationsvertrag mit allen beteiligten Partnern wurde verhandelt, erstellt und von allen Projektpartnern am 23.1. 2013 unterzeichnet.

Durch den Umzug der Arbeitsgruppe Felser von der Universität Mainz zum Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe Dresden wurde ein Addendum zum Kooperationsvertrag am 24.2.2014 notwendig, der den Wechsel des Kooperationspartners und den Übergang der Pflichten zum Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe zum Gegenstand hatte.

Am 5.3.13 fand ein Projekttreffen an der FSU Jena statt. Prof. Dr. H.W. Schock gab einen Überblick über die Entwicklung des CIGS Materialsystems. Dimitrios Harriskos vom ZSW Bayern trug zum Thema „Chemical aspects of the p-n heterojunction of CIGS based solar cells“ vor. David Mitzi, Oki Gunawan und T. Gokmen vom IBM Watson Research Laboratory in Yorktown (USA) trugen vor zum Thema: “CZTSSe: Device Physics & Characterization Progress & Current Status”, sowie “Limitations of CZTSSe Materials, Dielectric Constants and Defects”. Aus dem Vergleich der beiden Materialsysteme CIGS und CZTSSe erhofft man sich, wichtige Hinweise zur Optimierung beider Materialien zu gewinnen.

Am 22.5.2013 fand ein Treffen mit David Mitzi, Oki Gunawan, T. Gokmen und Markus Schmidt in Yorktown (NY, USA) statt, um Potentiale beim Vergleich von CIGS und CZTSSe insbesondere durch numerische Simulationen zu erörtern, wobei eine Zusammenarbeit verabredet wurde.

Am 7. Juni 2013 fand an der Universität Mainz ein Workshop zum Thema „ Ab-initio Methoden zur Untersuchung von Ordnungszuständen und Diffusion an Grenzflächen in CIGS-Solarzellen“ mit der Universität Mainz und IBM statt.

Am 10./11. Oktober 2013 fand am HZB in Berlin Wannsee ein Statusmeeting statt. Am 10.10 fand ein Workshop mit Mitarbeitern des HZB statt. Reiner Klenk vom HZB stellte im Überblick den derzeitigen Stand des modellhaften Verständnisses der Puffer-Absorber Grenzfläche dar. Guido Roma, Universität Mainz, erörterte numerische Simulationen von Diffusionsprozessen. Christian Pettenkofer vom HZB erörterte den Status des Verständnisses der Formierung von Heteroübergängen in CIS. Wolfram Calvet (HZB) berichtete über XPS/IPS Messungen an der Absorberoberfläche sowie der Erzeugung von Schichtdickengradienten in einer Probe zur Stöchiometrievariation und zur Untersuchung des Rückkontakts. Iver Lauer mann (HZB) stellte die Möglichkeiten der XPS Photoemissionsspektroskopie insbesondere zur Untersuchung von Grenzflächen vor. Janos Kiss (MPIfCS) und Markus Schmidt (IBM) stellten im Überblick Simulationsmethoden für die Untersuchung von CIS Oberflächen vor. Stephan Brunken (HZB) berichtete über Ergebnisse zur Na-Nachbehandlung (PDT) an CIGSe-Proben. Udo Reislöhner (Universität Jena) stellte

Ergebnisse zur Erzeugung eines Ga-Gradienten bei der sequenziellen Abscheidung sowie der Charakterisierung von CIGS Lamellen vor. Claudia Schnohr (Universität Jena) gab einen Überblick über Röntgenabsorbtiionsspektroskopie am CIGS – System.

Im Berichtszeitraum wurden neuere experimentelle Ergebnisse bekannt, nach denen eine Nachbehandlung des Absorbers mit Kaliumsalzen eine deutliche Wirkungsgradsteigerung ermöglicht (A. Chirila et.al., Nat. Mater. 12, 1107 (2013)).

Am 10.4.2014 fand ein Projekttreffen beim Projektpartner Bosch – Corporate Research and Advance Engineering statt an dem als Vertreter des Projektträgers Jülich Herr Dr. Georg Altenhöfer-Pflaum teilnahm. In einem Break-Out wurde besprochen, inwiefern die neueren Ergebnisse zur Kalium-Nachbehandlung für die Industriepartner von Interesse sind. Es wurde angeregt, die theoretischen Untersuchungen eventuell auch auf die Verbindungen  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ , sowie CZTSSe auszuweiten.

Am 1. Oktober fand ein Meeting in Mainz statt, um weitere Absprachen für die Endphase des Projektes zu treffen, sowie eine Verlängerung des laufenden Projektes als auch einen Neuantrag zu erörtern.

Am 6./7.11.2014 fand ein Projekttreffen am Max-Planck-Institut CPfS in Dresden statt. Hierbei wurde die Frage weiter besprochen, ob ein Nachfolgeprojektantrag gestellt werden sollte. Prof. Dr. Stuart Parkin und Prof. Dr. H.W. Schock gaben im Rahmen des Wissenschaftlichen Kolloquiums einen Gastvortrag.

Am 5.1.2015 wurde ein Verlängerungsantrag um weitere 7 Monate für das comCIGS II Projekt beim PTJ eingereicht und bewilligt.

Am 18./19. Mai 2015 fand in Schwäbisch Hall bei Manz CIGS Technology ein Projekttreffen statt, um den Status und die Meilensteinerfüllung zu erörtern. Alle Projektpartner haben ein Folgeprojekt befürwortet und eine Projektskizze wurde beim Projektträger eingereicht. Die Konzeption des Folgeprojektes erfolgt auf der Basis von Erfordernissen der Industrie-Projektpartner und wird von den akademischen Partnern unterstützt. In Vorbereitungsmeetings wurde der neue Projektpartner ZSW bereits miteinbezogen. Bezüglich des AP 2.1.2 wurde ein Änderungsantrag beim Projektträger eingereicht, der durch die Fokussierung auf die Untersuchung der Na, K Dotierung des Absorbers und der Grenzflächen notwendig wurde. Dazu wurde ein neuer Arbeitspunkt 2.2.3 verabredet.

Am 23./24. November 2015 fand in Brandenburg beim Projektpartner Bosch Cistech ein Projektmeeting statt, an dem ein Vertreter des ZSW Bayern teilnahm. Alle Projektteilnehmer waren anwesend und berichteten zum Status der Teilprojekte.

Im Berichtszeitraum fanden monatlich Telefonkonferenzen mit den Projektpartnern statt, wobei der Projektfortschritt diskutiert wurde sowie technische und organisatorische Details erörtert wurden sowie Protokolle angefertigt wurden, die an die Projektpartner verteilt wurden.

## 1.2. Ab initio Rechnungen Absorber/Grenzflächen

Ziel des Teilvorhabens war die Verbesserung der atomistischen Beschreibung des Absorbers bezüglich seiner Ordnungsstruktur und des Einflusses von Defekten und Verunreinigungen auf die elektronischen Eigenschaften des Absorbers und an den Grenzflächen zum Puffer. Zwischen der Universität Mainz, dem Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe und IBM besteht eine langjährige intensive Zusammenarbeit im Bereich der rechnerunterstützten Materialwissenschaften, die im Verlauf des Projektes zur Planung und Durchführung der theoretischen Arbeitspakete genutzt wurde. Die Arbeitspakete bearbeiten kinetische, elektronische und strukturelle Aspekte, die aufeinander aufbauen, und sowohl in der Zusammenarbeit mit der Untersuchung von Modellsystemen und deren Charakterisierung (HZB, Uni Jena, Robert Bosch CR, Schott) und für die beiden betrachteten Industrieprozesse der Koverdampfung (Manz CIGS Technology) und der sequenziellen Prozessierung (Bosch Solar CISTech) interpretiert werden.

### 1.2.1. Atomistische Struktur des Absorbers

Die Mischbarkeit von Indium und Gallium in  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  ermöglicht eine Variation der Bandlücke zwischen den Endzuständen zwischen 1,0 eV und 1,8 eV mit dem Mischungsverhältnis  $x$ . Dies ist von Bedeutung für die optimale Anpassung der Bandlücke an das Spektrum der Sonnenstrahlung, die Anpassung an unterschiedliche Materialien am Vorder- und Rückkontakt und für das Design von Tandem- bzw. Multijunction-Solarzellen. Dabei hat die Gallium-Verteilung im Absorber einen großen Einfluss auf die Zellperformanz. Hocheffizienz- CIGS Solarzellen zeigen einen maximalen Wirkungsgrad bei Mischungsverhältnissen von ca.  $x=0.3$ . In letzter Zeit konnte man den Wirkungsgrad durch eine Gallium-Gradientenstruktur in der Absorberkomposition weiter verbessern, wobei maximale Effizienzen durch einen erhöhten Gallium-Gehalt am Vorder- und am Rückkontakt erzielt werden.

Vorrangegangene Untersuchungen im Vorgängerprojekt sagten allerdings voraus, dass Indium und Gallium sich entmischen, wenn auch bei relativ geringen Übergangstemperaturen, unter der Annahme, dass kinetische Effekte die Entmischung verhindern. Die konventionelle Mischungstheorie geht von einer zufällig verteilten Anordnung auf den idealen Gitterplätzen aus. Experimentelle Untersuchungen zeigen jedoch eine bimodale Bindungslängenverteilung von Indium-Selen und Gallium-Selen die nahelegt, dass Relaxationseffekte und Nahordnung auftreten. Dadurch stellt sich die Frage, ob auch langreichweitige Ordnungsphänomene auftreten können.

Die Methode eines mit DFT Berechnungen geordneter Strukturen mit relativ kleinen Superzellen parametrisierten Ising-Funktional zur Beschreibung der Ordnungsstrukturen wurde in der Vergangenheit bereits erfolgreich angewandt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass ein solches Funktional zur vollständigen Beschreibung der Wechselwirkungen in Verbindungshalbleitern nicht ausreicht, da langreichweitige Wechselwirkungen unberücksichtigt bleiben, die sich insbesondere durch die unterschiedlichen Atomgrößen von Indium und Gallium ergeben und in Abhängigkeit vom GGI-Verhältnis zu Verspannungen im Kristallaufbau, aber auch zu signifikanten strukturellen Relaxationen führen. Diese spielen vor allem dann eine Rolle, wenn periodische Superstrukturen beschrieben werden sollen.

Eine vollständige theoretische energetische Beschreibung erfordert die Berücksichtigung der Volumendeformation, der chemischen Energie, der zellinternen sowie der zellexternen Relaxation. Diese Beiträge berücksichtigt eine ab-initio Clusterentwicklung mit gemischter Basis (Mixed Basis Cluster Expansion MBCE) als Energiefunktional. Die MBCE ist eine Beschreibung für relaxierte kohärente Zustände.

Einen Ausdruck für die Energie der Verspannungen findet man, in dem man die epitaktischen Energien als Grenzfall einer Superstruktur mit unendlich langer Periode in einer gewählten Raumrichtung berechnet und die Strukturen epitaktisch relaxieren lässt. Das Energiefunktional zur Beschreibung der direkten DFT berechneten Energien enthält dann einen konzentrationsabhängigen, von der Raumrichtung abhängigen, im reziproken Raum formulierten Term und wird gemeinsam mit dem Ising-Term an die direkten DFT Energien angepasst. Die Abhängigkeit der Energien von der Raumrichtung stellt eine Singularität dar, die mit einem Ising-Term allein nicht abgebildet werden. Mit Hilfe eines solchen effizienten Energiefunktionals ist es dann möglich, die atomare Verteilung der Konstituenten in größeren Superzellen bei einer Temperatur T mittels Monte-Carlo Methoden zu simulieren.

Die Energie langreichweitiger elastischer Wechselwirkungen zur korrekten Beschreibung der Energetik von geordneten, kohärenten Strukturen erfordert daher die Berücksichtigung des „Constituent Strain“ in der Clusterentwicklung, welcher im Projektverlauf erstmalig für eine tetragonale Kristallstruktur von CIGS abgeleitet werden konnte und in einer „mixed-basis“ - Clusterentwicklung integriert wurde. Die MBCE mit „Constituent Strain“ in der Clusterentwicklung ist eine Beschreibung für Mischungs- und Ordnungsphänomene unter kohärenten Bedingungen.

### **Ableitung des Constituent Strain für die MBCE**

Durch die sogen. „Constituent-Strain-Energie“ wird die langreichweitige elastische Wechselwirkung erfasst und die kurzreichweitige Wechselwirkung durch eine Clusterentwicklung mit einer Basis im Realraum. Die „Constituent-Strain-Energie“ ist dagegen mit einer Basis im Fourierraum entwickelt. Durch die Kombination beider Entwicklungen entsteht eine Clusterentwicklung mit gemischter Basis - mixed basis cluster expansion (MBCE). (siehe D.B. Laks et.al., Phys.Rev. B 46, 12587 (1992)).

Die „Constituent-Strain“-Energie für eine Struktur wird bestimmt durch

$$\Delta E_{CS}(\sigma) = \sum_{\mathbf{k}} J_{CS}(\hat{\mathbf{k}}, x) |S(\mathbf{k}, \sigma)|^2$$

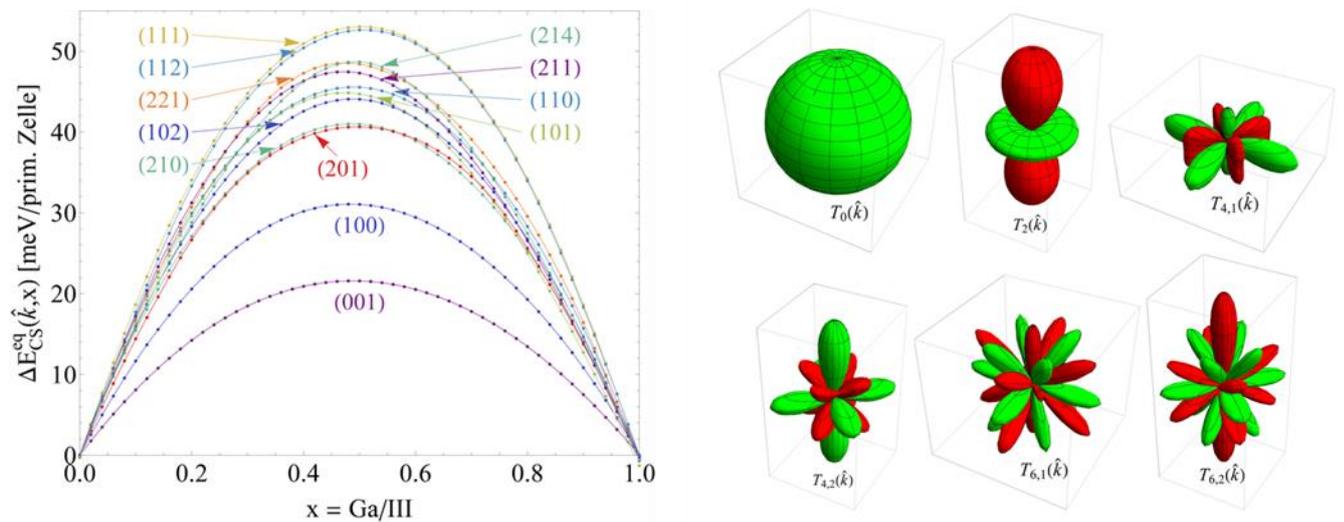
Um die Koeffizienten  $J_{CS}(\hat{\mathbf{k}}, x)$  der CS Energie in jeder beliebigen Richtung beschreiben zu können, müssen die Koeffizienten  $c_{lm}$  in der Gleichung  $J_{CS}(\hat{\mathbf{k}}, x) = \sum_{l,m} c_{l,m} T_{l,m}(\hat{\mathbf{k}})$  gefittet werden. Für kubische Symmetrien werden hierzu kubische harmonische Funktionen verwendet. Ein entsprechendes Polynom für tetragonale Symmetrien war nicht bekannt und wurde unter Verwendung des Programmpaketes ATAT erstellt. Die harmonischen Funktionen  $T_{l,m}(\hat{\mathbf{k}})$  haben anstatt der kubischen Symmetrien tetragonale Symmetrien.

Für das tetragonale System Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> musste eine entsprechende Anpassroutine mit dem Programmpaket Mathematica erstellt werden.

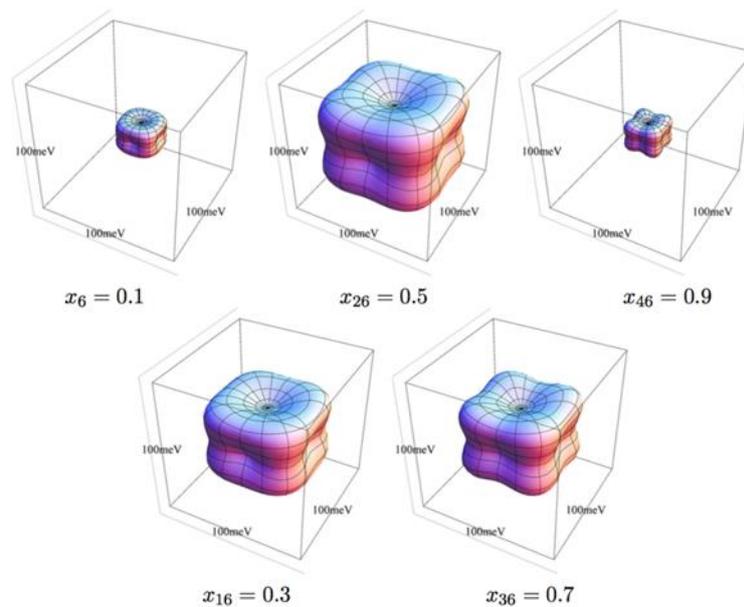
Die „Constituent-Strain“-Energie ist definiert als die Energie des phasenseparierten Zustandes auf dem selben kohärenten Gitterabstand in der Richtung  $\hat{k}$ :

$$\Delta E_{CS}^{eq} = \min_{a_{\perp}, c_{\perp}} [(1-x)\Delta E_{CIS}(\hat{k}, a_{\perp}, c_{\perp}) + x\Delta E_{CGS}(\hat{k}, a_{\perp}, c_{\perp})]$$

In der folgenden Abbildung sind die Inputdaten für  $\Delta E_{CS}^{eq}(\hat{k}, x) = J_{CS}(\hat{k}, x) \cdot 4x(1-x)$  in verschiedenen Richtungen zu sehen.



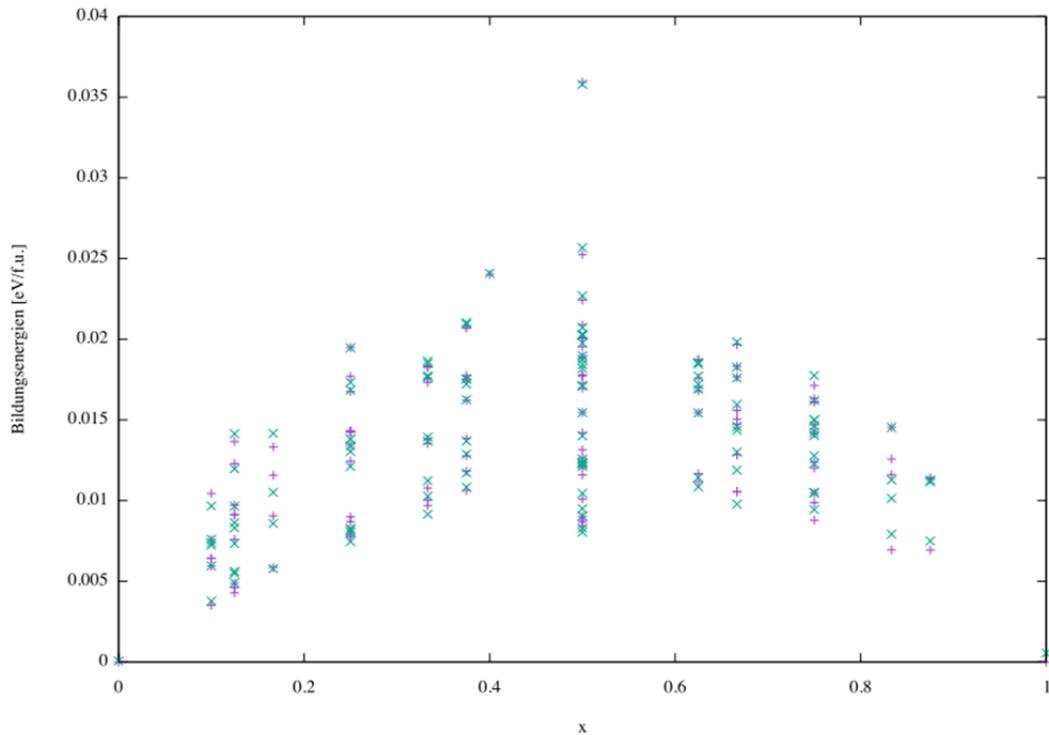
**Abb. 1:** a) Constituent-Strain-Energien für verschiedene Richtungen b) Tetragonale harmonische Funktionen



**Abb. 2:**  $\Delta E_{CS}^{eq}(x_m, \hat{k})$  in [meV/prim.Zelle] für verschiedene Konzentrationen von Gallium  $x_m$

## DFT Berechnungen

Die Datenbank geordneter Strukturen wurde mit dem Programmpaket Quantum-Espresso unter Verwendung des GGAPBE Funktional berechnet. Quantum-Espresso verwendet ein Basisset aus ebenen Wellen und Pseudopotentialen. Die PW cutoff-Energie wurde auf 40 Ry festgelegt. Die Brillouin-Zone wurde mit einem Monkhorst-Pack-Gitter mit konstanter Dichte gesamlet. Als Referenz dient eine Dichte von 4x4x4 k-Punkten für die erste Brillouin-Zone einer primitiven Zelle. Die Pseudopotentiale von Indium, Gallium, Kupfer und Selen sind Ultrasoft-Pseudopotentiale. Mit Methoden der Molekulardynamik kann die Simulationszelle relaxiert werden.



**Abb. 3:** Energien und Fit der mittels ATAT und Quantum Espresso DFT-berechneten Datenbank von geordneten Strukturen.

## Clusterentwicklung und Fit der Strukturen

Die Clusterentwicklung der Energien erfolgt mit dem Constituent Strain als Referenzenergie,

$$E_{ref}(\sigma) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{E_{CS}^{eq}(x, \widehat{\mathbf{k}})}{4x(1-x)} |S(\mathbf{k}, \sigma)|^2 F(\mathbf{k})$$

mit einem  $k$  abhängigen Dämpfungsfaktor  $F(\mathbf{k})$ , der hier  $F=1$  gesetzt ist.

Der Constituent Strain hängt vom Unterschied in den kovalenten Radien der Konstituenten und der Orientierung ab. Die Referenzenergie strebt gegen Null, wenn dieser Unterschied klein ist oder wenn die Konzentration  $x$  sehr gering ist bzw. dem Limit einer verdünnten Lösung entspricht (siehe Abb.1).

Die Berechnung der Energien für den Konfigurationsraum erfolgt iterativ: Zuerst werden anhand einer kleinen Zahl bekannter Strukturen Energien berechnet und eine Clusterentwicklung gefittet. Mit der Clusterentwicklung werden neue Strukturen vorhergesagt und deren Energien berechnet. Die Strukturen sind Superzellen aus Vielfachen der primitiven Einheitszelle. Die neuen Energien werden der Strukturdatenbank hinzugefügt und eine neue Clusterentwicklung wird erstellt. Anhand eines Kreuzvalidierungsparameters wird die Güte der Clusterentwicklung beurteilt. Der Vorgang wird wiederholt bis eine vorgegebene Güte erreicht ist. Der Kreuzvalidierungsparameter hier war  $CV=1.7\text{meV}$ .

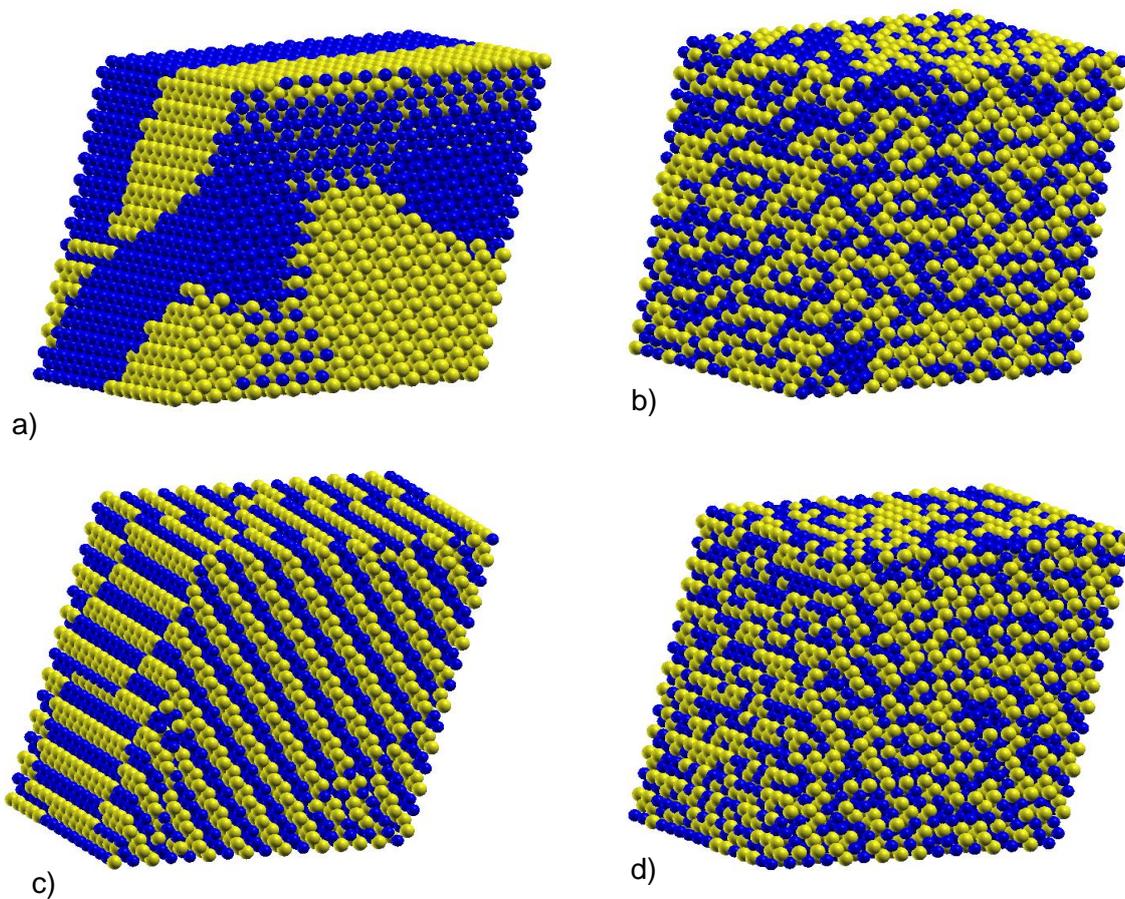
Zur Anpassung der Clusterentwicklung wurden verschiedene Fitverfahren getestet, wobei verschiedene Validierungsparameter zur Beurteilung der Güte der Anpassung als auch der Vorhersagefähigkeit unbekannter Strukturen verwendet wurden.

Ein genetischer Algorithmus zur Anpassung führt nach ca. 600 erzeugten Populationen zu einer optimierten Clusterentwicklung, die Cluster bis zur 7. Ordnung enthalten kann, unter Verwendung eines „leave-one-out“-Validierungsparameters. Eine Anpassung mit einem regularisierten Fit reduziert eine mögliche Überanpassung durch eine Regularisierung der Paarwechselwirkungen, kann jedoch wegen der großen Anzahl an Möglichkeiten die Mehrkörperwechselwirkungen schlechter auswählen. Erste Versuche mit einem Compressive-Sensing-Algorithmus konnten bis zum Projektende nicht abgeschlossen werden.

### **Monte-Carlo Simulation mit MBCE (Clusterentwicklung mit gemischter Basis)**

Die Monte-Carlo Simulationen wurden mit Hilfe des emc2 Programmes des ATAT Programmpaketes durchgeführt, unter Verwendung der erstellten Clusterentwicklung als schnellem Energiefunktional. Mittels einer Option kann die Constituent-Strain Energie in die Simulation miteinbezogen werden.

Die Monte-Carlo Simulation simuliert eine Superzelle mit ca. 7600 Atomen (15x15x16 Einheitszellen)



**Abb. 4:** Monte-Carlo Simulation ( $x=0.5$ ) einer Superzelle mit ca 7600 Atomen für a) 0K ohne Constituent Strain b) 800K ohne Constituent Strain c) für 0K mit Constituent Strain d) 800K mit Constituent Strain. In a) zeigt sich Phasenseparation, während sich in c) ein geordnetes Übergitter ausbildet. In b) findet man clustering, während sich in d) anticlustering zeigt. Gallium-Atome sind blau und Indium-Atome gelb. Kupfer und Selen Atome sind nicht dargestellt.

Mit dem Energiefunktional der MBCE unter Berücksichtigung des Constituent Strain als Referenzenergie beobachtet man beim Abkühlen aus der ungeordneten Phase einen Übergang zu einer geordneten Übergitterstruktur. Ohne diesen Term ist die Referenzenergie Null und die Clusterentwicklung sagt eine Phasenseparation voraus. Die Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die Energie des phasenseparierten Zustandes für die MBCE der Constituent-Strain Energie entspricht, und den phasenseparierten Zustand destabilisiert. Bei hohen Temperaturen stellt sich ein ungeordneter Zustand ein, wobei man ohne Constituent Strain Clustering beobachtet. Mit Constituent Strain findet man dagegen Anticlustering. Oberhalb des Ordnungs/Unordnungsübergangs ist Anticlustering eine Signatur für das Ordnungsverhalten unter dem Einfluss von Constituent Strain. Eine Destabilisierung des phasenseparierten Zustandes kann auch über weitere Mechanismen, wie durch die Anwesenheit von äußeren Constraints z.B. an Grenzflächen bzw. Oberflächenrekonstruktion erfolgen.

Ein phasenseparierter Zustand erzeugt starke Inhomogenitäten im Material, begleitet von starken Bandlückenfluktuationen, die die elektronischen Eigenschaften sowie die Transporteigenschaften im Material und am Heteroübergang stark negativ beeinflussen. Der hier aufgezeigte Mechanismus führt zu homogenen Übergittern als stabilem Zustand und kann eine Erklärung dafür sein, dass Phasenseparation nicht eintritt. Es bilden sich Verspannungs-minimierende Überstrukturen durch die Relaxation des Kristallgitters aus. Bei Mischungsverhältnissen mit geringen Indium- oder Gallium- Konzentrationen findet man kohärente Phasenseparation zwischen dem Reinzustand und einem geordneten Übergitter, wobei der Konzentrationsbereich, in dem man diese Verhalten beobachten kann, im Ga reichen Fall größer ist.

Die gefundenen Strukturen zeigen zwei Mechanismen im Ordnungsverhalten von CIGS auf, die durch die Clusterentwicklung mit und ohne Constituent Strain abgebildet werden und im Hinblick auf das Absorberwachstum diskutiert werden können. Der Constituent Strain führt unterhalb einer Übergangstemperatur zu kohärenten geordneten Strukturen. Wenn der Constituent Strain durch Defekte oder Dislokationen relaxieren kann, so kann der stabilste Zustand die Phasenseparation sein. Die Ausbildung geordneter atomarer Mikrostrukturen bzw. Segregationseffekte können durch kinetische Effekte wie geringe Diffusionsraten der Konstituenten gehemmt sein, die in einer statischen MC-Simulation nicht berücksichtigt sind.

Inwieweit Verunreinigungen und Defekte bzw. Cu-Leerstellen die Ordnungsstruktur beeinflussen ist besonders im Hinblick auf die Dotierung des Absorbers mit Cd, Na, K sowie Zn im Volumen bzw. an den Grenzflächen von Interesse. Die hier entwickelte Clusterentwicklung mit gemischter Basis für  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  ermöglicht die Untersuchung von ähnlichen tetrahedral koordinierten Verbindungshalbleitern.

### 1.2.2. Natrium- und Kalium- Defekte in $\text{CuInSe}_2$ und $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Anwesenheit von Natrium bei der Absorberdeposition eine effizienzsteigernde Wirkung hat. Demgegenüber stehen nur wenige theoretische Untersuchungen zur Auswirkung dieser Punktdefekte auf die Absorberqualität. Neuere experimentelle Resultate [Chirila et.al.: Nature Materials 12, 1107-1111 (2013)] zeigen darüberhinaus, dass neben Natrium auch Kalium die Absorbereigenschaften verbessern kann, insbesondere durch eine Nachbehandlung des Absorbers nach der Deposition. Eine interessante Frage ist daher, inwieweit Na und K in  $\text{CuInSe}_2$  als auch in  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  eingebaut werden und wie dies die elektronischen Eigenschaften beeinflusst.

Für die Simulation von Punktdefekten bzw. Dotierungen in Halbleitern verwendet man eine sich periodisch wiederholende Struktur aus einer Superzelle, bei der ein Defekt im Ladungszustand in einer endlichen Anzahl von Halbleiteratomen (hier Cu, In und Se) eingebettet ist.

Die Distanz zwischen den Punktdefekten entspricht der Dimension der Superzelle. Demnach muss die Dimension groß genug sein, damit die (unphysikalische) Wechselwirkung der Defekte untereinander zwischen verschiedenen Superzellen vernachlässigbar ist und die Position der Fermi-Energie (bezogen auf eine Referenzenergie ) exakt bemessen werden kann.

Die Bildungsenergie eines Defektes oder einer Dotierung  $\alpha$  im Ladungszustand  $q$  ist definiert als

$$E_f[\alpha^q] = E_{tot}[\alpha^0] - E_{tot}[pure] - \sum_i n_i \mu_i$$

$E_{tot}[\alpha^0]$  ist die Gesamtenergie der Superzelle mit einer Dotierung oder einem Defekt mit Ladezustand  $0$ .  $E_{tot}[pure]$  ist die Gesamtenergie der Superzelle ohne den entsprechenden Defekt.  $n_i$  repräsentiert die Anzahl der Atome des Types  $i$ , die hinzugefügt oder von der Superzelle entfernt wurden, wenn der Defekt oder die Verunreinigung gebildet wird und die  $\mu_i$  entsprechen dem chemischen Potential dieser Elemente. Wenn die Defekte ladungsneutral sind, so konvergieren die Rechnungen selbst für kleine Superzellen schnell und liefern verlässliche Bildungsenergien. Dass ist nicht der Fall für geladene Defekte. In diesem Fall müssen Korrekturterme in die Berechnung eingeführt werden, wie von Lany und Zunger vorgeschlagen (Lany2008; S.Lany, A.Zunger, Phys.Rev.B. 78 (2008) 235104).

Alle Berechnungen wurden mit dem Ebene-Wellen Code VASP ausgeführt, unter Benutzung der PAW Methode. Die Wellenfunktionen sind bis zu einer Grenzenergie von 300 eV berücksichtigt worden. Das Potential der Austausch-Korrelation wurde mit dem Hybridfunktional HSE06 behandelt. Der Parameter, welcher den Anteil des Hartree-Fock Austauschs in der HSE06- Berechnung bestimmt, wurde auf 0.30 gesetzt.

Die Berechnungen wurden jeweils mit Superzellen von 64 Atomen bzw. mit 56 Atomen mit tetragonaler Symmetrie durchgeführt.

Zur Berechnung der Gitterparameter haben wir das Volumen einer Superzelle bei konstantem Druck optimiert nach der Optimierung der atomaren Position im festen Volumen und die daraus gewonnenen Resultate für  $\text{CuInSe}_2$  sind  $a=11.747 \text{ \AA}$  (verglichen mit dem

experimentellen Ergebnis  $a=11.562 \text{ \AA}$ ) und  $\eta = c/a = 1,0049$  (verglichen mit dem experimentellen Ergebnis  $\eta = c/a = 1,0048$ ) und für  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  sind  $a=11.68 \text{ \AA}$  und  $\eta = c/a = 1,0049$ . Die Integration der Brillouin-Zone wurde mit Netzpunkten ausgeführt.

Das Einfügen von Na und K in CIS-Bulk führt zu substitutionellen und interstitiellen Punktdefekten. Die bevorzugte Reihenfolge/Rangfolge der Punktdefektarten kann anhand der Betrachtung der Bildungsenergien erfasst werden. Die Bildungsenergien der Punktdefekte werden in Tabelle 1 aufgeführt. Da der Absorber experimentell p-leitendens Verhalten zeigt, werden alle Defektbildungsenergien auf den Fall bezogen, wo  $\mu_e$  auf das Valenzbandmaximum VBM gesetzt ist. Abb.5 zeigt die Bildungsenergien in Abhängigkeit von  $\mu_e$ .

Von den möglichen Einsatzstellen Cu, In, und Se zeigt sich, dass die Cu-Stelle für Na und K die wahrscheinlichste ist. Für p-leitendes Material, wo das chemische Potential des Elektronenreservoirs auf dem Niveau des VBM liegt sind die geladenen Defekte  $\text{Na}_{\text{Cu}}^+$  und  $\text{K}_{\text{Cu}}^+$  leicht stabiler als die ladungsneutralen  $\text{Na}_{\text{Cu}}^0$  und  $\text{K}_{\text{Cu}}^0$ . Allerdings ist der Unterschied (ca. 0.08eV) vergleichbar mit der Magnitude des Korrekturterms von Bandanpassung und Ladungskorrektur. Für  $\text{Na}_{\text{Cu}}^0$  und  $\text{K}_{\text{Cu}}^0$  sind die Bildungsenergien -1.08 eV und -0.26 eV. Negative Bildungsenergien bedeuten, dass sich der Defekt bei niedrigen Konzentrationen spontan bilden kann. Die hohen Bildungsenergien von  $\text{Na}_{\text{In}}^0$  und  $\text{K}_{\text{In}}^0$  von 0.96 eV und 1.67 eV zeigen, dass die Bildung von Defekten an den Indiumpositionen unwahrscheinlich ist. Die Besetzung der Se-Position ist ebenfalls unwahrscheinlich, obwohl die Bildungsenergien von  $\text{Na}_{\text{Se}}^0$  (0.66 eV) und  $\text{K}_{\text{Se}}^0$  (0.55 eV) nicht so hoch sind wie die von Indium. Für Substitutionsdefekte auf Cu- und In- Positionen gibt es einen qualitativen Unterschied zwischen Na und K. Na-Defekte haben niedrigere Bildungsenergien als K-Defekte. Die niedrigeren Bildungsenergien (um etwa 0.7 eV gegenüber K) favorisieren Na-Defekte. Zum Vergleich sind die Bildungsenergien der Na- und K- Defekte an der Se-Position nahezu isoenergetisch.

Neben den Substitutionsdefekten wurden auch Zwischengitterdefekte untersucht, und zwar an zwei Positionen, 4-fach koordiniert mit Se-Anionen (ac-„anion-coordinated“) und 4-fach koordiniert zu Kationen (jeweils zwei Cu und zwei In-Atome) (cc-„cation-coordinated“). Die Berechnungen zeigen, dass sowohl für Na als auch für K die cc-Position gegenüber der ac-Position die bevorzugte ist. Die Bildungsenergien für  $\text{Na}_{\text{cc}}^+$  und  $\text{K}_{\text{cc}}^+$  sind -1.25 eV und -0.30 eV, gegenüber  $\text{Na}_{\text{ac}}^+$  und  $\text{K}_{\text{ac}}^+$  mit -1.17 eV und +0.48 eV.

Für Na zeigt sich, dass die cc-Zwischengitterposition gegenüber allen Substitutionsdefekten die wahrscheinlichere ist und für K ist die ac-Zwischengitterposition unwahrscheinlich. Demnach findet man auch für die Zwischengitterpositionen einen qualitativen Unterschied zwischen Na und K. Für Na ist der Unterschied zwischen den cc- und ac-Positionen mit 0.08 eV gering verglichen mit 0.78 eV für K. Falls Na und K in  $\text{CuInSe}_2$  Zwischengitterpositionen eingebaut werden, so kann Na sowohl die ac- als auch die cc-Position leicht einnehmen, während man K bevorzugt an den cc-Position finden wird.

Wenn man die Substitutionsdefekte mit den Zwischengitterdefekten vergleicht, so findet man, dass für Na die Zwischengitterposition thermodynamisch bevorzugt ist. Dies ist nicht der Fall für K.

Die Berechnungen zeigen für stark p-leitendes  $\text{CuInSe}_2$  (wo  $\mu_e = 0$  ist), dass Na im  $\text{CuInSe}_2$  –Absorber als Zwischengitterdefekt eingebaut wird. Oberhalb von  $\mu_e = 0.1$  eV wird dagegen der  $\text{Na}_{\text{Cu}}$  Substitutionsdefekt der stabilste Punktdefekt. Im Gegensatz zu Na nimmt K die Substitutionsdefektstelle für den gesamten Wertebereich von  $\mu_e$  ein, d.h. auch unter n-leitenden Bedingungen.

Für die Na und K Punktdefekte in  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  findet man ebenfalls, dass die Cu-Position die wahrscheinlichste für Substitutionsdefekte ist.  $\text{Na}_{\text{Cu}}$  und  $\text{K}_{\text{Cu}}$ , obwohl die Cu-Konzentration sehr gering ist.

In  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  ist ähnlich wie in  $\text{CuInSe}_2$  die Cu-Position der wahrscheinlichste für Substitution mit Na und K.  $\text{Na}_{\text{Cu}}$  und  $\text{K}_{\text{Cu}}$  bilden sich sogar noch wahrscheinlicher aus als in  $\text{CuInSe}_2$ , obwohl die Cu-Konzentration in  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  gegenüber  $\text{CuInSe}_2$  reduziert ist. Dies ist in Übereinstimmung mit dem experimentellen Resultat, dass eine KF-Nachbehandlung den Absorber weiter Cu-verarmt.

**Tab. 1:** Defekt-Bildungsenergien (in eV), berechnet mit dem HSE $\alpha$  Funktional für Na und K in  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  unter der Annahme von  $\mu_e = 0$ , d.i für ein p-Material. In  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  referenziert  $V_{\text{Cu}}$  die pristine Cu-Leerstelle.

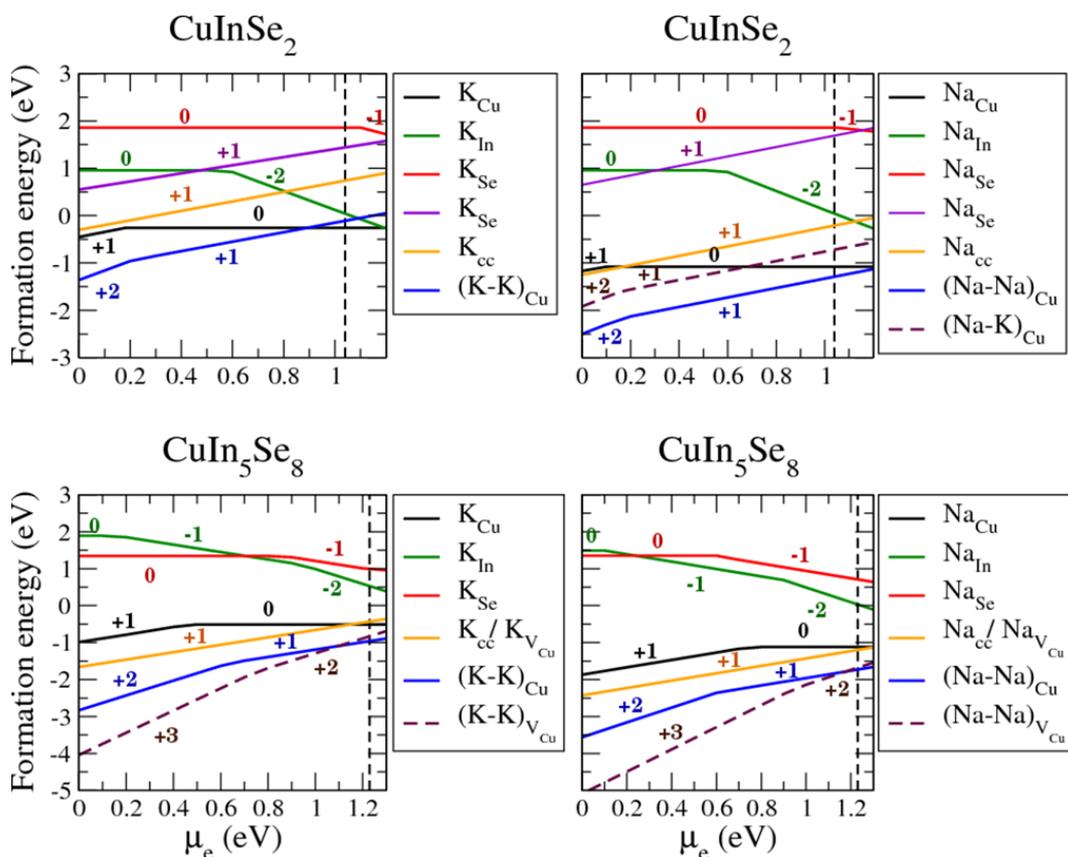
defect	$\text{CuInSe}_2$	$\text{CuIn}_5\text{Se}_8$
$\text{Na}_{\text{Cu}}^+$	-1.16	-1.90
$\text{K}_{\text{Cu}}^+$	-0.49	-1.02
$\text{Na}_{\text{In}}^0$	0.96	1.49
$\text{K}_{\text{In}}^0$	1.67	1.89
$\text{Na}_{\text{Se}}^+$	0.66	0.29
$\text{K}_{\text{Se}}^+$	0.55	0.40
$\text{Na}_{\text{ac}}^+$	-1.17	-1.34
$\text{K}_{\text{ac}}^+$	0.48	-0.10
$\text{Na}_{\text{cc}}^+$	-1.25	-2.42 <sup>a</sup>
$\text{K}_{\text{cc}}^+$	-0.30	-1.67 <sup>a</sup>
$\text{Na}_{V_{\text{Cu}}}^+$		-2.43
$\text{K}_{V_{\text{Cu}}}^+$		-1.66
$(\text{Na}-\text{Na})_{\text{Cu}}^+$	-2.29	-2.95
$(\text{Na}-\text{K})_{\text{Cu}}^+$	-1.71	-2.12
$(\text{K}-\text{K})_{\text{Cu}}^+$	-1.11	-2.17
$(\text{Na}-\text{Na})_{\text{Cu}}^{2+}$	-2.50	-3.56
$(\text{Na}-\text{K})_{\text{Cu}}^{2+}$	-1.93	-2.79
$(\text{K}-\text{K})_{\text{Cu}}^{2+}$	-1.36	-2.83
$(\text{Na}-\text{Na})_{V_{\text{Cu}}}^{2+}$		-4.09
$(\text{Na}-\text{K})_{V_{\text{Cu}}}^{2+}$		-3.29
$(\text{K}-\text{K})_{V_{\text{Cu}}}^{2+}$		-3.24
$(\text{Na}-\text{Na})_{V_{\text{Cu}}}^{3+}$		-5.09
$(\text{Na}-\text{K})_{V_{\text{Cu}}}^{3+}$		-3.99
$(\text{K}-\text{K})_{V_{\text{Cu}}}^{3+}$		-4.04

Unter stark p-leitenden Bedingungen ist die Ausbildung der ladungsneutralen Defekte  $\text{Na}_{\text{In}}^0$ ,  $\text{K}_{\text{In}}^0$ ,  $\text{Na}_{\text{Se}}^0$ , und  $\text{K}_{\text{Se}}^0$  unwahrscheinlich, ähnlich wie in  $\text{CuInSe}_2$ . Im Gegensatz zu  $\text{CuInSe}_2$  wo die ladungsneutralen Defekte  $\text{Na}_{\text{In}}^0$ ,  $\text{K}_{\text{In}}^0$ ,  $\text{Na}_{\text{Se}}^0$ , und  $\text{K}_{\text{Se}}^0$  über einen weiten Bereich von  $\mu_e$  stabil sind, findet man in  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  sogar im p-leitenden Fall die Defekte  $\text{Na}_{\text{In}}^{-1}$  und  $\text{K}_{\text{In}}^{-1}$  dominant für  $\mu_e > 0.1$  eV.

Wegen der beiden pristinen Cu-Leerstellen ist das Einsetzen von Na und K in Zwischengitterpositionen in  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  gegenüber  $\text{CuInSe}_2$  energetisch noch mehr begünstigt, was die Akkumulation von Zwischengitterdefekten in  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  erleichtert. Wenn man die Strukturoptimierung mit Na und K an cc Zwischengitterpositionen startet, so relaxieren Na und K spontan in die pristinen Cu-Leerstellen.

Wenn man die Energetik von Na und K vergleicht, so findet man, dass die stabilste Position für den Einschluss von Na und K die pristine Cu-Leerstelle ist. Die Situation ist ähnlich aber nicht gleich zum Fall des Einsetzens von Cd, denn obwohl Na und K die pristinen Cu Leerstellen bevorzugen, induzieren diese wegen der unterschiedlichen Valenzen eine langreichweitige Unordnung im Netzwerk der pristinen Leerstellen.

Im weiteren wurde gefunden, dass sich in  $\text{CuInSe}_2$  als auch in  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  Na-Na, Na-K und K-K Hanteln ausbilden können, die interessanterweise sehr niedrige Bildungsenergien haben, besonders in  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  an den pristinen Cu-Stellen.



**Abb. 5:** Berechnete Bildungsenergien verschiedener Na und K Defekte in  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  in Abhängigkeit vom chemischen Potential  $\mu_e$ .



Für  $\text{CuInSe}_2$  zeigen die Ladungübergangsberechnungen, dass weder Na noch K tiefe Defekte in der Bandlücke erzeugen.

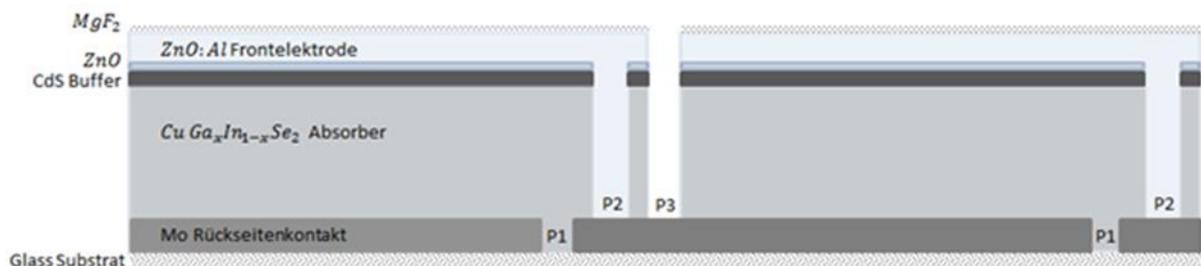
Dagegen findet man für  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , dass die Bildung von Na-Defekten, aber besonders von K-Defekten im Cu-Untergitter Defektlevel erzeugen, die als Rekombinationszentren wirken und einen negativen Einfluss auf die Zelleffizienz haben können.

Des Weiteren zeigen die Rechnungen, dass Se-Defekte zu tiefen Defekten in der Bandlücke führen. Allerdings ist die Bildungsenergie für diese Se-Defekte hoch, so dass sie nur in geringer Konzentration im Material zu finden sind.

Darüberhinaus wurde in Nudged-Elastic-Band Berechnungen gefunden, dass die Energiebarriere für Cu-Leerstellen als auch für Na im Zwischengitter niedrig sind, so dass diese leicht im Material migrieren können, selbst bei niedrigen Temperaturen. Noch niedriger ist die Energiebarriere für einen Austausch zwischen einer Leerstelle und einem  $\text{Na}_{\text{Cu}}$  Defekt. Das heißt, falls eine Cu-Leerstelle auf einen  $\text{Na}_{\text{Cu}}$  Defekt trifft, so wird diese wahrscheinlich wiederholt die Position mit  $\text{Na}_{\text{Cu}}$  tauschen.

### 1.3. Monolithische Verschaltung

Einer der Vorteile der Modulherstellung von CIGS-Solarzellen ist die Möglichkeit einer monolithischen Verschaltung. Dabei wird der vollflächige Film vorsegmentiert und im Verlauf der Prozessführung seriell verschaltet, so daß die geforderten Modulspannungen erzeugt werden können. Allerdings verliert man durch die monolithische Verschaltung einen Teil der Moduleffizienz. Die Segmentstreifenbreite und Schichtdicken der Einzelschichten müssen gemeinsam optimiert werden.



**Abb. 7:** Monolithische Verschaltung eines CIGS Moduls

Durch die Modulsegmentierung kann das Problem wegen der Symmetrie auf ein 2-dimensionales reduziert werden. Dazu wurde mit dem FEM Programm Freefem++ ein Code erstellt, mit dem es möglich ist, verteilte Widerstände im TCO zu simulieren. Durch die Modulsegmentierung durch P1, P2, P3 Segmentierung ergibt sich zum einen ein Totraum im Bereich der Durchkontaktierung von Vorderseiten- und Rückkontakt, der nicht zur

Ladungsträgergenerierung genutzt werden kann. Desweiteren entsteht durch die begrenzte Leitfähigkeit des TCO ein Spannungsabfall und Leistungsverlust. Einer Erhöhung der Leitfähigkeit des TCO durch eine höhere Schichtdicke steht die Zunahme der optischen Absorption entgegen.

Die Berechnung verteilter Widerstände erfordert die Lösung der Laplace-Poisson-Gleichung mit geeigneten Randbedingungen, die die Spannungs- und Stromverhältnisse an den Kontakten berücksichtigen. Die Wirkung des Absorbers aus CIGS, Pufferschicht und intrinsischem ZnO wird durch eine Neumann-Randbedingung am Gebiet berücksichtigt. Dadurch wird das zu lösende Gleichungssystem nichtlinear und muss bspw. durch eine Fixpunktiteration gelöst werden.

Man betrachtet eine Solarzelle der Fläche  $1 \text{ cm}^2$ . Die vorhandene Stromstärke lässt sich mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes

$$\vec{j} = -\sigma \nabla \phi$$

Berechnen, wobei  $\sigma$  die Leitfähigkeit des betrachteten Materials ist. Das elektrostatische Potential  $\phi$  ist eine Lösung der (Laplace) Gleichung,

$$\sigma_x \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \sigma_y \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0$$

Wobei man nun zwischen den Leitfähigkeiten in x- und y- Richtung unterscheidet. Die schwache Formulierung dieses Problems, skaliert für ein Rechteck der Größe  $[0,1] \times [0,s]$  ist dann gegeben durch die Gleichung

$$\int_0^s \int_0^1 \left( \sigma_x \Phi_x v_x + \sigma_y \frac{1}{s} \Phi_y \frac{1}{s} v_y \right) dx \cdot s \cdot dy = \int_0^1 \int_0^1 \left( s \cdot \sigma_x \Phi_x v_x + \frac{1}{s} \sigma_y \Phi_y v_y \right) dx dy$$

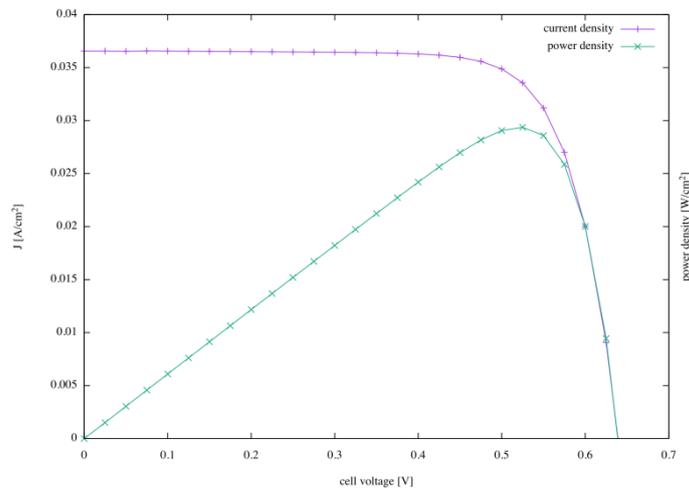
Für eine Gewichtsfunktion  $v_x$  und  $v_y$ . Für unsere Solarzelle betrachten wir ein ein-Dioden Modell mit der Gleichung

$$J(V_{al}) = J_0 \left( \exp \left[ \frac{q(u_a - \phi)}{kTn} \right] - 1 \right) + G_{sh}(u_a - \phi) - J_L$$

Wegen der Nichtlinearität muss eine iterative Lösung gefunden werden, welche für die finite Elemente Simulation mit FreeFEM++ in ihre bilinearen und linearen Teile zerlegt werden muss:

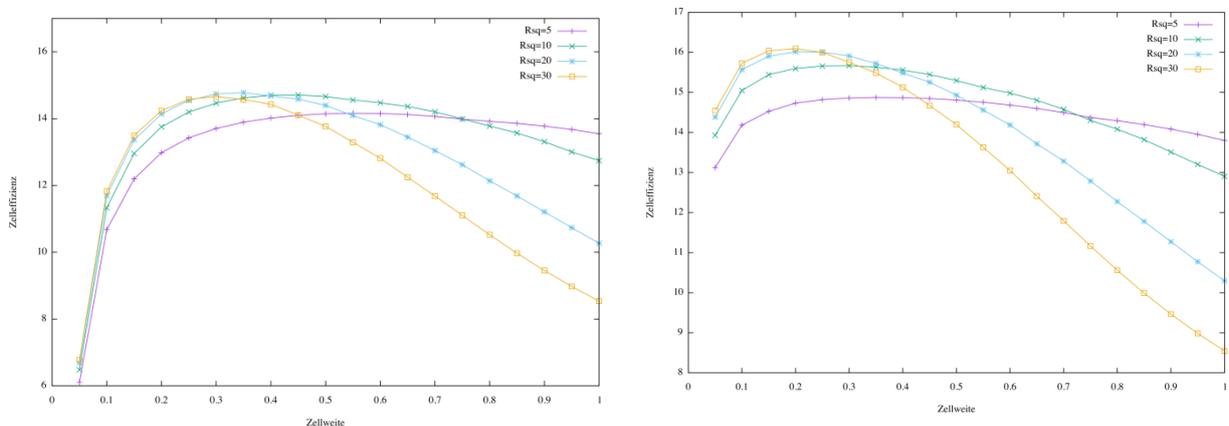
Um die Knotenzahl zu verringern, wurde das Simulationsgebiet und die zugrundeliegende partielle Differentialgleichung umskaliert. Für einen dünnen Film kann man die Schichtdicke als auch die Leitfähigkeit in y Richtung als auch die Leitfähigkeit in x-Richtung entsprechend umdefinieren. Die Lösung des skalierten Problems entspricht dann der ursprünglichen Lösung. Aus der Lösung an den Kontaktgrenzflächen mit den eingeführten Randbedingungen kann man dann den Gesamtstrom berechnen. Dabei wird ein experimentell ermittelter Zusammenhang zwischen dem Schichtwiderstand und der Transmission verwendet, um den durch Licht erzeugten Strom  $J_L$  anzupassen.

Eine Diodenkennlinie kann durch Vorgabe einer äußeren Spannung  $U_a$  [0..1V] und der Berechnung des Diodenstroms  $I$  zu jeder Spannung berechnet werden.



**Abb. 8:** Diodenkennlinie ( $G_{sh}=4.5 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}^2$ ,  $J_L=35 \text{ mA/cm}^2 \cdot (1-(0.303/R_{sq}))^{0.866}$ ,  $J_0=1.9 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ ,  $n=1,5$ ,  $R_{sq}=55 \text{ } \Omega/\text{sq}$ )

Für eine Modulweite von 60 cm und einer Totzone von 300  $\mu\text{m}$  bzw. 70  $\mu\text{m}$  kann man nun die Effizienz der monolithischen Verschaltung in Abhängigkeit von der Streifenbreite ermitteln. Für eine Totzone von 300  $\mu\text{m}$  findet man ein Maximum der Effizienz (14,6%) für eine Schichtdicke von 0,7  $\mu\text{m}$  und einem Filmwiderstand von  $R_{\square} = 20 \text{ } \Omega/\text{sq}$  (Abb.9 a) bei einer Streifenweite von 3,5 mm. Für einen transparenten Kontakt mit geringerer Leitfähigkeit muss eine kleinere Streifenweite gewählt werden. Für eine Totzone von 70  $\mu\text{m}$  findet man das Maximum der Effizienz (16,1%) bei einer Streifenweite von 2 mm.



**Abb. 9:** Effizienz in Abhängigkeit von der Zellweite für verschiedene Leitfähigkeiten des transparenten Kontaktes ( $d=0,7 \mu\text{m}$ ):  $R_{\square} = 5 \text{ } \Omega/\text{sq}$  (magenta),  $R_{\square} = 10 \text{ } \Omega/\text{sq}$  (grün),  $R_{\square} = 20 \text{ } \Omega/\text{sq}$  (blau),  $R_{\square} = 30 \text{ } \Omega/\text{sq}$  (gelb) . Ein Maximum der Effizienz findet man für eine Totzone von a) 300 $\mu\text{m}$  bei einer Zellweite von ca 3,5 mm und b) 70 $\mu\text{m}$  bei einer Zellweite von 1.5 mm .

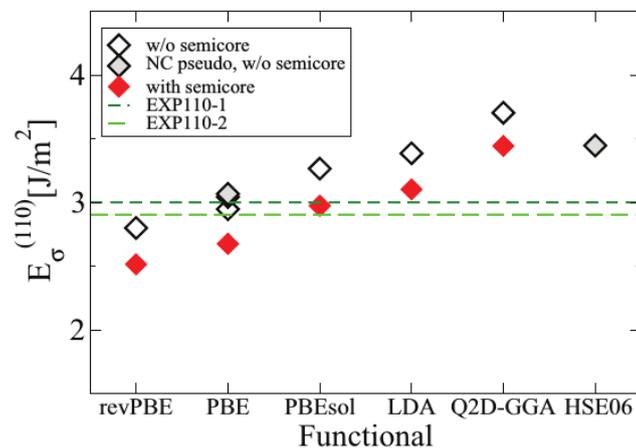
Zusammenfassend läßt sich sagen, dass eine Verbesserung der monolithischen Verschaltung bspw. durch Verringerung der Totzone und einer Optimierung des TCO Wirkungsgradsteigerungen >1% absolut ermöglicht.

## 2. Der Projektpartner MPIfCS Dresden

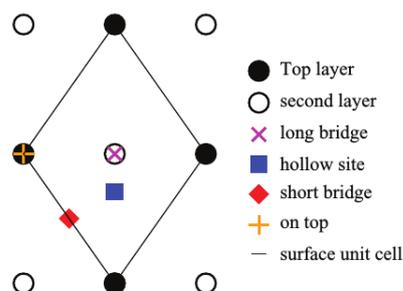
### 2.1. Der Rückkontakt und die Rolle des Natriums - Adsorption und Kinetik an der Oberfläche

#### 2.1.1. Adsorption von Selen Atomen an der (110)-Oberfläche

Im Rahmen der Untersuchung von der Adsorption von Selen Atomen an der (110)-Oberfläche des Molybdäns wurden verschiedene Näherungen des Austausch-Korrelations-Potentials verglichen, um eine Schätzung der Fehlergrenze zu stellen. In Bezug auf die Oberflächenenergie zeigen die Ergebnisse (**Abbildung 1**), dass das übliche PBE eine gute Näherung für Se:Mo(110) ist. Bezüglich Se auf Mo (110) wurden die Rechnungen für  $\theta=0.11$  und  $\theta=1.00$  Bedeckungen durchgeführt. Bei niedriger Bedeckung ist der Einfluss des xc-Funktionalen auf die stabilsten Adsorptionsstelle, d.h. die Stelle zwischen der Hohlstelle und Stelle der langen Brücke, schwach (**Abbildung 2**). Für die weniger stabile Adsorptionsstelle (on top) ist die Energiedifferenz zwischen Funktionalen etwas größer.

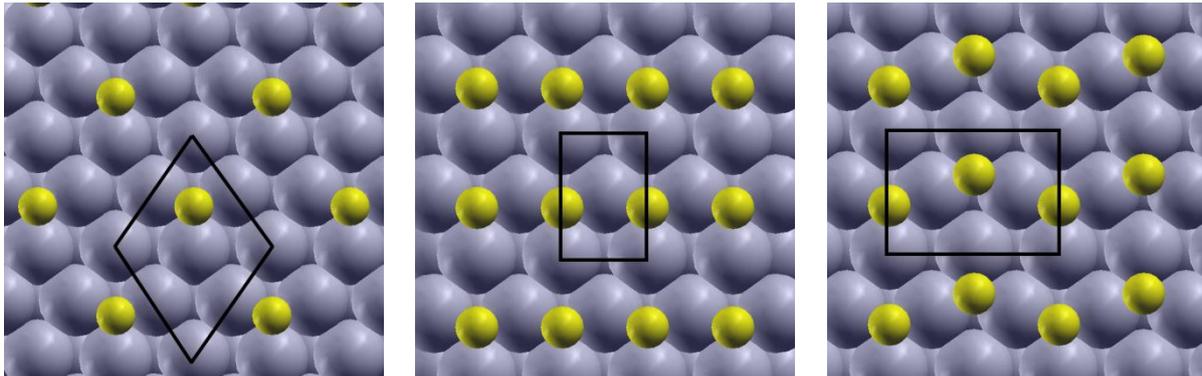


**Abbildung 1:** Oberflächenenergien von Molybdän (110)-Oberfläche berechnet von sechs verschiedenen Austausch-Korrelations-Funktionalen.



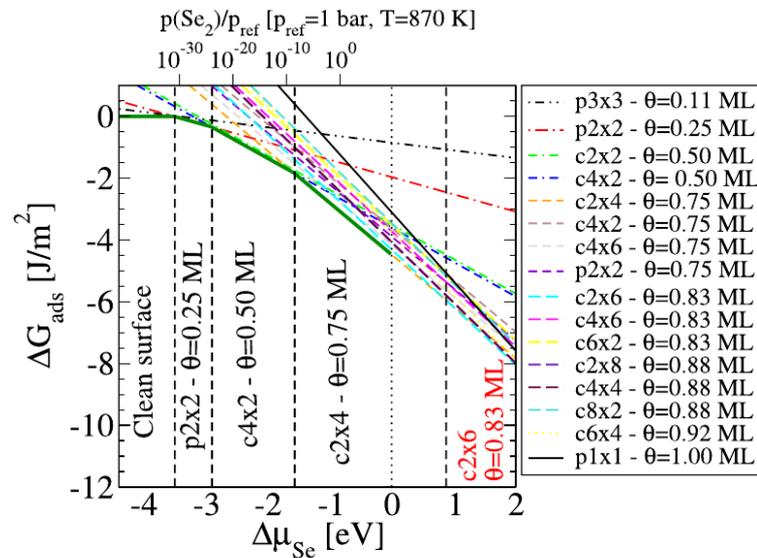
**Abbildung 2:** Die Einheitszelle der (110) Oberfläche des Molybdäns und die vier unterschiedlichen Adsorptionsstellen.

Im nächsten Schritt wurden Superzellen verwendet, um Zwischenbedeckungen der Oberfläche bei Selen darzustellen. Zur Berechnung der Adsorptionsenergie von Selen wurden drei bestimmte Muster verwendet, mit Bedeckungen von  $\theta=0.25$  bzw.  $\theta=0.5$ . Für eine Bedeckung von  $\theta=0.5$  findet man ein Muster mit Zickzack-Ketten aufgebaut aus Selen Atomen (siehe **Abbildung 3**), welches die niedrigste Energie besitzt. Eine solche Struktur wurde bereits für Schwefel Atome auf der gleichen Oberfläche bei STM-Experimenten beobachtet.

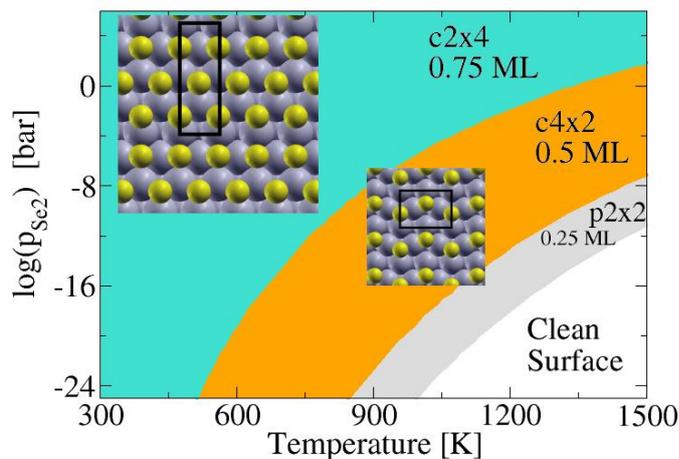


**Abbildung 3:** Adsorptionsmuster des Selen an der (110) Oberfläche des Molybdäns bei Bedeckungen von  $\theta=0.25$  (links) und  $\theta=0.50$  (mitte und rechts). Die schwarze Linie bebildert die Einheitszelle jedes Musters.

Im nächsten Schritt untersuchen wir die Stabilität der Oberflächen-Adlayers von Se auf Mo(110), um die Oberflächenmuster und ihren Stabilitätsbereich nach den Bedingungen der Temperatur und Se-Partialdrücken vorherzusagen. **Abbildung 4** zeigt die Ergebnisse in  $T = 870\text{K}$  vorausgesetzt, dass die Oberfläche im Gleichgewicht ist mit  $\text{Se}_2$ -Gas. Wir können vielfach Ergebnisse herleiten: Erstens ist die niedrigst berechnete Bedeckung,  $\theta = 0.11\text{ML}$ , thermodynamisch nicht erreichbar; Denn entweder die Adsorptionsenergie pro Oberflächeneinheit ist positiv oder größer als andere Konfigurationen. Im Gegenteil ist das  $\theta = 0.25\text{ML}$  Muster in  $T = 870\text{K}$  und in einem relativ kleinen Bereich von sehr niedrigen Se-Partialdrücken ( $10^{-26}$  bis zum  $10^{-29}$  bar) zu beobachten. Zweitens hat das  $c4 \times 2$  gezeigte Muster mit  $\theta = 0.5\text{ML}$  einen relativ großen Stabilitätsbereich. Dieses Muster wird von parallelen zickzack-Ketten der Se-Atome gebildet. Drittens erwarten wir ein stabiles  $c2 \times 4$  Muster mit  $\theta = 0.75\text{ML}$  Bedeckung. Viertens sind höhere Bedeckungen für dieses System experimentell nicht erreichbar. Denn sie sind im ganzen Bereich von negativen  $\Delta\mu_{\text{Se}}$ , im Vergleich zu den schon genannten Strukturen, höher in Energie. Die Szenario, die wir für eine fixierte Temperatur skizzierten, kann bei der Bestimmung von Phasengrenzen nach den Bedingungen der Temperatur und Partialdrücke weiter entwickelt werden; das ist der Stabilitätsbereich von Oberflächenadsorptionsmuster (**Abbildung 5**).



**Abbildung 4:** Gibbs'sche Freie Energie bei der Adsorption eines Selenatoms auf der Mo(110)-Oberfläche für verschiedene Adsorptionsmuster und Bedeckungen. Die Adsorptionsmuster sind mit Hilfe der Woods Notation gekennzeichnet. Die Einheit der Bedeckung  $\theta$  ist die Monolage (ML-monolayer).



**Abbildung 5:** Phasendiagramm der adsorbierten Se-Schicht als Funktion der Temperatur und des Selenpartialdruck. Die zwei stabilen Muster für die Bedeckungen  $\theta=0.75$  und  $\theta=0.5$  sind mit Selenatomen in gelb abgebildet. Dieses Phasendiagramm betrachtet eine Oberfläche, die im thermodynamischen Gleichgewicht mit einem  $\text{Se}_2$  Gas ist.

### 2.1.2. Kinetik an der Oberfläche

Den Rahmen bilden die Untersuchungen der thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften von adsorbierten Spezies auf der Oberfläche des Rückkontaktes und der mögliche Rolle von Na in bevorzugten spezifischen Strukturen während der Bildung der  $\text{MoSe}_2$ -Schicht. Es ist dabei wichtig zu wissen, wie unterschiedlich die vorhandenen Spezies sich aneinander binden können und wie diese Bindung die Kinetik der Spezies auf der

Oberfläche beeinflussen kann. In der Tat sind zusätzlich zu den Migrationsbarrieren die Bindungsenergien relevante Informationen für die Erstellung einer Kinetic Monte Carlo-Simulation, in der die Eigenschaften der Oberflächendiffusion und ihre Abhängigkeit von z.B. der Na-Konzentration bestimmt werden. Wir haben die Bindungsenergien der Na-O-, Se-O-, Na-Se- und Se-Se-Dimere mit Hilfe von 3x3-Oberflächen-Superzellen in DFT-Berechnungen mit PBE-Funktionalen bestimmt. Die Ergebnisse sind in der **Tabelle 1** aufgelistet.

**Tabelle 1:** Bindungsenergien (in eV) von Y-X-Dimere auf der Mo(110)-Oberfläche mit X,Y=Se, Na, O. Negative Energien indizieren Bindungszustände. Die Ergebnisse wurden mit PBE-Funktionalen ermittelt; 4s- und 4p-semicore-Zustände von Mo wurden der Valenz des genutzten Pseudopotentials hinzugefügt.

X\Y Dimer	Se	O	Na
Se	+0.30	+0.48	-0.15
O	+0.48	--	-0.72
Na	-0.15	-0.72	--

Unter Berücksichtigung, dass die Bildungsenthalpien von Na<sub>2</sub>O- und Na<sub>2</sub>Se-Verbindungen (3.6 und 4.3) sich nur um 20% unterscheiden, kann festgestellt werden, dass die Folgen durch die Oberflächenadsorption zum einen die Reduzierung der Bindungsenergie und zum anderen das fortdauernde Favorisieren der Na-O-Bindung bzgl. Na-Se sind. Solange O- und Se-Moleküle berücksichtigt werden, wird ihre Dissoziation von der Mo-Oberfläche thermodynamisch gefördert, als auch der Bruch der Bindungen in der polymerischen Verbindung SeO<sub>2</sub>.

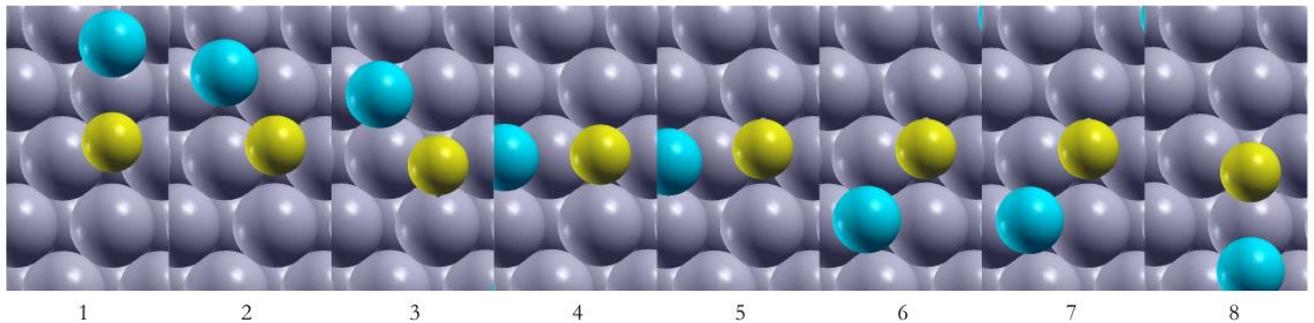
Mit der gleichen Größe der Superzelle wurden kinetische Mechanismen für Se, Na und O untersucht. Hierzu haben wir die NEB (Nudged-Elastic-Band) Methode angewandt, um Übergangspfade zu bestimmen. Die gefundenen Energieprofile zeigen, dass Natrium sich fast ohne Barriere auf der Mo(110)-Oberfläche bewegen kann. Für Na und Se sind die Adsorptionsenergien auf den LB- und H-Stellen (**Abbildung 2**) sehr ähnlich. Für Sauerstoff, das auf der H-Stelle sitzt, ist die LB-Stelle ein Sattelpunkt. Die Ergebnisse von NEB Rechnungen, sowie Energiedifferenzen zwischen Adsorptionsstellen, sind in **Tabelle 2** eingetragen. Wir bemerken, dass die Vorhersage von Nilekar, die nur auf der Adsorptionsenergie basiert, in diesem Fall lediglich qualitativ ist. Diese Werte sind sehr wichtig in Anbetracht einer kinetischen Simulation der Prozesse, die in Abhängigkeit der Temperatur und der Partialdrücke verschiedener Elemente auf der Oberfläche stattfinden können.

**Tabelle 2:** Energiebarriere (in eV) für ein Übergangspfad zwischen zwei Minima durch die SB-Adsorptionsstelle. Es wurden auch die Energiedifferenzen zwischen LB- und H- Stellen gezeigt. Die letzte Spalte gibt eine Vorhersage der Barriere, welche aus dem Wert der Adsorptionsenergie gezogen werden kann.

Adsorbat	NEB durch SB	$\Delta E_{LB-SB}$	$\Delta E_{LB-H}$	Vorhersage aus $E_{ads}$ [NILEKAR]
Natrium	0.07	0.05	0.02	0.15
Selen	0.51	0.60	0.07	0.35
Sauerstoff	0.56	0.41	-0.23	0.52

Die Kinetik von Se-, Na-, und O-Atomen an der Molybdän-(110)-Oberfläche wurde untersucht. Berechnet wurde die Migrationsbarrieren von Se, Na, K und O zu 0.51, 0.035, 0.013 und 0.60 eV. Die Barrieren von Na und K stellten sich als sehr klein heraus, worauf die Kriterien für das Ende einer NEB-Berechnungen, angepasst werden mussten, wenn die genannten Spezies involviert waren. Folglich wurde ein vergrößerter Rechenaufwand beobachtet, der auf eine erhöhte Zahl an Iterationen zum Erreichen der Konvergenz des Energiepfades zurückgeführt wurde. Weitere Informationen/Werte/Betrachtungen sind nötig um einen akzeptable Beschreibung der Kinetik im Regime niedriger Konzentrationen der Na- und K-Spezies zu erreichen: Darunter die Bindungsenergie zwischen den Spezies, sowie die ersten Schritte, die vollzogen werden, um die Spezies von den Positionen nächster-Nachbarn aus weiter voneinander zu entfernen. Aus diesem Grund untersuchten wir alle möglichen Pfade der Adsorbaten relativ zu einander, um diese ersten Schritte zu identifizieren. Die jeweiligen resultierenden Konfiguration sind in der **Abbildung 6** skizziert.

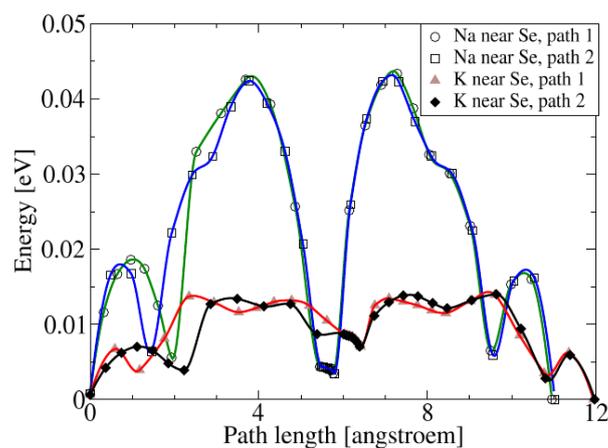
Zusammenfassend wurden 9 Sprünge für das Umkreisen zweier Spezies umeinander explizit berechnet, wobei die folgenden Paare betrachtet wurden: Na-Se, Se-Na, K-Se, Se-K, Na-O, O-Na, K-O, O-K. Im Falle von Paaren ohne Sauerstoff, konnte lediglich eine begrenzte Zahl von Sprüngen für das Kinetic Monte Carlo (KMC) Modell erhalten werden, wie von den berechneten Barrieren vorgeschlagen wurde. In **Abbildung 7** veranschaulicht die Sprünge am Beispiel der Abbildung jene Energiepfade, die die Migration von Na und K um ein Se atom herum beschreiben.



**Abbildung 6:** Acht berücksichtigte Konfigurationen zwischen einem paar von Adsorbaten (Na - hellblau, Se - gelb). Die Paneele 2, 3, 6, 7 repräsentieren die nächste-Nachbar Konfigurationen; Paneele 1, 4, 5, 8 skizzieren die jeweiligen übernächste-Nachbar Konfigurationen. Die folgenden Sprünge wurden berücksichtigt: 1-2, 1-3, 2-4, 3-4, 4-5, 5-6, 5-7, 6-7, 6-8. Die sich ähnelnden Anordnungen wie beispielsweise 2 und 3, or 4 and 5, beinhalten dennoch relative Unterschiede.

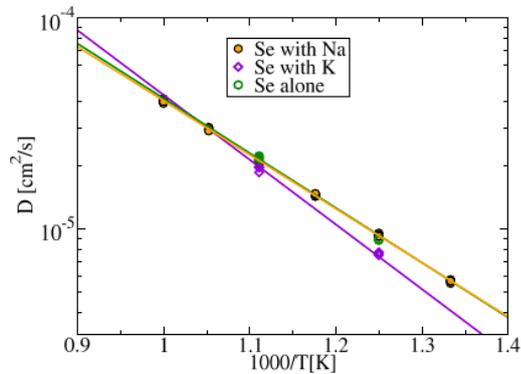
Die entsprechenden Bindungsenergien und Energie-/Migrationsbarrieren dienen als Vorgabe für KMC-Simulationen für Systeme im Regime von geringen Na-, K-Verunreinigungen, die im Bereich von niedrigen Se-Partialdrücken relevant sind. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Präsenz von Na keinen relevanten und K nur einen geringen Einfluß auf das Diffusionsverhalten von Se auf der Mo(110) birgt. **Abbildung 8** veranschaulicht dies an Hand der Diffusionskoeffizienten von Se im Falle von Na- und K-Präsenz, sowie ohne jene Spezies. Diese Koeffizienten sind das Ergebnis der Berechnung der mittleren-quadratischen Verschiebung an Hand von KMC-Simulationen auf Basis von „Ab-initio“-Daten.

Die Tatsache, dass O-Na-Verbindung relativ stark ist (0.72 eV) (**Tabelle 1**) und O-Migration auf der Oberfläche auch die höchste unter den betrachteten Spezies ist (0.56 eV) (**Tabelle 2**), könnte eventuell vorschlagen, dass der Sauerstoff nicht nur die Na-Diffusion auf der Oberfläche verlangsamt, sondern auch in Korngrenzen von Mo.



**Abbildung 7:** Energieprofile der Na- und K-Migration um ein Se-Adsorbat auf einer Mo(110)-Oberfläche.

Für jeden der Fälle sind zwei ähnliche Pfade, der Sequenz 1-2-4-5-6-8 and 1-3-4-5-7-8 der Konfigurationen entsprechend Abb.5, dargestellt



**Abbildung 8:** Arrhenius Graph den Oberflächendiffusionskoeffizient von Se im Regime des geringen Bedeckungsgrades veranschaulichend. Drei verschiedene Szenarien sind dargestellt: Diffusion von Se, sowie die Diffusion von Se in der Anwesenheit von Na und K Verunreinigungen.

## 2.2. Konstruktion von Modellen der Mo/MoSe<sub>2</sub>-Grenzfläche und Untersuchung ihrer elektronischen Struktur

### 2.2.1. Bulk- und Oberflächen von MoSe<sub>2</sub>

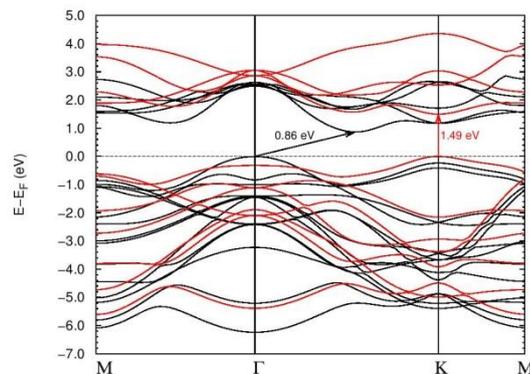
Die korrekte Beschreibung der vdW-Wechselwirkung mit den MoSe<sub>2</sub>-Schichten ist entscheidend, um ihre Gleichgewichtseigenschaften zu berechnen. Um die Zuverlässigkeit der verschiedenen Austauschkorrelationsfunktionale zu bewerten, haben wir eine Reihe von Berechnungen mit VASP und QE durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in **Tabelle 3** zusammengefasst.

Diese Daten zeigen, dass der Gitterparameter  $a$  von den meisten Funktionalen gut beschrieben wird (außer vdW-DF und vdW-DF2), obwohl der Gitterparameter  $c$  zum Teil stark überschätzt wird. Die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wird durch zwei relativ neue Funktionale, optB86b-vdW und optB88-vdW, erreicht. Aber die empirische DFT-D2 kann auch akzeptable Ergebnisse erbringen. Wir haben HSE06-Hybrid-Funktionalen auch untersucht, aber die Ergebnisse sind nicht befriedigend.

**Tabelle 3:** Ein Vergleich zwischen dem MoSe<sub>2</sub>-Gitterparameter und den Ergebnissen aus verschiedenen Austauschkorrelationsfunktionalen. Die Werte von  $\Delta a$  und  $\Delta c$  zeigen die Unterschiede zwischen den experimentellen und berechneten Werten in der Prozentualform.

	VASP		QE	
	$\Delta a$ (%)	$\Delta c$ (%)	$\Delta a$ (%)	$\Delta c$ (%)
optB86b-vdW <sup>25</sup>	0.24	0.67	0.31 (0.33)	1.40 (1.61)
optB88-vdW <sup>25</sup>	1.18	1.52	1.25	2.43
DFT-D2 <sup>26</sup>	0.64	1.98	0.83	1.09
optPBE-vdW <sup>27</sup>	1.42	3.88	-	-
PBEsol <sup>28</sup>	-	-	-0.55(-0.61)	2.30 (5.27)
vdW-DF2 <sup>29</sup>	4.57	7.54	4.79	5.29
HSE06 <sup>30</sup>	-0.24	7.57	-	-
PBE <sup>31</sup>	1.00	7.91	1.03	8.69
vdW-DF <sup>32-34</sup>	2.88	8.53	2.93 (2.91)	6.63 (8.62)

Eine Verringerung der Anzahl der Schichten bis hin zur Monoschicht ist mit einer Änderung der Bandstruktur verbunden. Durch die Reduzierung der Anzahl der Schichten zu einer einzigen Schicht bewegt sich das Minimum des Leitungsbandes zwischen  $\Gamma$  und K nach oben, während das Maximum des Valenzbandes bei  $\Gamma$  sich nach unten verschiebt, **Abbildung 9**. Im Gegensatz dazu bleibt die Größe der Bandlücke bei K für die Bulkphase und für die Monolage nahezu gleich. Deshalb ist die Monoschicht von MoSe<sub>2</sub>, im Gegensatz zur Bulkphase, ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 1.49 eV.



**Abbildung 9:** Elektronische Struktur der MoSe<sub>2</sub>-Bulkphase (schwarz) und der Monolage (rot), berechnet mittels optB86b-vdW. Die indirekte Bandlücke wurde mit dem schwarzen Pfeil angezeigt. Der rote Pfeil weist auf die direkte Bandlücke der Monoschicht hin.

Es wird angenommen, dass die MoSe<sub>2</sub>-Schicht zwischen dem Mo-Substrat und CIGS-Absorber einen ohmschen Kontakt mit guter Adhäsion bildet. Um einen ohmschen Kontakt zwischen dem p-Typ-CIGS-Absorber und dem Rückkontakt herzustellen, ist ein Metall mit einer größeren Austrittsarbeit als die des CIGS benötigt. Da Mo und die meisten Metalle eine Austrittsarbeit kleiner als die des CIGS haben, scheint die Bildung einer Schottky-Barriere unvermeidbar. In diesem Kontext müssen wir die Austrittsarbeit zwischen der Mo(110)-Oberfläche (4.78 eV) und den verschiedenen MoSe<sub>2</sub>-Oberflächen vergleichen, um die Funktion der MoSe<sub>2</sub>-Schicht zu verstehen. Die Austrittsarbeit von Mo(110) ist kleiner als die der MoSe<sub>2</sub>-Oberfläche (**Tabelle 4**). Daher ist die Mo/MoSe<sub>2</sub>-Grenzfläche auch eine Schottky-Barriere. Aber die Höhe der Grenzflächenbarriere variiert mit der Änderung der c-Achsenorientierung von MoSe<sub>2</sub> zu der Mo(110)-Oberfläche. Wenn die c-Achse auf die Mo-Oberfläche senkrecht ist, ist die Höhe der Grenzflächenbarriere größer als der Fall, bei dem die c-Achse parallel zur Mo-Oberfläche verläuft. Dies könnte die Effizienz der Solarzellen beeinflussen.

**Tabelle 4:** Berechnete Oberflächenenergie und Austrittsarbeit bei verschiedener Oberflächenorientierung von MoSe<sub>2</sub>.

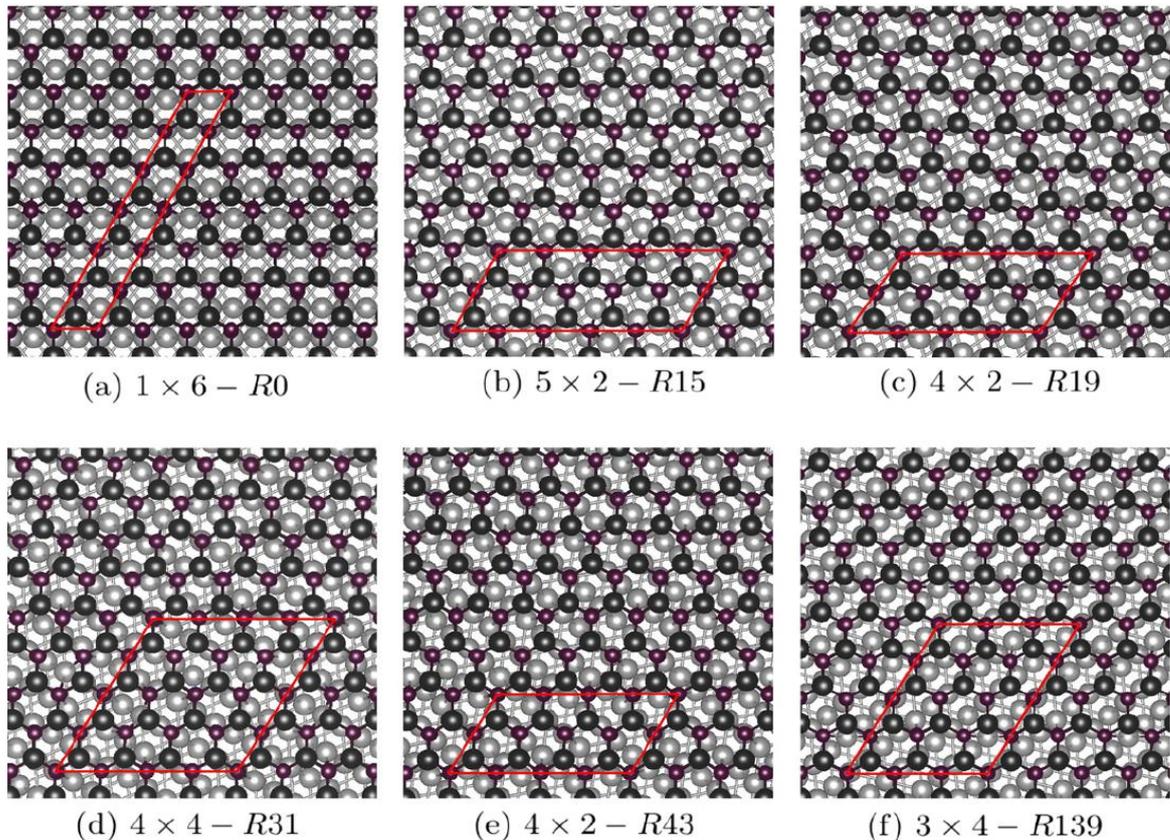
Surface	Surface energy (J/m <sup>2</sup> )	Work function (eV)
(0001)	0.21	5.15
(10 $\bar{1}$ 0)	1.68	4.99
(11 $\bar{2}$ 0)	1.83	4.93

### 2.2.2. Mo/MoSe<sub>2</sub>-Grenzfläche

Die Gitterkonstanten der Mo(110)-Oberfläche, sowie der Winkel zwischen den Achsen der Einheitszelle unterscheiden sich deutlich von den MoSe<sub>2</sub>(0001)- und MoSe<sub>2</sub>(11-20)-Oberflächen. Auf Grund dieser Diskrepanz wird es zur Formation eines Versatzes an der Grenzfläche zwischen den Schichten von Mo und MoSe<sub>2</sub> kommen; das sogenannte Moiré-Muster. In Abhängigkeit der Rotation des in-Ebene Winkels zwischen den beiden Gittern des Kristalls besteht die theoretische Möglichkeit der Bildung einer unendlichen Zahl von Mustern. Unter diesen sind sieben in diese Studie eingeflossen, wobei die MoSe<sub>2</sub>-Schichten einer geringeren Verzerrung unterliegen als der MoSe<sub>2</sub>-Kristall.

Es ist bekannt, dass die MoSe<sub>2</sub>-Schicht zwischen dem Rückkontakt und dem Absorber die Effizienz von CIGS-Solarzellen erhöht. Es wurde über verschiedene Orientierungen der MoSe<sub>2</sub>-Ebenen im Bezug auf die Mo(110)-Ebene berichtet. Es scheint, als ob die Kinetik des Syntheseprozesses die Orientierung der c-Achse von MoSe<sub>2</sub> bezüglich der Mo(110)-Oberfläche bestimmt, z.B. folgt aus langsamen Syntheseprozessen, dass die c-Achse der MoSe<sub>2</sub>-Schicht senkrecht zur Mo(110)-Oberfläche ist.

Wir haben die Grenzfläche zwischen der MoSe<sub>2</sub>(0001)-Monoschicht und der Mo(110)-Oberfläche untersucht. Die unterschiedlichen atomaren Strukturen führen dazu, dass die Oberflächen nicht übereinstimmen. Es sind verschiedene Muster in der Grenzflächen vorstellbar, jedoch sind nicht alle energetisch günstig. Wir haben 6 Muster betrachtet, die im **Abbildung 10** dargestellt sind. Die Muster wurden durch das Drehen der MoSe<sub>2</sub>-Monoschicht um die z-Achse erstellt.



**Abbildung 10:** Unterschiedliche Muster der  $\text{MoSe}_2(0001)/\text{Mo}(110)$ -Grenzfläche. Die ersten zwei Zahlen geben die Größe der  $\text{MoSe}_2$ -Einheitszelle. Die Werte nach dem Buchstaben 'R' zeigen den Rotationswinkel der  $\text{MoSe}_2$ -Schicht um die z-Achse.

Die Bindungsenergie verschiedener Muster wurde berechnet und in der **Tabelle 5** aufgelistet. Zum Vergleich wurde ebenfalls die Bindungsenergie für  $1 \times 1$ -Strukturen berechnet. Die Bindungsenergie einer  $\text{MoSe}_2(0001)$ -Einzellege auf einer  $\text{Mo}(110)$ -Oberfläche ist unabhängig von der Deformation und Rotation des  $\text{MoSe}_2$ -Films, mit der Ausnahme des  $1 \times 1 - R0$  System in dem der Kompressionsdruck 17% beträgt. Die Bindungsenergie sind nahezu identisch für die ausgewählten Muster. Dies bedeutet, dass unter der Annahme von Gleichgewichtsbedingungen während des Wachstumsprozesses die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der betrachteten Strukturen identisch ist. Das heißt, in der von uns durchgeführten Untersuchung trat kein Muster auf, das einem anderen gegenüber energetisch bevorzugt wäre. Ein entsprechendes Verhalten wurde für stärkere  $\text{MoSe}_2(0001)$ -Lagen beobachtet; wiederum fanden wir nur marginal Änderungen in den Bindungsenergien der untersuchten Muster.

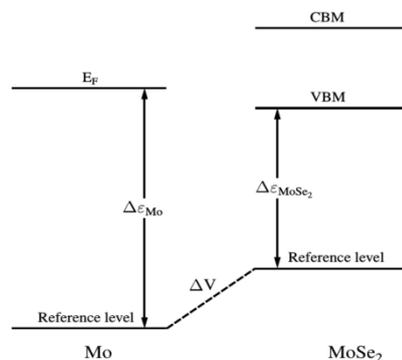
Die Bildung einer stärkeren  $\text{MoSe}_2(11-20)$ -Lage auf einer  $\text{Mo}$ -Oberfläche ist gegenüber der Bildung einer  $\text{MoSe}_2(0001)$ -Schicht auf einer  $\text{Mo}$ -Oberfläche um  $-0.18 \text{ eV}/\text{Å}^2$  bevorzugt, trotz der größeren Oberflächenenergie der  $(11-20)$  Oberfläche verglichen mit der  $(0001)$  Oberfläche. Die Atome der oberfläch-nächsten Schicht weisen eine starke Relaxation auf; die  $\text{Mo}$ -Atome migrieren einwärts, Richtung der  $\text{MoSe}_2$ -Lage, die  $\text{Se}$ -Atome verschieben sich Richtung Vakuum.

**Tabelle 5:** Bindungsenergie per MoSe<sub>2</sub> Oberflächeneinheit für verschiedene Muster geformt in MoSe<sub>2</sub> (0001)/Mo(110) Grenzfläche.

System	Binding energy $E_b^{int}$ (meV/Å <sup>2</sup> )	
	Monolayer	Four layers
1×1–R0	267	–
1×6–R0	–76	–42
5×2–R15	–77	–55
4×2–R19	–77	–59
4×4–R31	–81	–
4×2–R43	–77	–
3×4–R139	–78	–59

„Band alignment“ zwischen Mo und MoSe<sub>2</sub> ist eine Eigenschaft, die die Effizienz der CIGSe-Solarzellen im Besonderen beeinflusst. Das „band alignment“ an der Grenzfläche wurde für Systeme mit stärkeren MoSe<sub>2</sub>-Schichten untersucht. Der Versatz der Bänder von Substrat und Film wurde für eine Referenzniveau bestimmt (elektrostatistisches Potential in großer Entfernung zur Grenzfläche). Berechnungen für die Oberflächen von Mo and MoSe<sub>2</sub> wurden durchgeführt um die Differenzen der Fermi-Energien in Bezug auf das Referenzniveau zu erhalten. Anhand dieser Differenzen kann der Bandversatz bestimmt werden, der in **Abbildung 11** veranschaulicht ist. Auf Basis unserer Berechnung konnten wir das Verhalten des „band alignment“ MoSe<sub>2</sub> (0001)/Mo(110) Grenzfläche bestimmen. Das „alignment“ existiert unabhängig von der Terminierung, sowie der Rotation des Films in Bezug auf das Substrat, das sogenannte Fermi-Level-Pinning. Das Fermi-Niveau von Mo befindet sich in der Bandlücke von MoSe<sub>2</sub>;  $0.3 \pm 0.1$  eV über dem Valenzband-Maximum von MoSe<sub>2</sub> (**Tabelle 5**). Im Fall von MoSe<sub>2</sub>(11-20)/Mo(110) befindet sich das Fermi-Niveau ca. 0.01 eV über dem Valenzbandmaximum von MoSe<sub>2</sub>. Die Unterschiede im „band alignment“ für verschiedenen Orientierungen der MoSe<sub>2</sub>-Lagen können möglicherweise die Unterschiede in den beobachteten Kontakt-Widerständen der CIGSe-Dünnschichten erklären.

Wie unsere Ergebnisse zeigen, die Formierung der MoSe<sub>2</sub> Schichten ist nützlich für den Wirkungsgrad, wenn MoSe<sub>2</sub>-Ebenen senkrecht auf Mo(110) Ebene sind. Ansonsten bildet sich eine Schottky-Barriere an der Grenzfläche von Mo und MoSe<sub>2</sub>. Dies kann zur Stromblockade führen, obwohl die Höhe der Barriere an MoSe<sub>2</sub>/Mo Grenzfläche niedriger sein sollte als die, welche zwischen Mo und CIGSe entsteht.



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung des Bandversatzes zwischen Mo-Substrat und MoSe<sub>2</sub>-Dünnschicht.

Es ist bekannt, dass die Na-Dotierung den Wirkungsgrad der CIGSe-Solarzellen erhöht. Wir haben das Einbringen der Na-Atome ins  $3 \times 4 - R139$  MoSe<sub>2</sub> (0001)/Mo und MoSe<sub>2</sub> (1120)/Mo

System in Betracht gezogen. Drei verschiedene Stellen für Na – Zwischengitter, Substitutionell und Interkalation – werden so nah zur Grenzfläche der MoSe<sub>2</sub>-Films wie möglich angesehen. Die Bildungsenergien für verschiedene Stellen in  $3 \times 4 - R139$  MoSe<sub>2</sub> (0001)/Mo und MoSe<sub>2</sub> (1120)/Mo sind in der **Tabelle 6** aufgelistet.

Für  $3 \times 4 - R139$  sind die günstigste und am wenigsten günstige Stellen jeweils Interkalation und substitutionell. Wenn Na-Atome diese Stellen besetzen, entweder bleibt SBH unverändert (Zwischengitter) oder steigert sie sich (Interkalation). Na-Dotierung verringert SBH an der  $3 \times 4 - R139$  nur dann, wenn Na-Atome substitutionelle Stellen besetzen. Im Fall MoSe<sub>2</sub> (1120)/Mo sind Interkalationsfehler die vorteilhafteste und die Bildungsenergien der zwischengitterstellen und substitutionelle Stellen sind nahezu gleich. Wenn eine interstitielle Stelle oder eine Interkalationsstelle mit Na-Atom besetzt wird, bleibt die SBH gleich. In einem ähnlichen Fall wie bei MoSe<sub>2</sub>(0001)/Mo Grenzfläche verringert sich die SBH, wenn die Na-Atome substitutionelle Stellen besetzen. Na als Substitutionsatom verschiebt die SBH zu den negativen Werten für beide Orientierungen der MoSe<sub>2</sub> Flächen. Trotzdem sind die Chancen eines Na-Atoms eine substitutionelle Stelle in MoSe<sub>2</sub> (0001)/Mo zu besetzen, viel niedriger als in MoSe<sub>2</sub> (1120)/Mo.

**Tabelle 6:** Bildungsenergie ( $E_{for}$ ) und SBH ( $\phi_p$ ) für Na-dotierte Systeme mit verschiedenen Orientierungen der MoSe<sub>2</sub>-Flächen. Die Werte sind in eV. Negative Werte von  $\phi_p$  bedeuten, dass das Fermi-Niveau von Mo unter VBM von MoSe<sub>2</sub> ist.

Site	MoSe <sub>2</sub> (0001)/Mo		MoSe <sub>2</sub> (11 $\bar{2}$ 0)/Mo	
	$E_{for}$	$\phi_p$	$E_{for}$	$\phi_p$
Na free	–	0.30	–	0.01
Interstitial	2.91	0.32	–0.15	0.06
Intercalation	–0.23	0.52	–0.46	0.04
Substitutional	1.06	–0.04	–0.10	–0.13

### 2.3. Mechanismen des Cu/Cd-Austauschs im Bereich der CIGS/CdS Grenzfläche und Einfluss der Cu-Stöchiometrie auf die CIGS/CdS Grenzfläche

In den effizientesten Solarzellen, die bisher im Labor hergestellt worden sind, ist die Pufferschicht aus CdS. Trotz der guten Performanz, die durch den CdS-Puffer erreicht wird, gibt es mehrere Gründe, nach alternativen Puffermaterialien zu suchen. Der wichtigste Grund statt CdS andere Pufferschichten zu nutzen ist die Vermeidung des giftigen Cd. Unter den potentiellen Alternativen ist ZnS(O,S) ein hervorragender Kandidat, um als Pufferschicht anstelle des CdS angewendet zu werden. Die Zellen, hergestellt mit ZnS(O,S), haben sich bereits dem Effizienzniveau von 20% angenähert. Die Performanz entspricht damit nahezu der von Zellen mit CdS-Puffer, deren aktuelle Rekorderffizienz um 21% erreicht.

In Bezug auf den Absorber diffundieren die konstituierenden Elemente der Pufferschicht, beispielsweise Cd oder Zn, in den Chalkopyrit-Absorber bis zu einem gewissen Ausmaß ein. Diese Verunreinigungen können Ladungsfallen induzieren, die Potentialbarrieren (?) verursachen und zu den weitreichenden strukturellen Störungen führen. In dieser Hinsicht ist das Verständnis der Stabilität, der elektronischen Eigenschaften und der Diffusionsmechanismen von Cd und Zn in CIGSe von dreifachem Interesse: es kann dabei helfen, die schädlichen Potentialbarrieren zu vermeiden, die möglichen Mechanismen des grenzflächennahen Charge-Trapping zu verhindern und die optimalen Prozesstemperaturen abzuschätzen.

Während des Zellproduktionsprozesses wird die CdS Pufferschicht Cu-, In-, Ga- und Se-Verunreinigungen ausgesetzt, die aus dem Absorber stammen. Zn und O wiederum kommen aus der Fensterschicht und Na und K Atome sind entweder aus dem Kalknatronglasssubstrat oder werden durch ein Post-Depositionsverfahren (PDT) des Absorbers eingebracht.

#### 2.3.1. Verunreinigungen in CdS

Wir haben die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Na, K, Cu, Zn, In, Ga, Se und O Verunreinigungen in der hexagonalen und Zinkblende Struktur von CdS mit Hilfe von Hybridfunktionalen untersucht. Um genauere Ergebnisse zu erhalten, haben wir zunächst die Struktur für reines Bulk-CdS mit unterschiedlichen Dichtefunktionalen optimiert, um die theoretische Bandlücke auszurechnen. Der Vergleich zwischen den theoretisch gerechneten und den experimentell gemessenen Werten für die Strukturparameter, den freien  $u$  Parameter, und die Bandlücken ist in den **Tabellen 7** und **8** dargestellt.

**Tabelle 7:** Vergleich zwischen den experimentell gemessenen und theoretisch gerechneten Werten mit unterschiedlichen Funktionalen für hexagonales CdS.

Method	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$u$	$E_g$ (eV)
Exp.	4.136	6.713	1.623	0.37715	2.48
PBE	4.207	6.837	1.625	0.37711	1.09
HSE06	4.175	6.782	1.624	0.37717	2.19
HSE $\alpha$	4.171	6.774	1.624	0.37718	2.43

**Tabelle 8:** Vergleich zwischen den experimentell gemessenen und theoretisch gerechneten Werten mit unterschiedlichen Funktionalen für CdS in der Zinkblende-Struktur.

Method	$a$ (Å)	$E_g$ (eV)
Exp.	5.818	2.48
PBE	5.935	1.02
HSE06	5.893	2.11
HSE $\alpha$	5.885	2.35

Unsere Rechnungen zeigen, dass die besten Ergebnisse mit dem HSE $\alpha$  Hybridfunktional erhalten werden, welche 30% Hartree-Fock Exchange nutzt statt den Standardwert von 25%, wie in HSE06. Obwohl die strukturellen Parameter (inklusive des freien  $u$  Parameters) mit PBE-GGA-Funktionalen gerechnet wurden, ist die Übereinstimmung mit der experimentellen Struktur sehr hoch. Die Bandlücken dagegen sind viel zu klein. Im Kontrast dazu liefert das HSE $\alpha$  Hybrid-Funktional gleichzeitig eine gute atomare und elektronische Struktur. Die theoretisch gerechneten Bandlücken von 2.43 eV bzw. 2.35 eV für die hexagonalen und Zinkblende Strukturen sind sehr nah am experimentellen Wert von 2.48 eV.

Mit dem HSE $\alpha$  Funktional haben wir an großen Superzellen mit bis zu 216 Atomen Rechnungen durchgeführt, um die Bildungsenergie von Punktdefekten und Verunreinigungen unter Cd-reichen und S-reichen Konditionen in Abhängigkeit vom chemischen Potential der Elektronen zu bestimmen, um n- und p-Typ CdS zu betrachten. Die gerechneten Bildungsenergien für Defekte in der hexagonalen Phase sind in **Abbildung 12** zusammen mit dem stabilsten Oxidationszustand dargestellt. Die Bildungsenergien sind sehr ähnlich für die Zinkblende Phase. Unsere Ergebnisse zeigen, dass die stabilsten intrinsischen Punktdefekte für ein n-Typ CdS Material die  $V_S^0$  und  $V_{Cd}^{2-}$  Fehlstellen sind. Neben solchen intrinsischen Defekten haben wir auch den Austausch zwischen Cd und Na, K, Cu, Zn, In, Ga und den Austausch zwischen S und Se bzw. O untersucht, weil diese Verunreinigungen eine wichtige Rolle für den Wirkungsgrad von CIGSe Dünnschicht-



**Tabelle 9:** Gerechnete Migrationsbarrieren ( $E_{act}$ ) in eV mit der Nudged-Elastic-Band Methode für unterschiedliche Pfade und Verunreinigungen in der hexagonalen und Zinkblende Struktur des CdS.

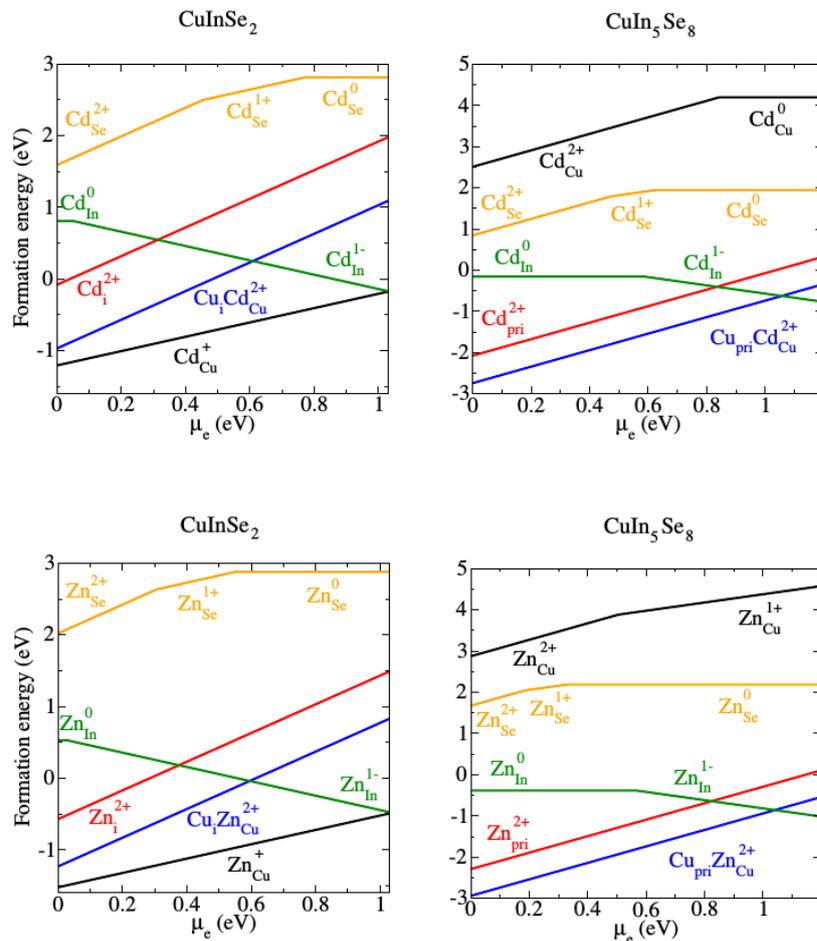
Path	$E_{act}$ Hex.	$E_{act}$ Zinobl.
$Cd + V_{Cd}^{2-} \rightarrow V_{Cd}^{2-} + Cd$	1.02	0.91
$S + V_S^0 \rightarrow V_S^0 + S$	2.17	2.24
$Se_S + V_S^0 \rightarrow V_S^0 + Se_S$	1.98	-
$O_S + V_S^0 \rightarrow V_S^0 + O_S$	2.12	-
$Cu_{Cd} + V_{Cd} \rightarrow V_{Cd} + Cu_{Cd}$	0.98	-
$Zn_{Cd} + V_{Cd} \rightarrow V_{Cd} + Zn_{Cd}$	1.49	-
$Na_{Cd} + V_{Cd} \rightarrow V_{Cd} + Na_{Cd}$	0.33	-
$K_{Cd} + V_{Cd} \rightarrow V_{Cd} + K_{Cd}$	0.05	-
$In_{Cd} + V_{Cd} \rightarrow V_{Cd} + In_{Cd}$	1.25	-
$Ga_{Cd} + V_{Cd} \rightarrow V_{Cd} + Ga_{Cd}$	2.03	-

### 2.3.2. Zn und Cd substitutionelle Defekte in $CuInSe_2$ und $CuIn_5Se_8$

Um die Energetik, die atomische und elektronische Struktur und die Ladungsübergangsniveaus von Cd und Zn Defekten in  $CuInSe_2$  und  $CuIn_5Se_8$  zu analysieren, haben wir zuerst jene Systeme studiert, in denen die Verunreinigungen die Cu-, In- und Se-Substitutionsstellen besetzen. Um nach dem stabilsten Ladungszustand der Cd- und Zn-Defekte zu suchen, haben wir für die Verunreinigungen, die Cu-Stelle besetzen, den ladungsneutralen Fall sowie die 1+ und 2+ geladenen Defekte untersucht, wobei für die Defekte, die die In-Stelle besetzen, haben wir die 1-, 0, 1+ und 2+ Fälle berechnet. Die Bildungsenergien aller Defekte im stabilsten Ladungszustand sind als eine Funktion des chemischen Potentials der Elektronen  $\mu_e$  in **Abbildung 13** aufgezeigt. Die einzelnen Abbildungen auf der rechten und linken Seite der **Abbildung 13**, wo  $\mu_e$  nahe dem VBM ist (d.h.  $\mu_e = 0$ ) und  $\mu_e = CBM$  (d.h. 1.04 eV für  $CuInSe_2$  und 1.20 eV für  $CuIn_5Se_8$ ), beziehen sich jeweils auf ein p-Typ und n-Typ Material. In unseren Berechnungen sind die chemischen Potentiale von Cu, In und Se auf den Werten der jeweils ursprünglichen elementaren Phasen fixiert.

In  $CuInSe_2$  bieten die Cu-Substitutionsstellen die stabilsten Stellen für Cd- und Zn-Verunreinigungen an, um diese in  $CuInSe_2$  einzubauen (siehe die schwarze Linie auf der linken Seite der **Abbildung 13**). Die berechneten Bildungsenergien in  $\mu_e=0$  sind jeweils -1.21 eV und -1.52 eV für  $Cd_{Cu}^+$  and  $Zn_{Cu}^+$ . Daher können sich Cu- substitutionelle Defekte in  $CuInSe_2$  bei niedrigen Cd- und Zn- Konzentrationen spontan bilden. Demgegenüber haben die  $Cd_{Cu}^{2+}$  und  $Zn_{Cu}^{2+}$  Defekte in Cu-armem  $CuIn_5Se_8$  unter p-Dotierung ziemlich hohe Bildungsenergien, jeweils 2.48 eV und 2.83 eV. Deshalb ist es in  $CuIn_5Se_8$  energetisch günstiger, Indium mit Cd und Zn zu ersetzen und somit  $Cd_{In}^0$  und  $Zn_{In}^0$  Defekte zu bilden. Bezüglich der substitutionellen Defekte in In-Stellen vom Cu-reichen CIS zeigen unsere Ergebnisse, dass in extrem p-dotiertem  $CuInSe_2$  die ladungsneutrale  $Cd_{In}^0$  und  $Zn_{In}^0$  Defekte die stabilsten sind. Aber die negativ geladenen  $Cd_{In}^{-1}$  und  $Zn_{In}^{-1}$  Defekte werden stabiler, wenn  $\mu_e$  jeweils über 0.054 eV und 0.026 eV hinausgeht. Bei der extremen n-Dotierung sind

die Bildungsenergien von  $\text{Cd}^{-1}_{\text{In}}$  und  $\text{Zn}^{-1}_{\text{In}}$  Defekte kompatibler mit  $\text{Cd}^{+}_{\text{Cu}}$  und  $\text{Zn}^{+}_{\text{Cu}}$  substitutionellen Defekten.



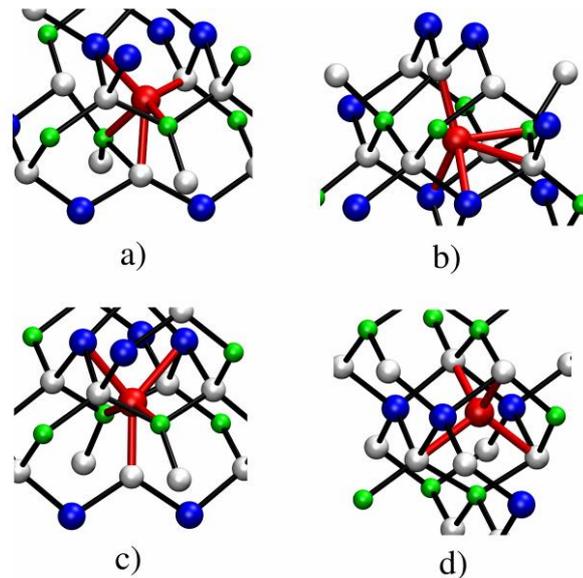
**Abbildung 13:** Oben links und unten links zeigen die Abbildungen die Bildungsenergie und Ladungszustand der jeweils stabilsten Cd und Zn Verunreinigungen in  $\text{CuInSe}_2$  als eine Funktion vom chemischen Potential der Elektronen  $\mu_e$ . Oben rechts und unten rechts stellen jeweils die Bildungsenergie von Cd und Zn Defekte in  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  OVC Verbindung dar, wo die Atome in den „pristine“  $V_{\text{Cu}}$  Leerstellen mit „pri“-Index bezeichnet worden sind.

## Zn und Cd Zwischengitteratome und Defektkomplexe

Nach den substitutionellen Defekten haben wir unsere Aufmerksamkeit auf Cd- und Zn-

Zwischengitteratome und Defektkomplexe gerichtet, wobei wir verschiedene mögliche Inklusionen und Ladungszustände betrachtet haben. In der stöchiometrischen  $\text{CuInSe}_2$ -Verbindung haben wir vier verschiedene Anfangsstrukturen für Cd und Zn Zwischengitteratome (siehe **Abbildung 14**): eine Zwischengitterstelle, wo die Verunreinigung (a) unter drei Kationen (zwei Cu und ein In) und zwei SeAnionen, (b) unter drei Kationen (ein Cu und zwei In) und zwei Se, (c) unter vier Kationen (zwei Cu und zwei In) und ein Se, (d)

tetraedrisch unter vier SeAnionen, angeordnet wird. Zusätzlich zu den Zwischengitterdefekten in  $\text{CuInSe}_2$  haben wir auch die Energetik der Defektkomplexe ( $\text{Cu}_i\text{Cd}_{\text{Cu}}$  und  $\text{Cu}_i\text{Zn}_{\text{Cu}}$ ) untersucht, wo eine Cd oder Zn Verunreinigung in einer Cu substitutionellen Stelle sitzt und ein Cu-Atom in einer der vier oben beschriebenen Zwischengitterstellen. Unter den vier verschiedenen untersuchten Zwischengitterstellen, sowohl für Cd als auch für Zn, ist jene Struktur die stabilste, in der die Verunreinigung tetraedrisch unter vier Se Atomen angeordnet ist (siehe **Abbildung 14(d)**). Die berechneten Bildungsenergien für andere Stellen sind etwa 0.2-0.4 eV höher.



**Abbildung 14:** Die verschiedenen Stellen für ein Cd oder Zn Zwischengitteratom in Bulk  $\text{CuInSe}_2$ . Cu, In und Se Atome sind entsprechend mit den grünen, blauen und grauen Kugeln gezeigt und die rote Kugel repräsentiert das Cd oder Zn Zwischengitteratom. Die Bindungen unter Cu, In und Se sind in schwarzen Zylindern dargestellt und die Bindungen unter dem Zwischengitteratom und Cu, Se und In in roten Zylindern. Um der Klarheit willen werden nur kleine Teile von den großen Superzellen gezeigt, die auf Verunreinigung konzentrieren.

## Ladungsübergangsniveaus

Wir haben die thermodynamischen Ladungsübergangsniveaus von Zn- und Cd-Verunreinigungen in den  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  Solarzellenmaterialien in Betracht gezogen. Die  $\text{Cd}_{\text{Se}}$  und  $\text{Zn}_{\text{Se}}$  substitutionellen Atome in Se-Stellen agieren als Donator und lassen zwei Ladungsübergangsniveaus in der Bandlücke erscheinen. In  $\text{CuInSe}_2$  ist das  $\epsilon(2+/1+)$  Ladungsübergangsniveau für CdSe in  $\text{VBT}+0.45$  eV und das  $\epsilon(1+/0)$  Niveau ist in  $\text{VBT}+0.77$  eV. Solche Defekte, die veranlassen, dass die Ladungsübergangsniveaus in der Nähe der Mitte der Bandlücke erscheinen, agieren als Rekombinationszentren. Sie sind höchst schädlich für den Transport des Ladungsträgers. Die  $\epsilon(2+/1+)$  und  $\epsilon(1+/0)$  Niveaus für  $\text{Zn}_{\text{Se}}$  Defekte in  $\text{CuInSe}_2$  befinden sich in  $\text{VBT}+0.31$  eV und  $\text{VBT}+0.55$  eV. In  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  sind die jeweiligen Ladungsübergangsniveaus für CdSe,  $\text{VBT}+0.48$  eV und  $\text{VBT}+0.62$  eV, und für  $\text{Zn}_{\text{Se}}$

Defekte, VBT+0.19 eV und VBT+0.32 eV. Hinsichtlich der substitutionellen Defekte in der In-Stelle produziert  $Cd_{In}$  in  $CuInSe_2$  ein niedriges Akzeptorniveau  $\epsilon(-1/0)$  in VBM+0.05 eV. Ein solch niedriges Akzeptorniveaus ist aus der Perspektive der Effizienz der Solarzelle nicht schädlich.

In  $CuInSe_2$  bringen die Cd- und Zn- substitutionellen Defekte in der Cu-Stelle keine Ladungsübergangsniveaus hervor, da die  $Cd^+_{Cu}$  und  $Zn^+_{Cu}$  für den ganzen  $\mu_e$ -Bereich die stabilsten sind. Daher sind die stabilsten Defekte in  $CuInSe_2$  die harmlosesten für die Effizienz der Solarzelle. Andere Defekte wie  $Cd_i$  und  $Zn_i$  Zwischengitteratome und  $Cu_iCd_{Cu}$  und  $Cu_iZn_{Cu}$  Defektkomplexe schaffen ebenso auch keine thermodynamische Ladungsübergangsniveaus in der Bandlücke. Somit agieren Cd- und Zn- Zwischengitterdefekte und die genannten Defektkomplexe nicht als Rekombinationszentren und verschlechtern die Effizienz der Solarzelle nicht. Im starken Kontrast zu  $CuInSe_2$  erhöhen die substitutionellen Defekte ein Ladungsübergangsniveau  $\epsilon(0/2+)$  in VBM+0.67 eV.  $Zn_{Cu}$  substitutionelle Atome in  $CuIn_5Se_8$  lassen ein  $\epsilon(1+/2+)$ -Ladungsübergangsniveau in der Bandlücke in VBM+0.54 eV erscheinen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die beiden Cd- und Zn- substitutionellen Defekte die Ladungsübergangsniveaus hervorrufen, die nah zur Mitte der Bandlücke in  $CuIn_5Se_8$  sind, hat das Erzeugen von Cd- und Zn- substitutionellen Defekten in den Cu-Stellen der Cu-armen Verbindung einen erheblichen Einfluss auf die Effizienz der Solarzellen. Zufälligerweise haben diese Defekte in  $CuIn_5Se_8$  die höchste Bildungsenergie unter allen in unserer Studie untersuchten Defekten. Deshalb sollten diese eine ziemlich niedrige Konzentration in der Lichtabsorberschicht haben.

Ähnlich wie  $CuInSe_2$  erzeugen die beiden  $Cd_{pri}$  und  $Zn_{pri}$  Zwischengitteratome in  $CuIn_5Se_8$  und  $Cu_{pri}Cd_{Cu}$  und  $Cu_{pri}Zn_{Cu}$  Defektkomplexe kein Ladungsübergangsniveau in der Bandlücke. Gleichzeitig haben diese Defekte die niedrigsten Bildungsenergien in der Cu-armen  $CuIn_5Se_8$  Verbindung. Daher ist die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung hoch. Aus der Perspektive der Solarzelleneffizienz ist dies ein wichtiges Ergebnis, weil die Cu-arme Lichtabsorberschicht durch den Abscheidung der CdS- oder Zinksulfid- Pufferschicht einer hohen Konzentration von Cd und Zn ausgesetzt ist. Daher wird sich die Solarzelleneffizienz durch das Einbauen vom Cd- und Zn- Verunreinigungen in den Cu-armen Teil der Lichtabsorberschicht nicht verschlechtern.

### 2.3.3. Cd Diffusion in $CuIn_5Se_8$

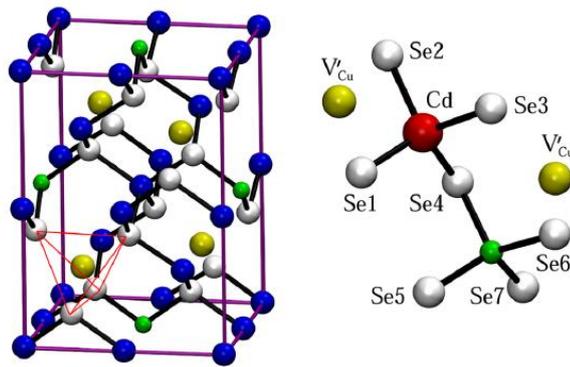
Der Diffusionskoeffizient von Cd in CIGS, der neulich gemessen worden ist, weist eine fast kleine Aktivierungsenergie, etwa 1eV, auf; Messungen mit einer tomographische Atomsonde zeigen, dass Cd hauptsächlich im Volumen diffundiert, und nicht entlang der Korngrenzen. Ob ein Leerstellen-Diffusionsmechanismus oder ein interstitiell-substitutioneller Diffusionsmechanismus vorliegt kann mithilfe eines besseren Verständnisses der bevorzugten Einsetzstellen diskutiert werden. Die Diffusionseigenschaften sind gewiss beeinflusst von der Cu-Stöchiometrie der ersten CIGS-Schichten. Experimentell wird ein besonders starker Cu-Abbau in der Nähe der Grenzfläche zur Pufferschicht gefunden. Es ist vor allem wichtig, die Mikrostruktur dieser Cu-armen Photovoltaik-Materialien auf atomarer Ebene zu untersuchen und die Bildung bzw. ihre langfristige Stabilität zu kontrollieren.

Basierend auf unseren Berechnungen werden Cd-Atome am einfachsten als substitutionelle Verunreinigung in Cu-Stellen aufgenommen und sitzen im Zentrum eines Tetraeders, das von pristinen  $V'_{Cu}$ -Stellen gebildet wird. In dem Fall, dass Cd in einer interstitiellen Stelle sitzt

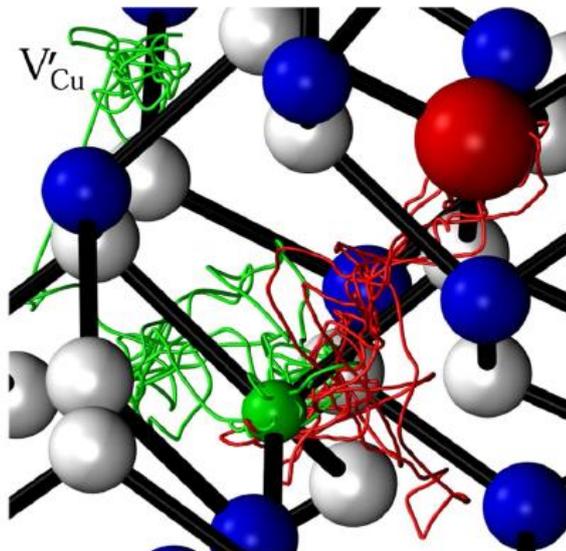
(d.h. in einer ursprünglichen Kupfer-Leerstelle der geordneten Leerstellen-Verbindung von CIS), wo Se-Atome, die einen Tetraeder um ihn herum bilden, regelmäßig vierfach koordiniert sind, wird die Bildungsenergie höher sein. Die Indium-Stellen oder  $\text{In}_{\text{Cu}}$ -Stellen sind sogar noch weniger für das Einsetzen von Cd favorisiert. Darüber hinaus finden wir, dass das Einbauen von Cd geringfügige Änderungen im Zellparameter von  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  hervorruft.

### Metadynamik (MD)

Zur Untersuchung der dynamischen Natur der Cd-Diffusion, die mittels traditioneller statischer Berechnungen nicht zu erfassen ist, haben wir zwei unterschiedliche Metadynamik-Simulationen durchgeführt, die durch verschiedene Reaktionsvariablen charakterisiert sind. Um neue Einsichten in den Diffusionsweg zu gewinnen haben wir eine einzelkollektiv-Variable verwendet: Der Abstand zwischen den kartesischen Koordinaten des Cd-Atom von seiner ursprünglichen Anfangsposition. Für diese Szenario haben wir einen beschleunigten Diffusionsweg gefunden, innerhalb 20 ps einer ab-initio Metadynamik-Trajektorie. Wir haben herausgefunden, dass Cd die Kanäle, die von 3fach-koordinierten Se-Atomen gebildet wurden, mit fast keinen Barrieren untersucht (gelbe Kugel in **Abbildung 15**), ohne weitere stabile oder metastabile interstitielle Stellen finden zu können und schließlich kollidiert es mit einem Cu Nachbaratom. Das Cd-Atom wird dann von Cu abgestoßen und zu seiner Anfangsposition zurückgetrieben. Nach mehreren Kollisionen wird Cu endlich in eine Nachbar- $V'_{\text{Cu}}$ -Stelle verdrängt, und hinterlässt eine  $V_{\text{Cu}}$ -Leerstelle. Später wird das Cd-Atom in eine neugeformte  $V_{\text{Cu}}$ -Leerstelle gezwungen (siehe **Abbildung 16**). Die berechnete freie-Energie Barriere für das Herauswerfen eines Cu-Atoms von einem Cd-Atom ist etwa 0.3 eV. Für  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  finden wir einen ähnlichen Mechanismus, welcher eine Cu-Verdrängung durch Indium-Atome einbezieht. Allerdings wird die Effizienz des Selbstdiffusions-Mechanismus, von der beschränkten Erreichbarkeit der Cu-Leerstellen verhindert, welche umgekehrt als ursprüngliche Leerstellen normalerweise in  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  vorhanden sind. Auf der Basis einer rekonstruierten freie-Energie-Landschaft zeigen unsere Berechnungen ein „double-hump“ Energie-Diagramm, das darauf hinweist, dass der wahrscheinlichste Diffusionsmechanismus ein zweistufiger Prozess ist, der eventuell von einer Anfangskonfiguration (Reaktant, siehe **Abbildung 15**) zu einem zwischenstufigen metastabilen und schließlich einem finalen Zustand führt. Die sich ergebenden freie-Energie Barrieren zur Verdrängung von Cu mittels Cd und der darauf folgende Cd-Migration waren jeweils 0.31 und 0.23 eV. Somit ist die Cu-Verdrängung die geschwindigkeitsbegrenzende Stufe.



**Abbildung 15:** Links: konventionelle Einheitszelle von  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (geordnete Leerstellen-Verbindung). Ein Tetraeder geformt von 4 Se-Atomen, die eine konstitutive (oder „pristine“)  $V'_{\text{Cu}}$ -Stelle umgeben, ist rot markiert. Die Superzellen, die in unseren Berechnungen verwendet worden sind, beinhalten 8 konventionelle Einheitszellen und insgesamt 224 Atome. Rechts: aktives Reaktionszentrum und lokale Umgebung von Cd, das auf einer  $V'_{\text{Cu}}$ -Stelle sitzt. Die Cu, In, Se und Cd Atome sind jeweils mit den grünen, blauen, grauen und roten Kugeln gekennzeichnet und die  $V'_{\text{Cu}}$  Stellen sind gelb dargestellt.

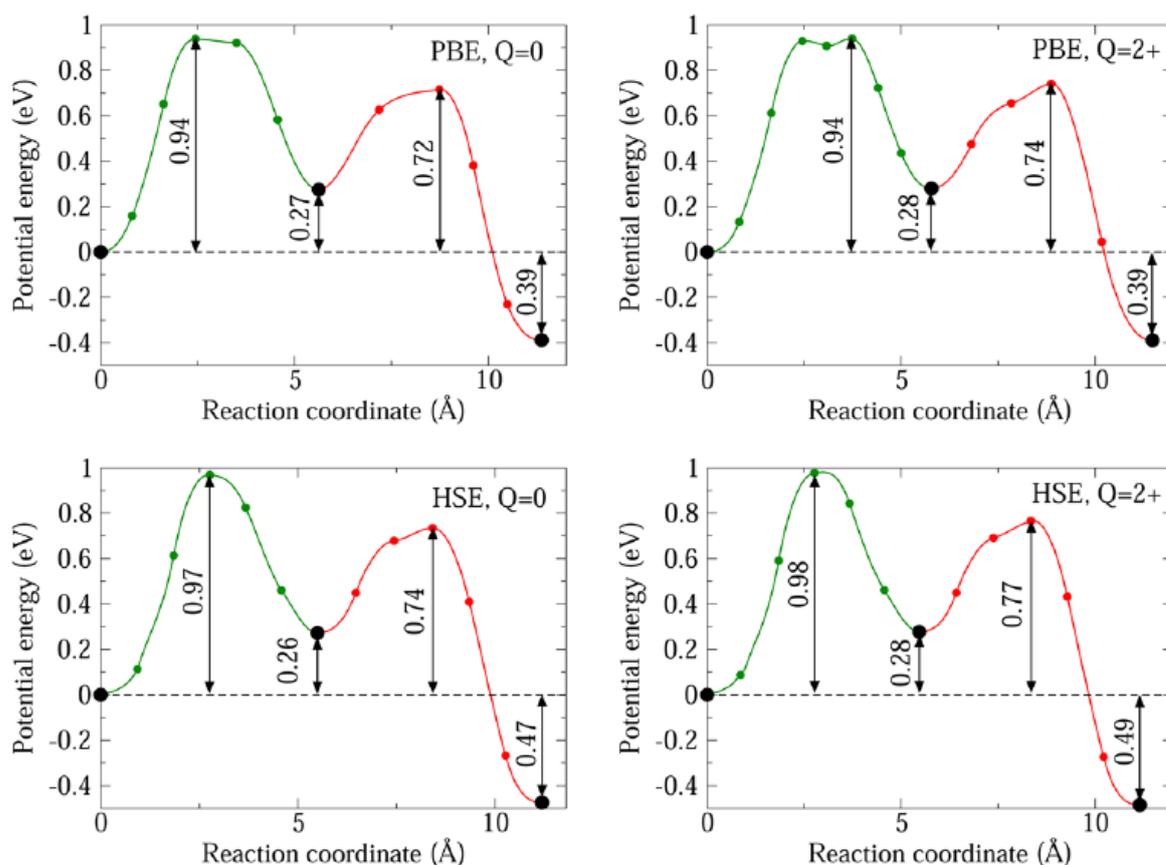


**Abbildung 16:** Ein Ausschnitt aus der 224-Atom-Superzelle, der den Diffusionsweg von Cd und Cu Atomen in  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , gezeichnet entlang der Metadynamik-Trajektorie, darstellt. Die Wege, ausprobiert von Cd und Cu, sind entsprechend mit roten und grünen Kurvenlinealen verfolgt. Zur Repräsentation der Atome wird das gleiche Farbschema eingesetzt wie in der **Abbildung 15**.

## NEB

Die Ergebnisse der NEB-Berechnungen für den „double-hump“ Weg sind in der **Abbildung 17** schematisch dargestellt. Erstaunlicherweise scheint der Effekt des präzisen Austauschs auf die Migrationsbarriere, sowohl qualitativ als auch quantitativ, vernachlässigbar zu sein. Die ergebenden Aktivierungsenergien sind 0.97 (0.94) eV und 0.48 (0.45) eV, entsprechend mit HSE06 (PBE), welche zwei- oder dreifach größer sind als die dazugehörige freie-Energie Barriere bei 850K. Dies impliziert entweder eine relativ große Migrationsentropie, besonders

für die erste Barriere (ungefähr  $9k_B$ , wo  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist), oder signifikante dynamische Effekte. Die Barrieren für den „reverse“ Sprung sind 1.21 (1.11) und 0.71 (0.67) eV, entsprechend HSE06 (PBE). Die Werte für einen ersten Sprung sind sehr nah zur Migrationsenergie für  $V_{Cu}$  in  $CuInSe_2$ . Die Struktur mit einem Cd in seiner finalen Stelle ist niedriger in Energie als die Energie begonnen zwischen 1, die als eine positive Bindungsenergie zwischen Cd und Cu Interstitiellen interpretiert werden kann (d.h. das Kupfer-Atom, das eine ursprüngliche Leerstelle in der  $CuIn_5Se_8$  Struktur besetzt). Daher treibt das Einschließen und Diffusion von Cd die Unordnung ins Cu-Netzwerk durch das Erzeugen von Cu Frenkel-Paaren voran.



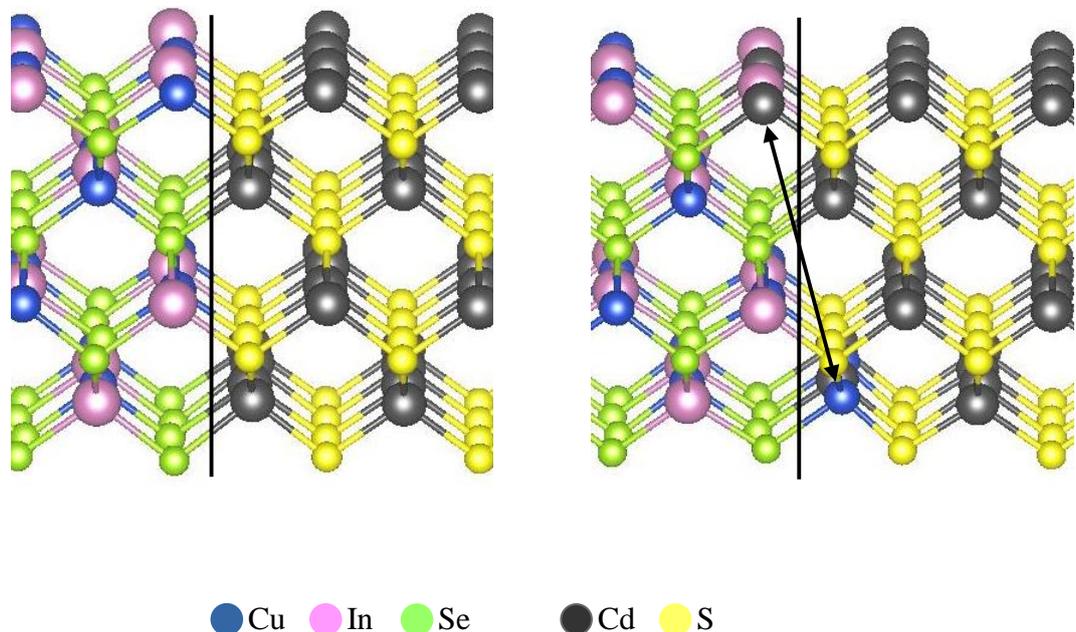
**Abbildung 17:** Vergleich zwischen den Minimum-Energiewegen von NEB-Berechnungen, für die Cd-Migration gefördert vom Herauswerfen des Kupfer-Atoms. Die Koordination der Reaktion ist der kartesische Abstand  $3N$ -Dimensionen ( $N$ =die Atomzahl in der Superzelle). Die oberen Abb. zeigen die Ergebnisse, die mit den standardisierten PBE xc-Funktionalen gewonnen worden sind. Die unteren Abb. zeigen das Ergebnis von NEB-Berechnungen mit dem HSE06 Hybrid-Funktionalen. Auf der linken Seite ist der Ladungszustand neutral ( $Q=0$ ) und auf der rechten Seite ist er  $2+$  ( $Q=2+$ ). In allen Abb. entspricht die erste Barriere, gezeigt in Grün, dem Ausstoßen eines Cu-Atoms (durch Annäherung des Cd) aus der Gitterstelle. Diese Cu-Stelle, die nun leer geblieben ist, wird nachdem der Bewältigung der zweiten Energiebarriere (gezeigt im Rot) von Cd besetzt. Die relativen Energien des Ausgangszustands, wie dem Zwischen- und finalen Zustand des Produktes sind mit großen schwarzen Punkten dargestellt.

### 2.3.4. CdS/CIS-Grenzfläche

Neben der Auswirkung von Verunreinigungen auf die Pufferschicht und die Lichtabsorberschicht haben wir auch untersucht, wie die Grenzfläche zwischen CdS und CIS die Zellenperformanz beeinflussen könnte. Dazu wurden sowohl die Grenzflächen des stöchiometrischen CIS und des Cu-armen CIS mit CdS berücksichtigt. Der relevante Parameter hier ist der Leitungsbandoffset ( $\Delta\text{CBM}$ ) der Bandlückenanpassung.

Für eine Grenzfläche ohne Elementaustausch (siehe **Abbildung 18**, links) ist  $\Delta\text{CBM}$  ungefähr 0.19eV. Ein optimaler Wert für  $\Delta\text{CBM}$  liegt zwischen 0.0 und 0.4eV.  $\Delta\text{CBM}$  der Grenzfläche ohne Elementaustausch ist also optimal. Allerdings existiert in der Praxis keine Grenzfläche ohne Vermischung. Indem einige Cu-Atome durch Cd und einige Cd-Atome durch Cu ersetzt werden (**Abbildung 18**, rechts), ergibt sich ein größerer Wert für  $\Delta\text{CBM}$ , was eine größere Barriere für den Elektronentransport vom Absorber zur Pufferschicht bedeutet. Interessanterweise führt die Einfügung von Na- und K- substitutionellen Defekten in diesen Systemen zu einer erhöhten Elektronenbarriere. Wenn einige Ga-Atome in der Nähe der Grenzfläche In-Atome ersetzen, werden hochinteressante Ergebnisse gewonnen. Das Hinzufügen von Ga-Atome, reduziert  $\Delta\text{CBM}$  hin zu den optimalen Werten sowohl für die Grenzflächen mit und ohne Elementaustausch.

Zusammengefasst zeigen unsere Ergebnisse, dass mehr Cu-Verarmung in der Nähe der Grenzfläche die Elektronenbarriere reduziert, da K- und Na- substitutionelle Defekte  $\Delta\text{CBM}$  für alle Grenzflächen erhöhen und daher sollten sie in den Hochleistungssolarzellen vermieden werden.



**Abbildung 18:** Zwei Grenzflächen zwischen CIS und CdS ohne elementare Vermischung (links) und mit elementarer Vermischung (rechts)

### **3. Der Projektpartner HZB**

Ziel dieses Teilvorhabens war es, durch Optimierung der Abscheidungsbedingungen ein tieferes Verständnis der dadurch beeinflussten Materialgrößen, höhere Wirkungsgrade, eine verbesserte Reproduzierbarkeit und Homogenität der Solarzellen zu erreichen. Dies sollte insbesondere durch ein besseres Verständnis der Grenzflächen in CIGS-Solarzellen erreicht werden. Als Alternative zu mehr oder weniger blinder Bauelement-Optimierung sollten in diesem Teilprojekt wichtige Fragestellungen durch die gezielte Herstellung von Modellsystemen und deren Analyse und Modellierung beantwortet werden.

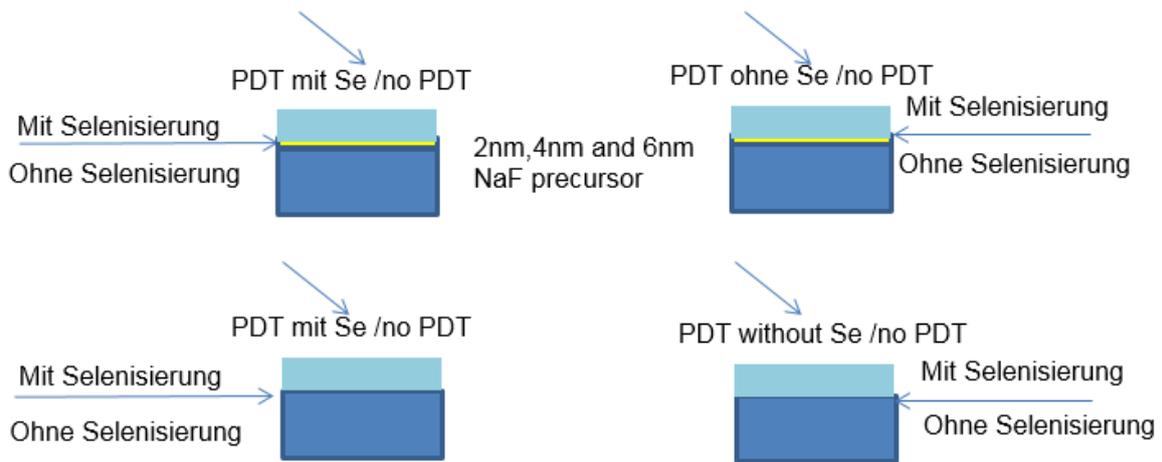
#### **3.1. Teil 1: Bauelemente und deren Charakterisierung**

##### **3.1.1. Herstellung von Modellsystemen (AP3.1)**

In diesem Arbeitspaket wurden Modellsysteme, d.h. gezielt modifizierte und teilprozessierte Schichtsysteme sowie komplette Solarzellen hergestellt, die eine Untersuchung der verschiedenen Fragestellungen des Teilprojektes ermöglichen. Hierfür werden  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  Absorberschichten in einer Physical Vapor Deposition (PVD) Koverdampfungsanlage in einem Mehrstufenprozess abgeschieden. Im Laufe des Projektes wurden verschiedenste Modellsysteme zur Optimierung und Untersuchung des Rückkontaktes, zur Na-Nachbehandlung, und zur Untersuchung des Einflusses der Wachstumstemperatur hergestellt. Die Proben wurden zum einen zu Solarzellen verarbeitet und optoelektronisch charakterisiert, sowie in kombinierten Experimenten der CISSY-Gruppe im Hinblick auf die Grenzflächeneigenschaften untersucht.

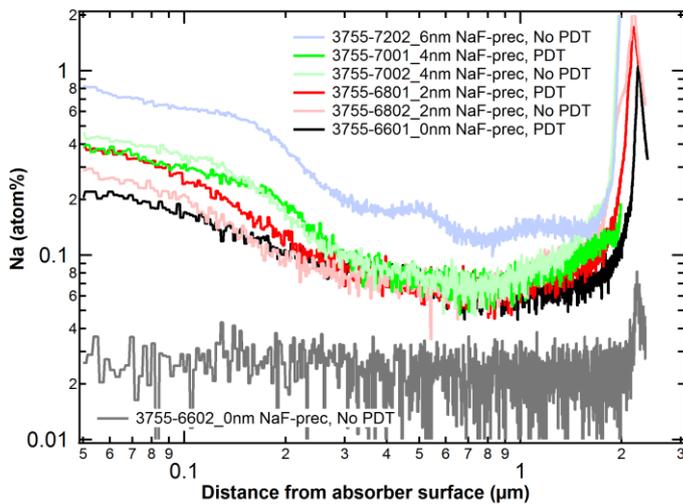
##### **3.1.2. Herstellung von Absorberschichten mit modifizierten Rückkontakten (AP 3.1.1)**

Zur Untersuchung der Auswirkungen der spezifischen Art der Natriumzufuhr in koverdampften Absorberschichten wurden mehrere Probenserien hergestellt. Um die Natriumzufuhr gezielt einstellen zu können wurden Glassubstrate mit Diffusionsbarriere verwendet. Auf einem Teil der Proben wurde eine NaF Vorläuferschicht auf das Mo aufgebracht. Wiederum bei einem Teil der Proben wurde eine Selenisierung des Rückkontaktes vor der tatsächlichen CIGSe Beschichtung durchgeführt. Alle Proben wurden nach dem 3-Stufenprozess einer Na-Nachbehandlung bei unterschiedlichen Substrattemperaturen, entweder mit oder ohne Se-Hintergrunddruck ausgesetzt. Bei der Nachbehandlung wurde eine äquivalente, mit dem Schwingquarz bestimmte Schichtdicke von 12nm abgeschieden.



**Abbildung 1:** Natrium-Zufuhr und Probenbehandlung zur Rückkontaktmodifizierung

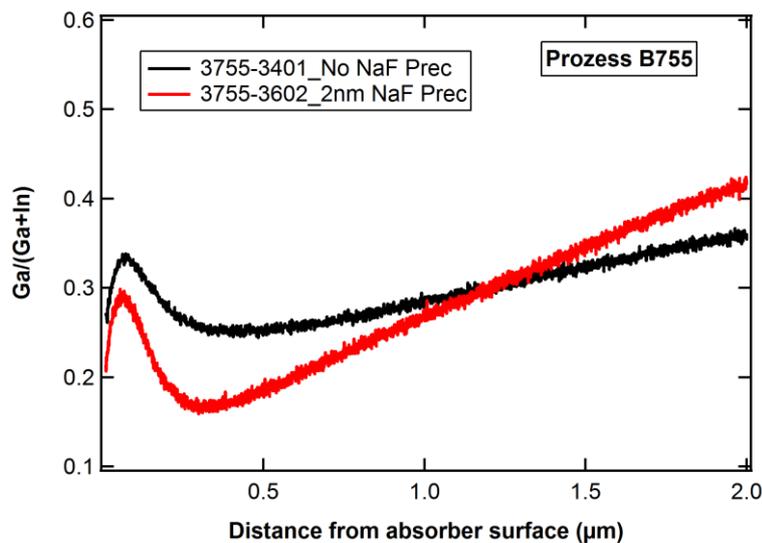
Die Charakterisierung der Proben zeigte mehrere für die Optimierung von CIGSe Solarzellen wichtige Erkenntnisse. Betrachtet man die Tiefenprofile des Na-Gehaltes in Abbildung 2, so wird deutlich, dass die Unterschiede im Na-Gehalt überwiegend in der vorderen Probenregion, innerhalb von 200nm nach dem PN-Übergang auftreten. Eine Ausnahme bildet die Probe mit einer 6nm NaF Vorläuferschicht, welche überall einen höheren Na-Gehalt aufweist. Dies ist interessanter Weise auch die Region, welche bei der Abscheidung mit dem 3-Stufenprozess eine stärkere Kupferarmut aufweist.



**Abbildung 2:** GDOES-Tiefenprofile des Na-Gehaltes verschiedener prozessierter Proben.

Man sieht außerdem, dass eine Nachbehandlung mit einer nominellen 12nm NaF Schicht zu einem äquivalenten Na-Gehalt wie eine 2nm Vorläuferschicht führt. Beide Na Gradienten verlaufen ungefähr identisch, obwohl bei der einen Schicht das Na zu Beginn des Wachstums vom Rückkontakt, und bei der anderen Schicht das Na erst nach der Abscheidung eingebracht wurde. Die unterschiedliche Zufuhr des Natriums bewirkt außerdem deutliche Unterschiede in der Ausbildung des Galliumgradienten, wie in Abbildung

3 gezeigt wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit einer NaF Vorläuferschicht der Ga-Gehalt am Rückkontakt höher ist und sich auch ein tieferes Minimum im vorderen Probenbereich bildet. Des Weiteren ist der Anstieg des Galliumgehaltes zur vorderen Grenzfläche stärker ausgeprägt. Dies kann damit erklärt werden, dass Na, wenn es während des Wachstums präsent ist, die Diffusion von Ga stark behindert. Da der Galliumgehalt sowohl für die Defektphysik wie auch für den Verlauf der Bandlücke wichtig ist, sind deutliche Auswirkungen des Ga-Verlaufs auf die Solarzeleigenschaften zu erwarten. Insbesondere der Bandlückenverlauf spielt eine wichtige Rolle. Dies wurde im Projekt durch Bauelementsimulationen mit Hilfe von SCAPS 1D untersucht und wird weiter unten diskutiert.



**Abbildung 3:** GDOES Tiefenprofile des Ga-Gehaltes mit und ohne NaF Vorläuferschicht. Eine deutlich stärkere Ausprägung des Gradienten und ein tieferes Minimum des Ga-Gehalts tritt beim Einsatz einer NaF Vorläuferschicht auf.

### 3.1.3. Na-Nachbehandlung (Postdeposition Treatment)

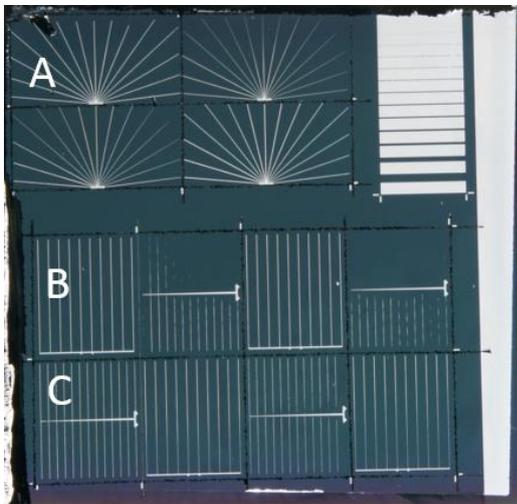
Die Nachbehandlung der Absorber mit Natrium (PDT), d.h. die Eindiffusion von Natrium durch Aufdampfen von NaF nach Abschluss des 3-Stufenprozesses wurde im Projekt gezielt untersucht. Eine Übersicht über die hergestellten Proben wird in Tabelle 1 gegeben. Hierbei wurde zum einen die Temperatur der Nachbehandlung verändert (200°C bzw. 330°C) als auch die Nachbehandlung mit und ohne Zufuhr von Selen durchgeführt. Hierbei zeigte es sich deutlich, dass das PDT bei 330°C unter Selenzufuhr zu den besten Ergebnissen führt.

Probe	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	Eta (%)	Ncv (1Mhz)	Depositionsbedingungen
3755-1-15	616	31.71	67	13.14	4.72E+15	0nm NaF,vorSe,PDT330°C mit Se
3755-1-33	619	29.54	69	12.63	3.76E+15	0nm,vorSe,PDT330°C mit Se
3755-3-11	635	33.66	73	15.71	4.76E+15	2nm NaF,vorSe,PDT330°C mit Se
3755-3-15	621	32.68	72	14.79	4.61E+15	2nm NaF,vorSe,PDT330°C mit Se
3755-3-33	621	32.45	71	14.39	5.23E+15	2nm NaF,vorSe,PDT330°C mit Se
3755-5-11	614	33.32	71	14.69	5.50E+15	4nm NaF,vorSe,PDT330°C mit Se
3755-7-11	582	33.74	69	13.62	1.50E+16	6nm NaF,vorSe,PDT330°C mit Se
3755-9-11	551	32.52	60	10.9	3.90E+15	0nm,No vorSe,PDT330°C mit Se
3755-11-11	628	35.21	72	16.13	5.90E+15	2nm ,No vorSe,PDT330°C mit Se
3755-15-11	599	35	69	14.63	5.50E+15	6nm,No vorSe,PDT330°C mit Se
3755-17-11	621	34.01	71	15.01	4.40E+15	0nm,vorSe,PDT330°C w/o Se
3755-19-11	648	34.35	72	16.25	5.30E+15	2nm NaF,vorSe,PDT330°C w/o Se
3755-19-15	651	33.41	74	16.11	5.10E+15	2nm NaF,vorSe,PDT330°C w/o Se
3755-21-11	649	35.27	72	16.58	5.70E+17	4nm NaF,vorSe,PDT330°C w/o Se
3755-23-11	626	35.8	69	15.55	7.90E+15	6nm NaF,vorSe,PDT330°C w/o Se
3755-25-23	0	0	0	0	3.20E+15	0nm,No vorSe,PDT330°C w/o Se
3755-29-23	0	0	0	0	2.40E+15	4nm,No vorSe,PDT330°C w/o Se
3755-33-23	0	0	0	0	2.31E+14	0nm,vorSe,PDT200°C mit Se
3755-39-23	0	0	0	0	9.50E+15	6nm NaF,vorSe,PDT200°C mit Se
3755-41-11	568	33.55	64	12.27	3.00E+15	0nm,No vorSe,PDT200°C mit Se
3755-41-13	557	32.19	63	11.35	3.50E+15	0nm,No vorSe,PDT200°C mit Se
3755-49-23	561	31.67	65	11.59	3.90E+15	0nm NaF,vorSe,PDT200°C w/o Se
3755-51-23	616	34.72	71	15.21	3.16E+15	2nm NaF,vorSe,PDT200°C w/o Se
3755-63-23	640	35.3	69	15.74	1.00E+16	6nm,No vorSe,PDT200°C w/o Se
3755-67-23	641	37.27	73	17.6	5.20E+15	2nm NaF,vorSe,PDT350°C mit Se
3755-69-23	621	37.57	73	17.08	5.10E+15	4nm NaF,vorSe,PDT350°C mit Se

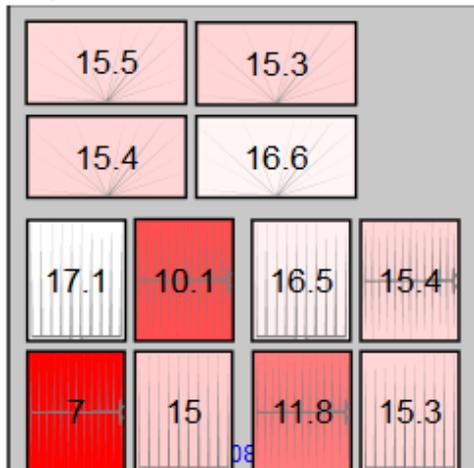
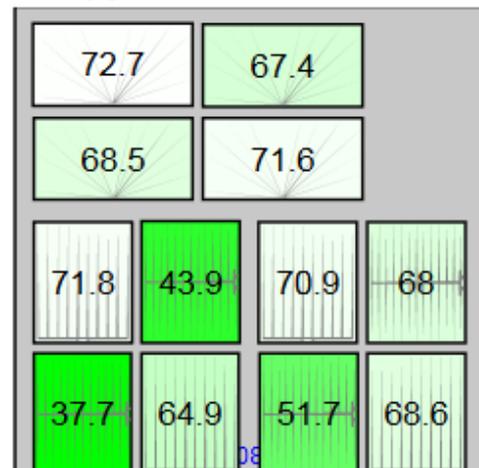
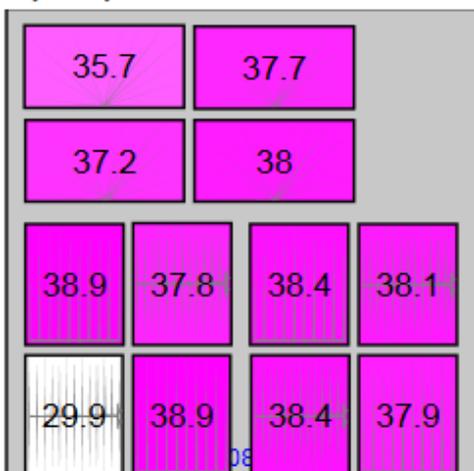
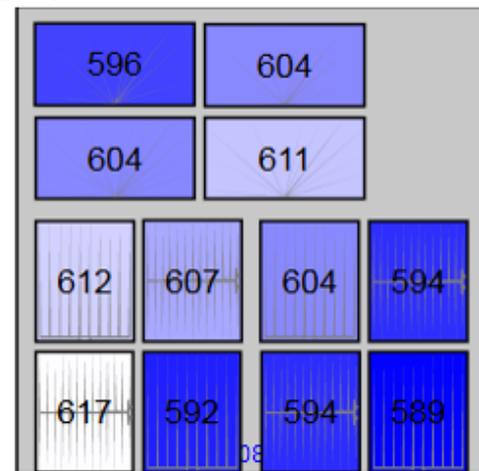
**Tabelle 1:** Übersicht über die Probenserie zu Modifikation des Rückkontakts bzw. der Na-Nachbehandlung von CIGSe Schichten.

### 3.1.4. Herstellung unterschiedlicher Kontaktgitter auf Solarzellen (AP3.1.3)

Um die optischen und ohmschen Verluste zu minimieren, wurden verschiedene Solarzellen-Frontgitter mit Photolithographie hergestellt und evaluiert. Die so produzierten Solarzellen wurden mit dem standardmäßig aufgedampften Gitter an Absorbern aus derselben Deposition verglichen. Hierbei zeigte sich, dass der komplette photolithographische Prozess umfassend optimiert werden musste, da sich zu Beginn durch diese zusätzliche Prozessierung eine Verringerung anstatt der erwarteten Vergrößerung des Wirkungsgrades einstellte. Dies wurde durch eine Variation der für den Liftoff-Prozess verwendeten Lösungsmittel erreicht. Beste Wirkungsgrade wurden mit dem Design B und C erzielt.



**Abbildung 4:** Photolithographisches Griddesign zur Minimierung optischer und ohmscher Verluste.

**Efficiency (%):****Fill Factor (%):****Jsc (mA/cm2):****Voc (mV):**

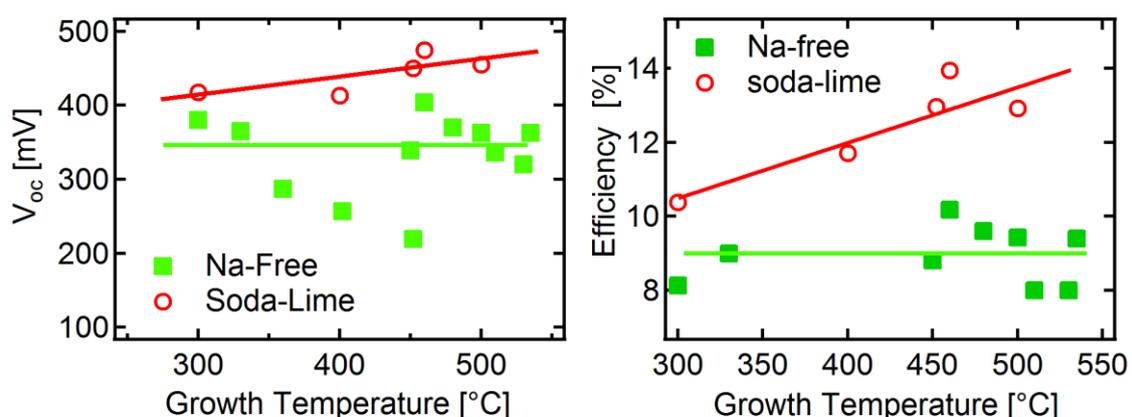
**Abbildung 5:** Gemessene JV-Parameter für unterschiedliche photolithographisch hergestellte Grids auf CIGSe-Solarzellen.

Ein beispielhaftes Ergebnis für die erzielten Solarzellenparameter ist in Abbildung 5 gezeigt. Die besten Solarzellenergebnisse werden für das Grid B erzielt, wobei einige der Solarzellen stark verringerte Wirkungsgrade durch Shuntverluste aufweisen. Die Analyse einer großen Anzahl von photolithographisch prozessierten Zellen, verglichen mit aufgedampften Standardgrids, zeigt dass durch den lithographischen Prozess ein Wirkungsgradgewinn von mehr als +1% erzielt werden kann. Aufgrund des erheblich größeren Aufwands der Prozessierung von photolithographischen Grids wird normalerweise auf diese Variante verzichtet und auf aufgedampfte Grids zurückgegriffen. Wenn man allerdings den im Projekt besten Wirkungsgrad von 17.7% mit aufgedampften Grids zugrunde legt, dann hätte ein lithographisch hergestelltes Grid zu einem Wirkungsgradpotential von ca. 19% geführt. Bei zusätzlicher Aufbringung einer Antireflexionsschicht entspräche dies durch die Vergrößerung des Photostroms einem weiteren Gewinn von ca. 1% absolut, und damit einem Wirkungsgrad von ca. 20%.

### 3.1.5. Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Absorbereigenschaften (AP 3.2)

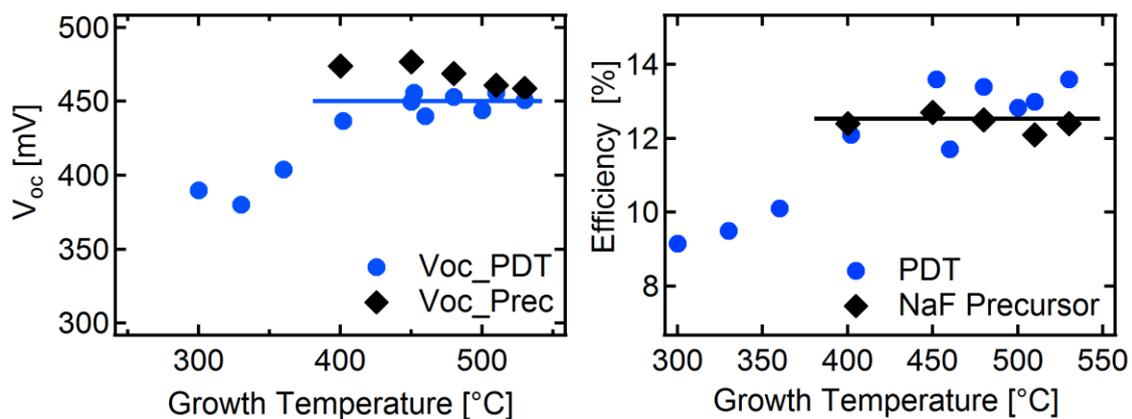
In der Vergangenheit hat es sich gezeigt, dass eine Verbesserung des Wirkungsgrades von CIGSe Solarzellen entscheidend durch eine Erhöhung der Wachstumstemperatur erreicht werden kann. So wurden in den letzten Jahren Wirkungsgrade um 20°C hauptsächlich durch eine Erhöhung der Wachstumstemperatur auf ca. 600°C erzielt, die entweder durch dickeres Glas oder durch hochtemperaturstabiles Spezialglas ermöglicht wurde. Der Grund für die Verbesserung der Solarzelleneigenschaften durch eine Erhöhung der Wachstumstemperatur ist nicht unmittelbar klar. Zum einen könnten verbesserte Kristalleigenschaften, d.h. vergrößerte Körner und damit verringerte Korngrenzen dazu beitragen. Zum anderen verändern sich auch der Galliumgradient und die Natriumzufuhr vom Glas durch eine Veränderung der Proben temperatur. Zudem wurde während der Projektlaufzeit ein neuer Wirkungsgradrekord durch die Arbeitsgruppe am EMPA mit einem Niedertemperaturprozess (<500°C) aufgestellt. Dies veranlasste uns, dieser Fragestellung durch eine systematische Studie nachzugehen. Um den Einfluss des Galliumgradienten von anderen Probeneigenschaften zu trennen, wurde diese Studie an reinem  $\text{CuInSe}_2$ , d.h. ohne Zugabe von Gallium durchgeführt. Um den Einfluss der Proben temperatur während des Schichtwachstums auf die Absorbereigenschaften zu untersuchen, wurde eine Serie von  $\text{CuInSe}_2$  Proben mit unterschiedlicher Natriumzufuhr mit Wachstumstemperaturen zwischen 330°C und 550°C hergestellt. Die Serie beinhaltete auf Glassubstraten mit Na-Barriere abgeschiedene Proben (1) ohne jegliche Na Zufuhr, (2) mit einer NaF Vorläuferschicht, (3) mit Postdeposition Treatment und (4) auf „Standard“ Kalk-Natron abgeschiedene Proben.

In Abbildung 6 werden zunächst die Effizienz und Leerlaufspannung der komplett Na-freien und der auf Standard Kalk-Natronglas hergestellten Proben verglichen. Es zeigt sich, dass die auf Kalk-Natron-Glas abgeschiedenen Proben in der Tat eine deutliche Abhängigkeit von der Substrattemperatur zeigen, d.h. der Wirkungsgrad sowie die Leerlaufspannung nehmen mit zunehmender Substrattemperatur deutlich zu. Im Gegensatz dazu hängt der Wirkungsgrad der auf Na-freien Substraten abgeschiedenen Proben nicht systematisch von der Temperatur ab. Die Leerlaufspannung dieser Proben streut extrem stark und zeigt keine systematische Abhängigkeit.



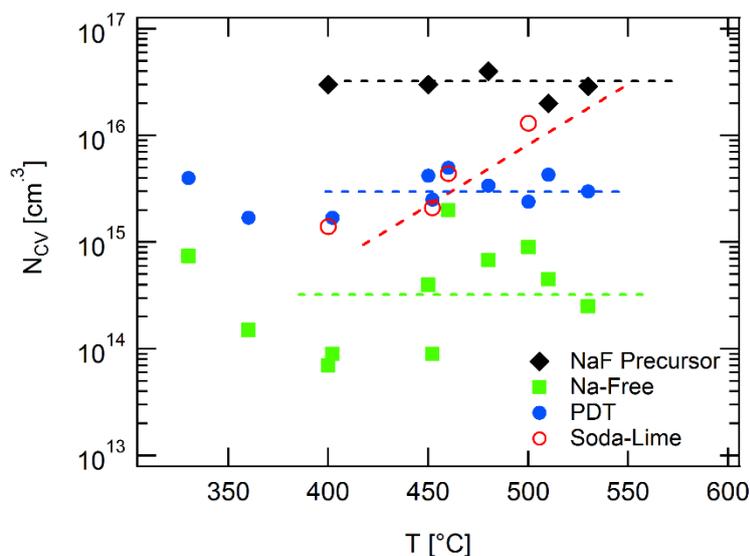
**Abbildung 6:** Leerlaufspannung und Wirkungsgrad von Na-freien und auf Kalk-Natron Glas abgeschiedenen  $\text{CuInSe}_2$  Solarzellen.

Vergleicht man diese Ergebnisse nun mit Absorbieren, bei denen Na während des Wachstums in Form einer NaF Vorläuferschicht vorhanden war, so ergibt sich das in Abbildung 7 gezeigte Bild. Oberhalb einer Substrattemperatur von 400°C zeigen die Wirkungsgrade der NaF-beschichteten als auch der nachbehandelten Proben keine Abhängigkeit von der Substrattemperatur, während unterhalb von 400°C bei den nachbehandelten Proben eine positive Korrelation mit der Temperatur zu beobachten ist. Das gleiche gilt für die Leerlaufspannung. Oberhalb von 400°C zeigt die Spannung keine Abhängigkeit von der Proben temperatur, während unterhalb dieser Temperatur eine Korrelation zu beobachten ist. Zu beachten ist, dass für die mit NaF Vorläuferschicht hergestellten Proben unterhalb von 400°C keine funktionierenden Solarzellen erzielt werden konnten.



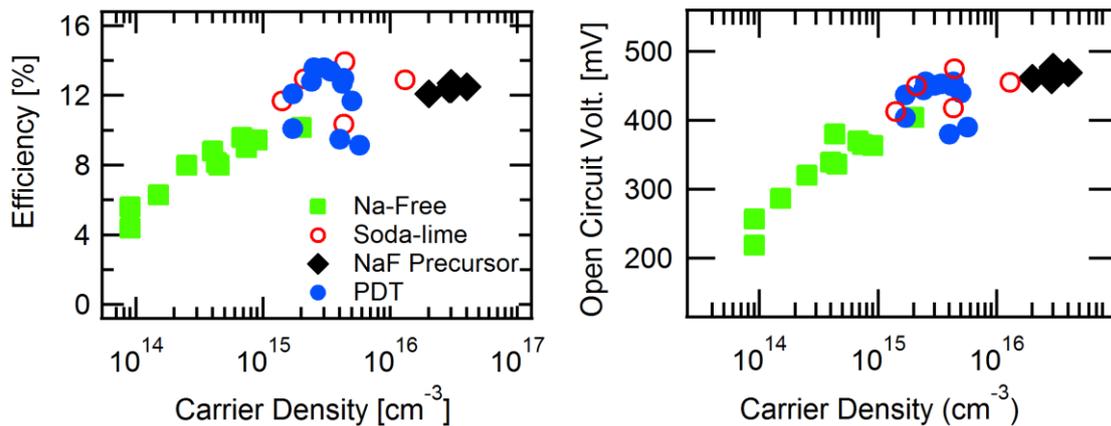
**Abbildung 7:** Leerlaufspannung und Wirkungsgrad von  $CuInSe_2$  Solarzellen, die mit NaF Vorläuferschicht abgeschieden oder mit NaF nachbehandelt wurden.

Durch diese Ergebnisse ergab sich die Vermutung, dass der Haupteffekt der Proben temperatur auf den Wirkungsgrad auf den Einfluss der Na-Diffusion aus dem Glassubstrat zurückzuführen ist. Um dies weiter zu beleuchten, wurde für alle Proben die Ladungsträgerdichte mit Hilfe von Kapazitäts-Spannungsmessungen bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 8 dargestellt.



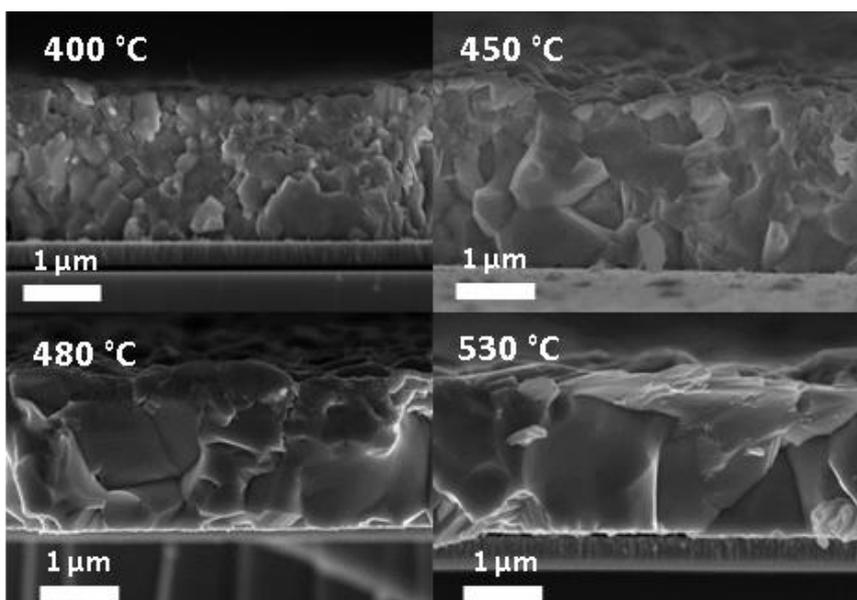
**Abbildung 8:** Ladungsträgerdichte als Funktion der Substrattemperatur während der Abscheidung.

Man sieht, dass in der Tat nur bei den auf Kalk-Natron-Glas abgeschiedenen Proben die Ladungsträgerdichte mit der Substrattemperatur systematisch ansteigt. Bei allen anderen Proben ist die Ladungsträgerdichte entweder konstant, oder variiert so stark, dass keine Korrelation mit der Temperatur auszumachen ist. Dies bestätigt die Hypothese, dass der Haupteffekt der Temperatur in der zunehmenden Diffusion des Na aus dem Glassubstrat, und damit einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte durch einen höheren Na-Gehalt des Absorbers besteht. Die Korrelation der Ladungsträgerdichte mit den Solarzeleigenschaften kann durch eine direkte Gegenüberstellung mit der Effizienz und Leerlaufspannung gezeigt werden, wie in Abbildung 9 ersichtlich wird.



**Abbildung 9:** Wirkungsgrad und Leerlaufspannung als Funktion der Ladungsträgerdichte.

Leerlaufspannung und Wirkungsgrad zeigen eine deutliche Korrelation mit der Ladungsträgerdichte, wobei beide Größen oberhalb einer Ladungsträgerdichte von ca.  $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  zu sättigen beginnen. Die Proben, die mit einer NaF Vorläuferschicht hergestellt wurden, zeigen zwar die höchste Leerlaufspannung (und Dotierung, sowie höchsten Na-Gehalt), jedoch wurden die höchsten Wirkungsgrade für die auf Kalk-Natronglas bzw. die nachbehandelten Proben erzielt. Die mit einer NaF Vorläuferschicht hergestellten Proben zeigen eine starke Abhängigkeit der Morphologie von der Proben temperatur, wie in Abbildung 10 zu sehen ist.

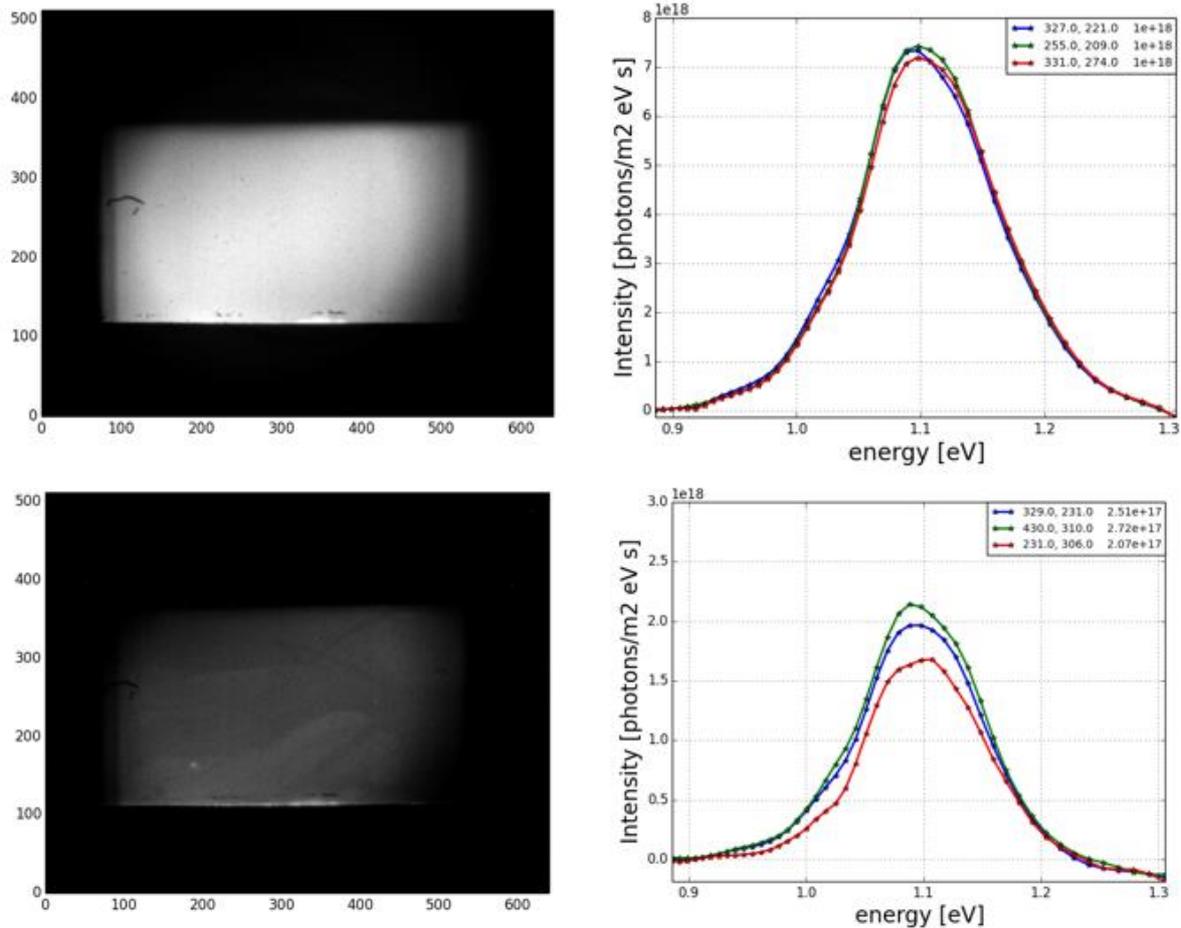


**Abbildung 10:** SEM Querschnittsaufnahmen der  $\text{CuInSe}_2$  Solarzellen mit NaF Vorläufer.

Die Tatsache, dass die elektronischen Eigenschaften sich mit der Wachstumstemperatur verändern, die Korngrößen gleichzeitig aber stark variieren, deutet darauf hin, dass die Korngrenzen den Wirkungsgrad dieser Solarzellen nicht entscheidend beeinflussen. Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als sich normalerweise bei Temperatur-Serien von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  sowohl der Natriumgehalt, Korngrößen als auch der Ga-Gradient verändert.

### **3.1.6. Optimierung des CdS Puffers**

Messungen der Ladungsträgerdichte vor und nach Abscheidung der CdS-Pufferschicht ergaben eine deutliche Verringerung der Lebensdauer nach Abscheidung der Pufferschicht um bis zu einen Faktor 2. Da dieser Effekt in der Literatur für optimierte Solarzellen nicht beobachtet wurde, wurde die Entscheidung getroffen die Pufferschicht zu optimieren um die Lebensdauer verringern zu verringern. Die Verschlechterung der elektronischen Eigenschaften kann auch durch großflächiges Photolumineszenz Imaging beobachtet werden, da die gemessene PL-Effizienz logarithmisch mit der Quasi-Fermi Niveau Aufspaltung der photogenerierten Ladungsträger zusammenhängt. D.h., die mit einem gegebenen Absorbermaterial erzielbare Leerlaufspannung kann durch den Logarithmus der Photolumineszenzintensität abgeschätzt werden. In Abbildung 11 werden PL Bilder einer CIGSe Probe vor und nach der Abscheidung von CdS gezeigt, mit den dazugehörigen über die gesamte Fläche integrierten Spektren.



**Abbildung 11:** Photolumineszenz-Abbildung einer CIGSe Probe vor und nach der CdS Abscheidung.

Man sieht, dass die Spektren sich praktisch nicht unterscheiden, jedoch die absolute PL Intensität nach der CdS Abscheidung um mehr als einen Faktor 3 verringert. Es ist auch eine gewisse Zunahme der Probeninhomogenität nach der CdS Abscheidung zu beobachten. Eine Optimierung der CdS Abscheidung mit sowohl am HZB hergestellten Absorberschichten als auch mit bei der MANZ AG abgeschiedenen Absorbern führte zur Minimierung der Verluste auf ca. 10-20%, wie in Tabelle 2 dargestellt.

sample	Barrier/ precursor	CBD process	CBD temperature	Lifetime before CdS	Lifetime after CdS
301	No/no	1	62-63°C	128 ns	68.5ns
302	No/yes	4	68-70°C	62 ns	49 ns
402	No/yes	3	65°C	62 ns	64.8 ns
1202	Yes/yes	3	65°C	84 ns	78.5

**Tabelle 2:** Ladungsträgerlebenszeiten vor und nach der CdS Abscheidung.

### **3.1.7. Charakterisierung von koverdampften Hochleistungssolarzellen (AP 3.3)**

#### **3.1.7.1. Aufbau experimenteller Anlagen**

Im Verlauf des Projektes wurden in der Abteilung mehrere experimentelle Aufbauten fertiggestellt bzw. in Betrieb genommen, um die relevanten Materialparameter der im Projekt hergestellten CIGSe Schichten schnell charakterisieren zu können. Hierbei handelt es sich um einen zeitaufgelösten Photolumineszenzaufbau (TRPL), ein Glow-Discharge Optical Emission Spectrometer (GDOES), ein Photolumineszenz-Imaging System und ein White Light Reflection System (WLR).

Der TRPL Aufbau erlaubt die Messung von Photolumineszenztransienten mit einer Zeitauflösung von bis zu 200ps in einem Wellenlängenbereich von 900-1400nm. Die Anregung erfolgt mit Hilfe eines gepulsten Diodenlasers mit einer Wellenlänge von 650nm. Der Aufbau wurde so optimiert, dass innerhalb von Minuten vollständige PL-Transienten zur Bestimmung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer gemessen werden können.

Das GDOES Gerät erlaubt eine sehr schnelle Bestimmung von Element-Tiefengradienten mit einer Auflösung von ca. 50nm, welche durch die Abtragung der Probe durch eine Glimmentladung gewonnen werden. Die Hauptarbeit bestand hier darin, geeignete Sputterparameter für CIGSe Proben zu finden und eine quantitative Kalibrierung zu erstellen. Die Messungen der Probenzusammensetzung mit GDOES erlaubte es uns im Projekt den Einfluss der Prozessierungsbedingungen auf den Ga-Gradienten, und durch Bauelementsimulation den Einfluss des Ga-Gradienten auf die Solarzelleneigenschaften zu untersuchen.

Während der Projektlaufzeit wurde ein Photolumineszenzimagingsystem entwickelt und in Betrieb genommen, welches die Aufnahme von PL-Abbildungen von CIGSe Proben mit Hilfe einer InGaAs-Kamera erlaubt. Die Anregung erfolgt über 2 rote Laser mit jeweils 5 Watt Leistung, mit welchen das Substrat homogen ausgeleuchtet werden kann. Dieser Aufbau erlaubte es uns die Probenhomogenität bereits während verschiedener Prozessierungsstufen, etwa direkt nach der Aufdampfung und nach der CdS Beschichtung zu untersuchen. Wichtig ist, dass die Messung hier mit einer AM1.5 vergleichbaren Beleuchtungsstärke durchgeführt werden kann. Für die Verbesserung der Prozesskontrolle bei der Koverdampfung wurde während des Projektes eine Weißlichtreflexionsmethode an der Beschichtungsanlage etabliert, welche die Messungen der optischen Eigenschaften bereits während des Schichtwachstums erlaubt.

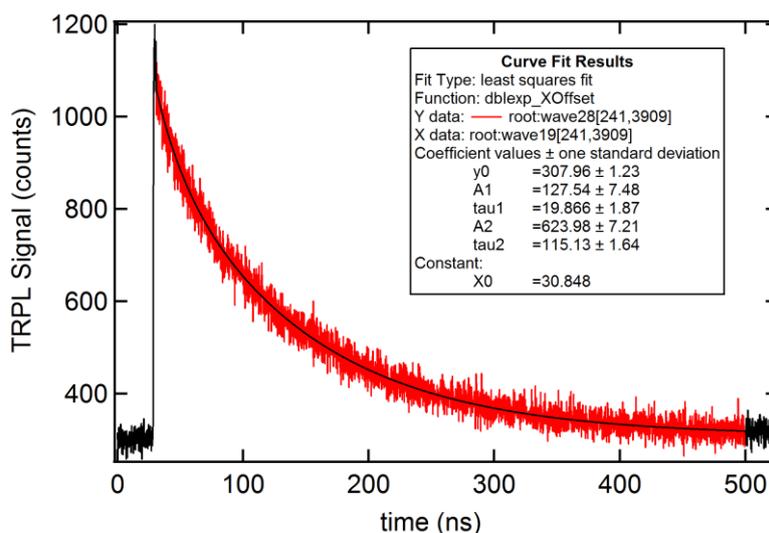
### 3.1.7.2. Messung der Ladungsträgerlebensdauer

Messungen der Ladungsträgerlebensdauer mit Hilfe von zeitaufgelöster Photolumineszenz ergeben eindeutige Korrelationen der elektronischen Eigenschaften mit den Rückkontakteigenschaften, wie im Folgenden dargestellt wird.

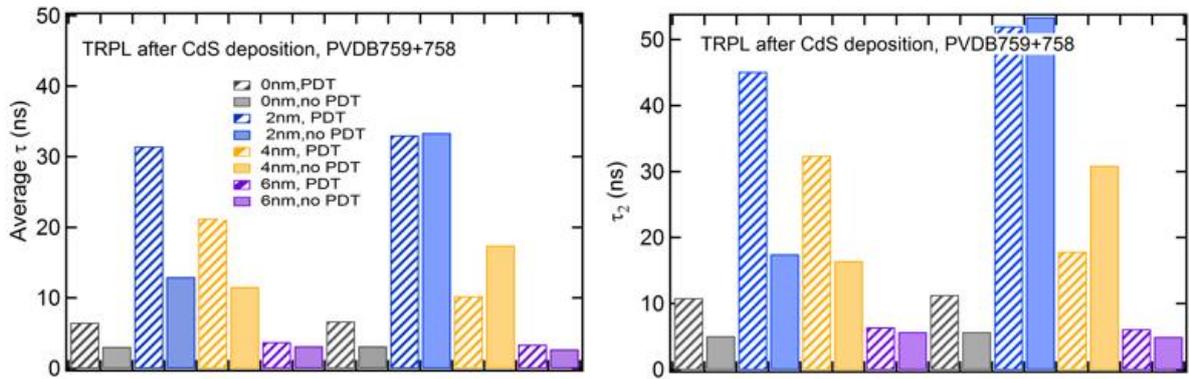
Eine typische TRPL Messung an einer CIGSe Absorberschicht ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Transiente kann durch einen doppel-exponentiellen Fit beschrieben werden. Ein solches biexponentielles Verhalten kann durch verschiedene Effekte bedingt werden, wie z.B. Oberflächenrekombination oder Diffusion der Ladungsträger nach der Anregung durch den Laser. Um einen vergleichbaren Wert für alle Messungen zu erhalten, der nicht von einem spezifischen Modell abhängt, kann der statistische Durchschnitt gebildet werden:

$$\tau = (A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2) / (A_1 + A_2).$$

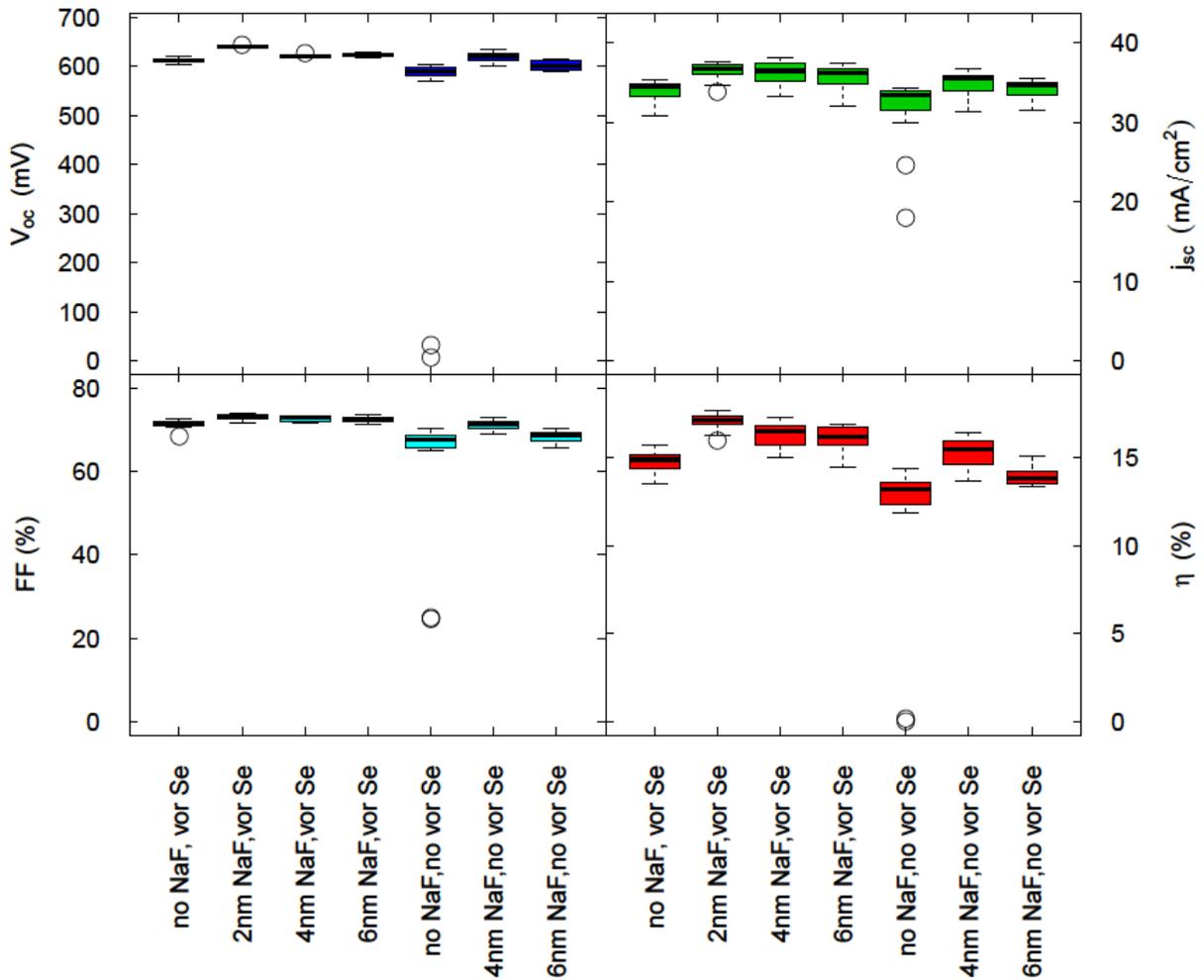
In obigem Beispiel ergibt sich ein Wert von 98ns. Ein Vergleich der so ermittelten Lebenszeiten für die mit unterschiedlichen Rückkontakten hergestellten Proben ergibt eine starke Korrelation zwischen der Art der Rückkontaktbehandlung und der Ladungsträgerlebensdauer. Dies ist in Abbildung 13 dargestellt. Man sieht, dass sowohl Schichten die ohne NaF Vorläuferschicht, als auch Schichten die mit 6nm NaF Vorläuferschicht hergestellt wurden, eine deutliche kürzere Ladungsträgerlebenszeit aufweisen als Proben die mit einer Vorläuferschicht von 2nm oder 4nm abgeschieden wurden. Dies wurde in einem Kontrollversuch bestätigt. Die Wiederholung des Experiments zeigt auch, dass die Abhängigkeit von der Na-Nachbehandlung weniger eindeutig ist. Während es im ersten Versuch so aussah, als ob Proben mit Na-Nachbehandlung eine längere Lebensdauer aufweisen, so waren diese im 2ten Versuch entweder gleich, oder größer ohne Nachbehandlung. Die starke Abhängigkeit der Ladungsträgerlebensdauer zeigt deutlich, dass Na am Rückkontakt und während des Wachstums eine wichtige Rolle spielt. Es wird auch deutlich, dass ein zu hoher Na-Gehalt in der Probe zu einer Verschlechterung der elektronischen Eigenschaften führt.



**Abbildung 12:** Typische Photolumineszenztransiente einer CIGSe Schicht. Die Transiente kann mit einer schnellen und einer langsameren Lebenszeit beschrieben werden. Zur besseren Vergleichbarkeit wird immer zusätzlich die gemittelte Lebensdauer angegeben.



**Abbildung 13:** Vergleich der Ladungsträgerlebenszeiten vor und nach der Deposition der CdS Pufferschicht. Sowohl die längere Lebensdauer  $\tau_2$  als auch die mittlere Lebensdauer ist zum Vergleich dargestellt.



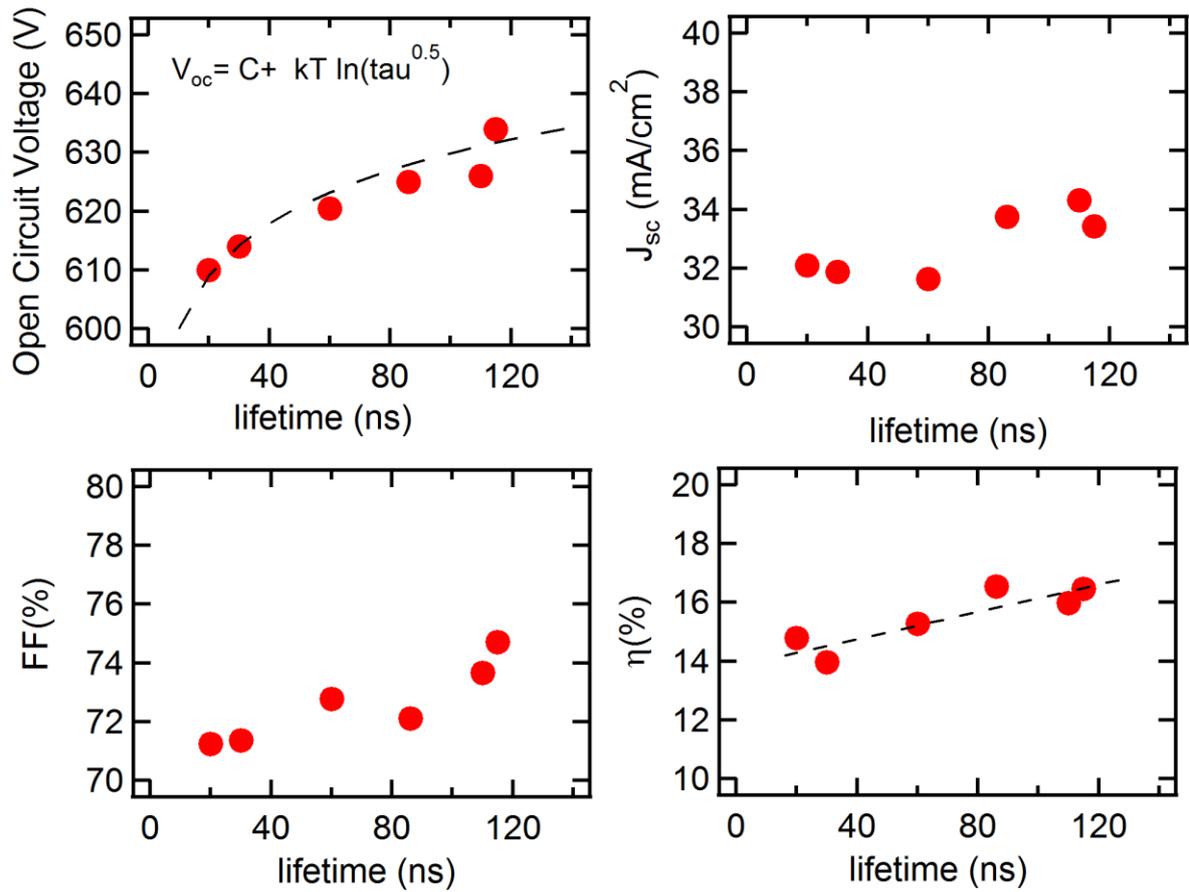
**Abbildung 14:** Solarzellenparameter der mit modifizierten Rückkontakten und unterschiedlicher Na-Zufuhr hergestellten Proben.

Aus den Absorberschichten wurden mit Hilfe des am HZB etablierten Baselineprozesses Solarzellen durch die Aufbringung einer CdS-Pufferschicht im chemischen Bad, und einer i-ZnO und ZnO:Al Fensterschicht durch Magnetronspütern hergestellt. Die Solarzellenparameter der mit modifizierten Rückkontakten und PDT hergestellten Proben sind in Abbildung 14 dargestellt.

Auch hier zeigt sich, dass sowohl die höchste Leerlaufspannung als auch die höchsten Wirkungsgrade mit einer 2nm dicken NaF Vorläuferschicht erreicht werden konnte. Der geringste Wirkungsgrad wurde für eine Probe erzielt, welche weder eine NaF Vorläuferschicht besaß, und welche nicht vor Beginn der eigentlichen CIGSe Beschichtung vorselenisiert wurde. Dies spricht dafür, dass die Eigenschaften des Molybdän bzw. der sich beim Prozess bildenden MoSe Schicht für die Qualität der Solarzelle von großer Wichtigkeit ist.

### **3.1.7.3. Korrelation der Solarzellenparameter mit der Minoritätsladungsträgerlebenszeit**

Ein Ziel des Projektes war es, eine Charakterisierungsmethodologie zu etablieren, welche eine Diagnose der Funktionslimitierungen der hergestellten Absorber und Solarzellen erlaubt. Die Charakterisierungsergebnisse sollten dabei in ein Bauelements simulationsprogramm (SCAPS 1D) einfließen und mit einem geeigneten Modell eine genaue Vorhersage und Erklärung der Solarzelleneigenschaften erlauben, und damit auch die Optimierung der Solarzellen ermöglichen. Wie bereits erwähnt, wurde als eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden eine schnelle Bestimmung der Minoritätsladungsträgerlebenszeit mit Hilfe von TRPL im Projekt aufgebaut. Um festzustellen, ob es sich hierbei wirklich um eine für die Funktion der Bauelemente relevante Größe handelt, muss eine Korrelation der Solarzellenparameter mit den gemessenen Lebensdauern nachgewiesen werden. Dass dies der Fall ist, wird in Abbildung 15 gezeigt. Es zeigt sich, dass sowohl Wirkungsgrad als auch Leerlaufspannung direkt mit der Ladungsträgerlebenszeit korrelieren. Aus dieser Korrelation wird auch deutlich, dass für hohe Wirkungsgrade > 18% lange Ladungsträgerlebenszeiten notwendig sind. Die Korrelation der Leerlaufspannung mit der Lebensdauer kann durch ein theoretische Model der Volumenrekombination beschrieben werden.



**Abbildung 15:** Korrelation der Solarzellenparameter mit der Lebenszeit. Alle Solarzelleneigenschaften haben eine positive Korrelation mit der Minoritätsladungsträgerlebenszeit.

### 3.1.7.4. Bauelementsimulation mit SCAPS 1D

Um eine rationale Beschreibung der CIGSe Solarzellenfunktion zu ermöglichen, wurde ein Simulationsmodell auf Basis von SCAPS 1D entwickelt, mit denen die gemessenen Zellparameter reproduziert werden konnten. Ziel war es, so viele Messergebnisse wie möglich in die Simulation einfließen zu lassen, darunter die Ladungsträgerkonzentration, Lebensdauer- und Ga-Gradienten. Vor allem der wirkliche Ga-Gradient wurde bisher in Bauelement-Simulationen zu wenig berücksichtigt, gleichzeitig spielt er erfahrungsgemäß eine sehr wichtige Rolle. In Abbildung 16 werden die Ergebnisse der Simulation einer typischen CIGSe Solarzelle gezeigt. In der Simulation wurde der mit GDOES bestimmte Ga-Gradient, die mit CV gemessenen Ladungsträgerdichte und die mit TRPL gemessenen Ladungsträgerlebenszeit berücksichtigt. Um die experimentellen JV-Parameter zu reproduzieren (schwarze Kreise) wird eine Grenzflächendefektdichte mit entweder Donatoren oder Akzeptoren mit variierender Defektdichte angenommen. Man sieht, dass die experimentellen Ergebnisse sehr gut mit der Annahme von Akzeptor-artigen Grenzflächendefekten mit einer Flächendichte von knapp  $10^{12} \text{cm}^{-2}$  simuliert werden können.

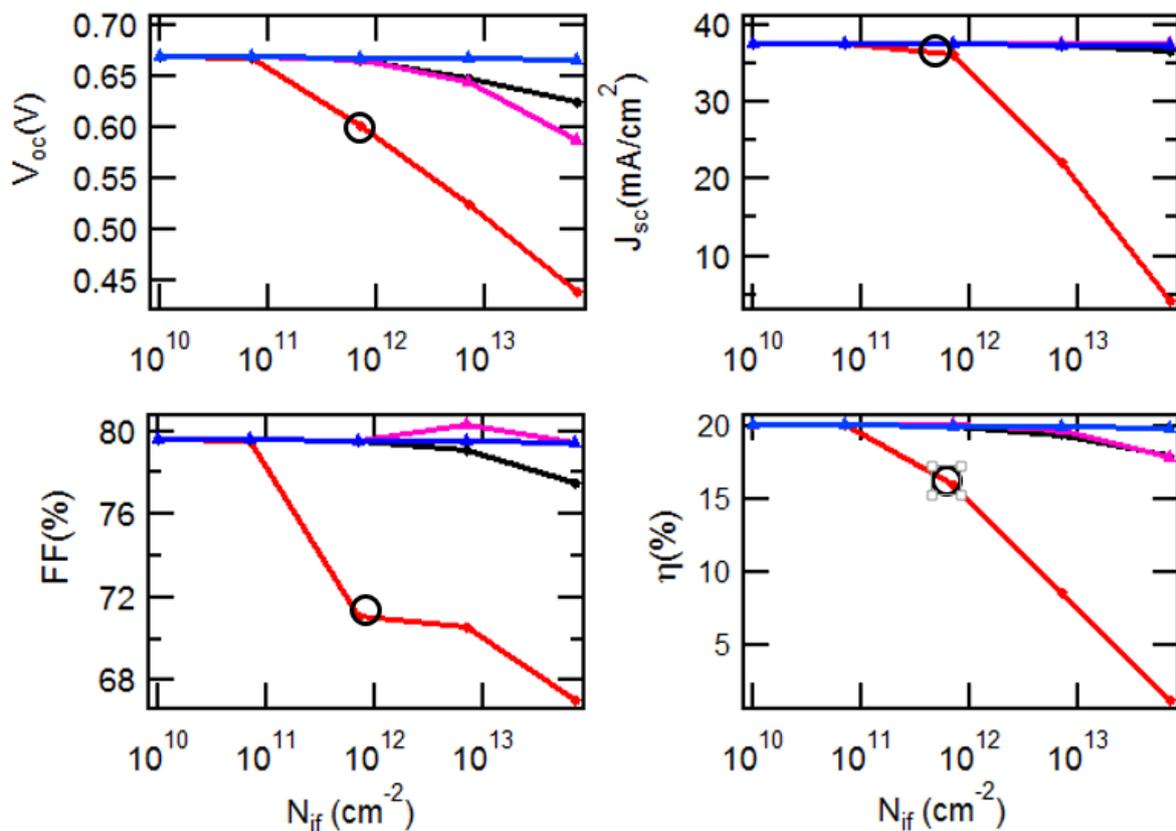
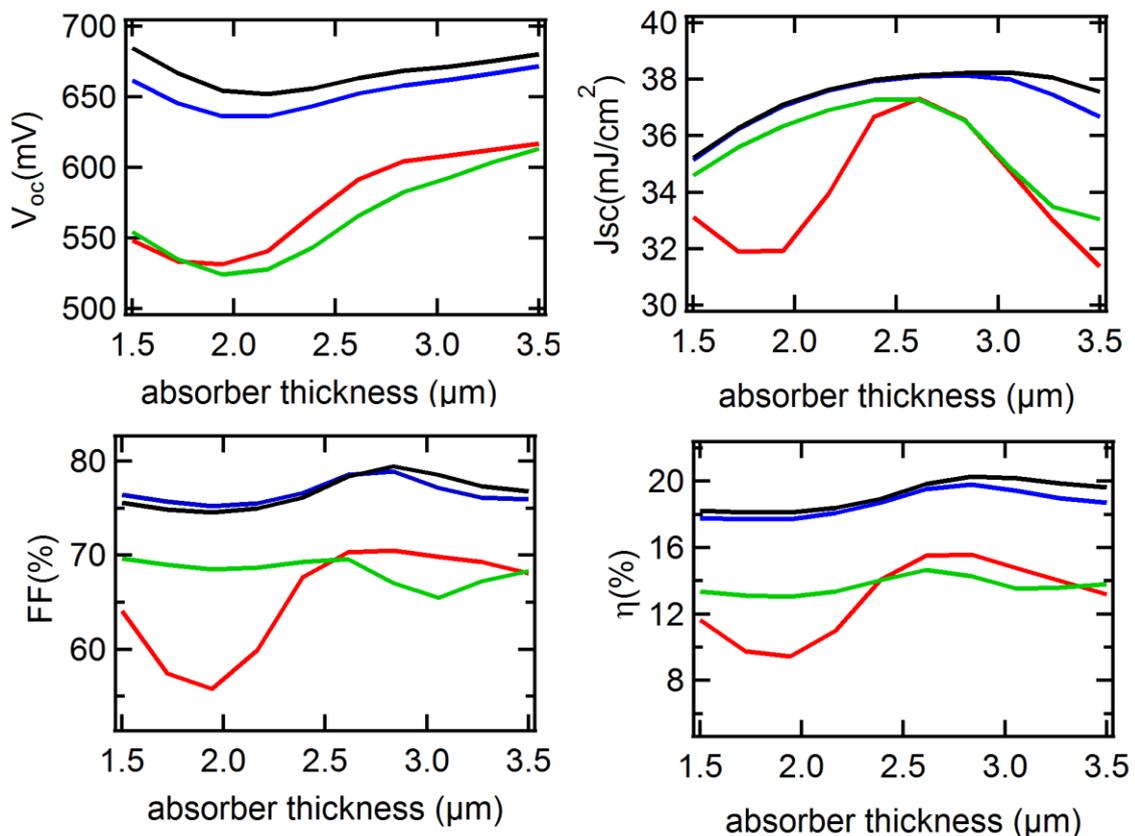


Abbildung 16: Ergebnis der Bauelement-Simulation mit SCAPS 1D.

Die Simulation deutet darauf hin, dass die größte Limitierung der Solarzellenfunktion durch einen akzeptorartigen Grenzflächendefekt gegeben ist, und unterstreicht daher die Wichtigkeit der Optimierung und des Verständnisses der Puffer/Absorbergrenzfläche.

### 3.1.7.5. Abhängigkeit der Zellparameter von der Probendicke (AP 3.1.2)

Da zum einen die Schwankungsbreite der experimentell erzielten Solarzellenparameter relativ groß war, und zum anderen die Beschichtungsanlage durch eine Umstrukturierungsmaßnahme und dem damit verbundenen Umzug für einige Zeit nicht zur Verfügung stand, wurde die zu untersuchende Reduktion der Absorberschicht innerhalb einer Parameterstudie modelliert. Hierbei wurde der gemessene Galliumgradient für eine typische 2 Mikrometer dicke Probe zugrunde gelegt, und dann die Minoritätsladungsträgerlebenszeit und die Grenzflächendefekte variiert. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Abbildung 17 dargestellt.

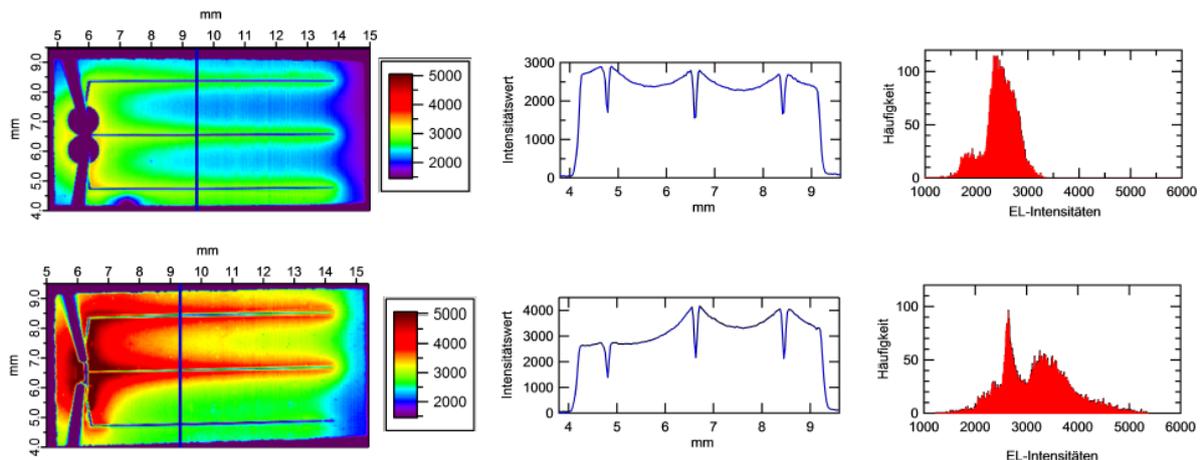


**Abbildung 17.** Abhängigkeit der Solarzellenparameter von der Probendicke, simuliert mit Hilfe von SCAPS 1D.

Man sieht, dass die Leerlaufspannung sich für alle angenommenen Lebensdauern und Defekte erst mit abnehmender Probendicke verringert, und dann für eine Probendicke unterhalb von 2 Mikrometer wieder erhöht. Gleichzeitig nimmt jedoch der Strom für die dünneren Schichten deutlich ab, so dass der höchste Wirkungsgrad für eine Dicke von ungefähr 2.9 Mikrometer erreicht wird. Interessanterweise ist dies auch die Probendicke der Niedertemperatur-Weltrekordzelle von EMPA. Für eine geringere Probendicke als 2.9 Mikrometer nimmt der Wirkungsgrad erst ab, und sättigt dann bei ca. 18% für die größeren Lebenszeiten und bei ca. 14% für die Annahme einer 10ns Lebenszeit. Etwas unerwartet verhält sich die Probe mit dem tiefen Akzeptordefekt am Heteroübergang. Hier nimmt der Wirkungsgrad erst für Probendicken unterhalb von 2.5 Mikrometer ab, und nimmt dann sogar noch einmal leicht zu für Probendicken unterhalb 1.8 Mikrometer. Es ist jedoch zu betonen, dass hier eine hohe Grenzflächendefektdichte angenommen wurde, so dass der Wirkungsgrad für die dünneren Proben unterhalb von 12% liegt. Es lässt sich schlussfolgern, dass für hocheffiziente CIGSe Solarzellen mit langen Minoritätsladungsträgerdichten eine signifikante Effizienzsteigerung durch eine Erhöhung der Probendicke von 2 Mikrometer auf ca. 3 Mikrometer erreicht werden kann. Ob sich die Wirkungsgraderhöhung (ca. 2% absolut) in industriellem Maßstab lohnt, hängt von den Material- und Prozesskosten ab. Es ist hier auch noch einmal zu sehen, wie wichtig trotz eines Galliumgradienten die Erhöhung der Volumenlebensdauer ist. Eine Erhöhung der Minoritätsladungsträgerdauer um einen Faktor 20, von 10ns auf 200ns, bringt einen absoluten Wirkungsgradgewinn von 4%.

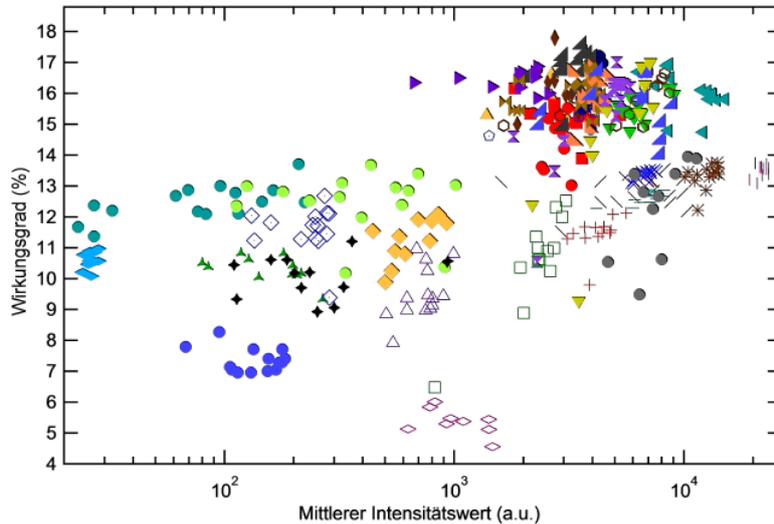
### 3.1.7.6. Untersuchung der Probenhomogenität mit optischen Verfahren (AP3.3.3)

Abbildung 18 zeigt Elektrolumineszenz (EL) Messungen zweier CIGSe Solarzellen, die mittels 3-stufiger Koverdampfung hergestellt wurden. Der Messplatz wurde am HZB aufgebaut und ist ein wichtiges Tool zur Untersuchung der Probenhomogenität.



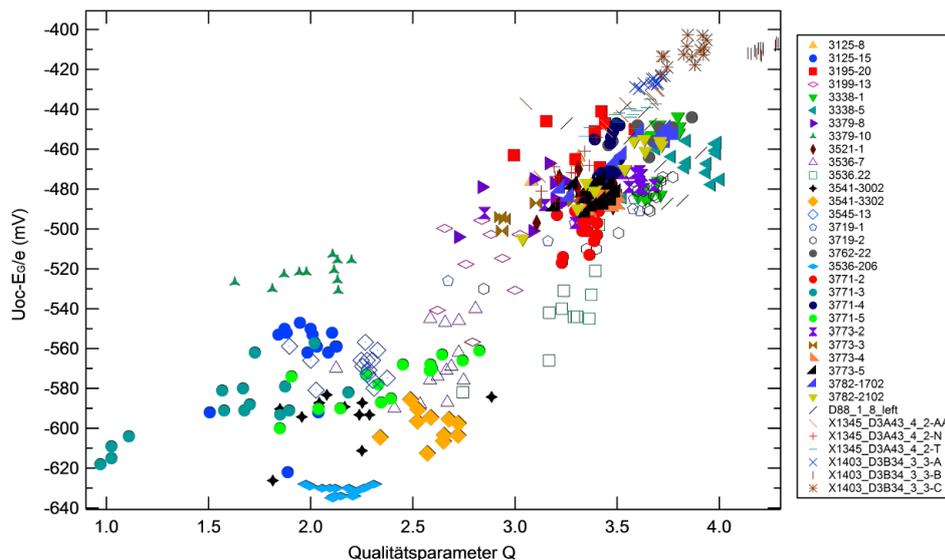
**Abbildung 18:** Elektrolumineszenzabbildung von 2 verschiedenen koverdampften CIGSe Solarzellen. Die obere Probe ist deutlich homogener als die untere Probe. Dies korreliert mit der Effizienz von  $\eta=16.36\%$  gegenüber  $14.4\%$  für die obere/untere Solarzelle.

Für eine große Anzahl von CIGSe Solarzellen wurde eine Analyse der Elektrolumineszenz durchgeführt und auf den Einfluss von Inhomogenitäten untersucht. Für den Wirkungsgrad ergab sich die in Abbildung 19 gezeigte Abhängigkeit von der mittleren Intensität der EL.



**Abbildung 19:** Korrelation des Wirkungsgrades mit der mittleren EL-Intensität der Solarzellen

Man sieht, dass sich hier nur eine mäßige Korrelation ergibt. Dies liegt daran, dass sowohl Spannung als auch Kurzschlussstrom stark schwanken und die Homogenität der Proben in dieser Darstellung noch nicht berücksichtigt wurde. Eine deutlich bessere Korrelation der Solarzeleigenschaften ergibt sich, wenn man die um die Bandlücke korrigierte Leerlaufspannung einem Qualitätsindikator  $Q$ , bei welchem die mittlere Lumineszenzintensität durch die Breite der Intensitätsverteilung korrigiert wird, gegenüberstellt (Abbildung 20).



**Abbildung 20.** Korrelation zwischen bandlückenkorrigierter Leerlaufspannung und Qualitätsparameter  $Q$ , welcher die Probeninhomogenität berücksichtigt.

Obwohl hier noch eine signifikante Streuung der Werte auftritt, ist eine klare Korrelation zwischen den beiden Parametern erkennbar. Dies zeigt, dass eine Bestimmung der Homogenität bzw. der Inhomogenität der Proben durchaus sinnvoll ist, und solche Inhomogenitäten bei der Bewertung von Lumineszenz-Bildern unbedingt berücksichtigt werden sollten.

### **3.1.7.7. Proben austausch mit Manz**

Innerhalb AP3.1/3.3 fanden mehrere Proben austausche mit dem Projektpartner Manz CIGS Technology GmbH und der Schott AG statt. Unterschiedliche Absorberschichten mit/ohne CdS-Beschichtung wurden dem HZB zur Verfügung gestellt. Diese wurden zu kompletten Solarzellen weiterverarbeitet und mittels zeitaufgelöster Photolumineszenz (TRPL) untersucht. Die JV-Parameter der Manz-Proben wurden mit SCAPS 1D mit Hilfe der gemessenen GDOES Tiefenprofile, Lebenszeiten und Ladungsträgerdichten simuliert. Für eine vergleichende Studie wurden K-behandelte Gläser von Schott bei Manz und am HZB beschichtet und analysiert.

### **3.1.8. Zusammenfassung Teil 1**

Ziel des Teilvorhabens war es durch die Herstellung von Modellsystemen, die Optimierung der Abscheidungsbedingungen und detaillierte Charakterisierung sowie numerische Modellierung ein tieferes Verständnis der für hohe Wirkungsgrade erforderlichen Materialgrößen zu erreichen, sowie die Reproduzierbarkeit und Probenhomogenität zu verbessern. Folgende Hauptergebnisse konnten im Projektverlauf erzielt werden.

- (1) Eine Erhöhung der Substrattemperatur während der CIGSe Abscheidung führt hauptsächlich zu einer verstärkten Eindiffusion von Natrium aus dem Glassubstrat, was eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration zur Folge hat. Wird Na unabhängig vom Glassubstrat als Vorläufer zugeführt, während der Abscheidung oder durch Nachbehandlung, ist eine erhöhte Substrattemperatur nicht notwendig.
- (2) Durch reproduzierbare Probenserien wurden optimale Bedingungen für den CIGSe Rückkontakt gefunden, nämlich eine 2nm dünne NaF Vorläuferschicht, die vor der eigentlichen Abscheidung selenisiert wird.
- (3) Eine Verringerung der Probendicke führt ohne zusätzliches Lighttrapping zu einer Verringerung des Wirkungsgrades, bedingt durch die geringere Lichtabsorption. Geringere Kosten durch eine potentielle Absorberschichtdickenreduktion in industriellen Prozessen muss deshalb der Wirkungsgradreduktion gegenübergestellt werden.
- (4) Bauelementmodellierung mit SCAPS 1D unter Berücksichtigung experimentell bestimmter Größen, insbesondere des gemessenen Ga-Gradienten, ergab eine

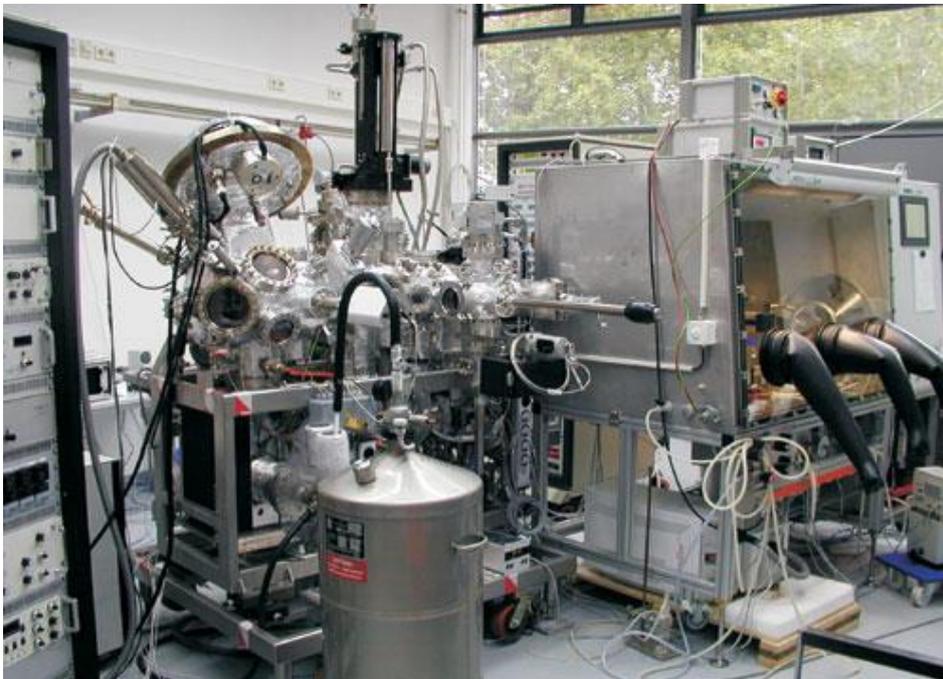
Limitierung der gegenwärtig hergestellten CIGSe Solarzellen durch tiefe Akzeptoren an der CdS/CIGSe Grenzfläche. Diese Modellierung zeigte außerdem, dass für Wirkungsgrade  $> 20\%$  eine Ladungsträgerlebenszeit  $> 100\text{ns}$  notwendig ist. Eine Optimierung der Solarzellen und Module sollte deshalb auf die konsistente Erhöhung der Lebenszeit auf  $100\text{ns}$  und eine Optimierung des Heterogrenzflächenübergangs zielen. Dieser Punkt wird weiter unten durch die Arbeiten der CISSY-Gruppe weiter diskutiert werden.

- (5) Die untersuchten CIGSe Solarzellen zeigen zum Teil signifikante Inhomogenitäten, welche mit EL und PL Imaging Verfahren charakterisiert und klassifiziert werden können. Zur Maximierung des Modulwirkungsgrades ist es absolut notwendig, Inhomogenitäten durch geeignete Prozessanpassung zu minimieren.

## 3.2. Teil 2: Oberflächen- und Grenzflächencharakterisierung

### 3.2.1. Photoelektronenspektroskopie als oberflächensensitive Untersuchungsmethode und die CISSY-Anlage

Der Schwerpunkt der Untersuchungen der CISSY-Gruppe liegt auf der Photoelektronenspektroskopie (PES), die zur Oberflächen- und Grenzflächencharakterisierung eingesetzt wurde. PES basiert auf dem photoelektrischen Effekt, der auf der Emission von Elektronen aus einem Festkörper durch Anregung mit energiereicher Röntgenstrahlung beruht. Bei bekannter Anregungsenergie kann durch Messung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen die so genannte Bindungsenergie der Elektronen bestimmt werden, die charakteristisch für die Energieniveaus der Atome jedes Elements ist. PES liefert Informationen über die elementare Zusammensetzung der Oberfläche, chemische Bindungsverhältnisse und elektronische Eigenschaften wie den Abstand zwischen Valenzband und Fermienergie. Aufgrund der mittleren freien Weglängen von Elektronen im Festkörper beschränkt sich die Informationstiefe auf wenige Atomlagen. Ein Sonderfall ist die Hochenergiephotoelektronenspektroskopie (HAXPES) mit Anregungsenergien von 2 keV – 10 keV am KMC-1 Strahlrohr bei BESSY II ist eine noch relativ neue Methode und dient zur Untersuchung oberflächennaher Bereiche bis in eine Tiefe von ca. 30 nm. Die gewonnenen Informationen entsprechen denen der Standard-PES. Die für die Labormessungen eingesetzte sog. CISSY-Anlage des HZB am Standort Adlershof ist in der Abbildung 21 dargestellt [1].



**Abbildung 21:** CISSY System am Standort Adlershof mit UHV Analyseeinheit (links im Bild) und Handschuhbox (rechts im Bild).

### **3.2.2. Untersuchungen der CIGSe-Absorberoberflächen/ Vordere Grenzfläche (AP3.3.1)**

Die komplexe Oberflächenchemie der CIGSe-Absorber ist bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, ist aber noch immer nicht vollkommen verstanden. Dies liegt auch daran, dass je nach Herstellungsmethode, Probenstöchiometrie und Vorgeschichte sehr unterschiedliche Oberflächenzusammensetzungen vorliegen können. Ein wesentlicher Störfaktor ist dabei die Kontamination und Oxidation der Oberfläche durch den Probentransfer von der Depositionsanlage zur Oberflächenanalytik durch die Umgebungsluft. Um diesen Faktor auszuschalten, haben wir eine Vakuumtransfereinrichtung entwickelt, die den direkten Transfer der Proben von der Herstellung in einer Ko-Verdampfungskammer zur Analytik in einer Ultrahochvakuumkammer ohne Bruch des Vakuums ermöglicht [2].

Schwerpunkt der Untersuchungen innerhalb des Projektes war der Einfluss unterschiedlicher Vor- und Nachbehandlungen während der Absorberpräparation, die Rolle von Alkaliionen auf der Oberfläche des Absorbers sowie dessen oberflächliche Zusammensetzung, insbesondere das Verhältnis der Kationen Cu, Ga und In zueinander. Ein weiteres Thema war die Untersuchung der Diffusion von Cadmiumionen aus dem CdS-Puffer in die Chalkopyritschicht.

#### **3.2.2.1. Einfluss der Prozessführung auf die Absorberoberflächeneigenschaften**

Im Rahmen des Arbeitspaketes AP 3.1 wurden am HZB in Wannsee in der Abteilung E-IT verschiedene  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGSe) Dünnschichtabsorber auf unterschiedlichen Substraten mit unterschiedlicher Vorbehandlung und unterschiedlicher Prozessführung in einer speziellen Depositionsanlage (PVD-B genannt) abgeschieden. In dieser Anlage können gleichzeitig bis zu neun Glassubstrate unter identischen Bedingungen beschichtet werden, so dass zu jedem Prozess immer auch eine Referenzsolarzelle angefertigt werden kann.

Zur Charakterisierung der Stöchiometrie-abhängigen Eigenschaften von Cu-reichen bzw. Cu-armen Absorberoberflächen wurden Abbruchexperimente durchgeführt. Hierfür wurde im Vergleich zu einem kompletten 3-stufigen Hochtemperaturprozess (B538) der Prozess nach Vollendung der 2. Stufe bei Cu-reicher Zusammensetzung abgebrochen (B537). Neben dem, von Schott innerhalb des comCIGS I Projektes entwickelten, hochtemperaturstabilen Glas12 Substrat wurden auch Glassubstrate mit Na-Diffusionsbarriere sowohl mit, als auch ohne zusätzliche Na-Vorläuferschicht verwendet. Damit soll der Einfluss der Na-Versorgung auf das Wachstum und die Qualität der CIGSe Schichten in Bezug auf erreichbare Effizienzen untersucht werden. Die unterschiedlichen Absorberschichten, die Absorberoberflächen (vordere Grenzfläche) sowie die daraus entstandenen Referenzsolarzellen wurden innerhalb des Arbeitspakets AP 3.3 untersucht und charakterisiert. Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der mittels XPS und UPS vermessenen Proben samt Bezeichnung, Prozessbedingung und Vorbehandlung. Es sind die Effizienzen der Referenzsolarzellen angegeben, deren Absorber unter den gleichen Prozessbedingungen hergestellt und im Baseline-Prozess (HZB-Standard) zur fertigen CIGSe Dünnschichtsolarzelle weiterverarbeitet wurden. Die Proben

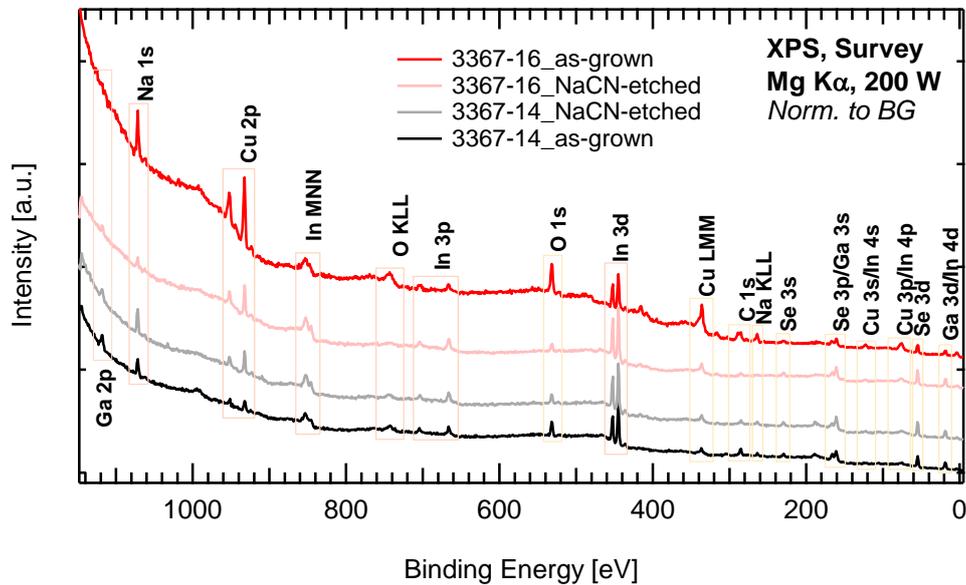
wurden alle auf Basis des 3-stufigen Hochtemperaturprozesses (610°C) hergestellt, wobei Abweichungen davon in der Spalte „Prozessbedingungen“ kenntlich gemacht sind.

Die am HZB hergestellten CIGSe Absorber wurden am HZB Standort Adlershof im Institut E-IH mittels PES an der CISSY Anlage in Bezug auf ihre oberflächennahe Zusammensetzung untersucht. Dazu wurden die Proben nach ihrer Herstellung unter Schutzgas von Wannsee nach Adlershof transportiert und zunächst in einem abgeschlossenen Bereich in sauerstofffreier Umgebung (Handschuhbox) gelagert. Von dort ist ein direkter Transfer in den Ultrahochvakuum-Teil (UHV) des CISSY Systems möglich, ohne die Proben der Luft und damit Sauerstoff aussetzen zu müssen. In der UHV Analyseeinheit des CISSY Systems wurden dann Untersuchungen mittels Röntgenstrahlung (XPS bei 1253,6eV) und Ultraviolettstrahlung (UPS bei 21,22eV) mit dem Ziel durchgeführt, die Oberflächenzusammensetzung sowie die Energetik der Oberfläche, d.h. die Lage der Valenzbänder und die Austrittsarbeit zu ermitteln.

Bat ch	Probe	Prozessbedingungen	GI as	Na-Vorläufer	Effizienz
7	B53 3341-22	Standard mit Abbruch nach Stufe 2, Cu-reich	S G	Standard	8,0
	3341-24	Standard mit Abbruch nach Stufe 2, Cu-reich	S G	12nm NaF	8,0
8	B53 3377-1	Standard, In-reich	S G	12nm NaF	12,9
	3354-24	Standard, In-reich	S G	Standard	11,9
8	B53 3367-14	Standard, In-reich	12	Standard	15,2
	3367-16	Standard mit Abbruch nach Stufe 2, Cu-reich	12	Standard	9,9
4	B55 3387-3	Standard, 3min Vorselenisierung, PDT NaF: 12nm@330°C ohne Se / 20min	S G	Standard	16,5
	3387-6	Standard, 3min Vorselenisierung, PDT NaF: 12nm@330°C ohne Se / 20min	S G	4 nm NaF	16,5
3	B56 3387-9	Standard, PDT NaF: 12nm@330°C ohne Se / 16min	S G	Standard	15,2
	3387-12	Standard, PDT NaF: 12nm@330°C ohne Se / 16min	S G	4 nm NaF	15,2

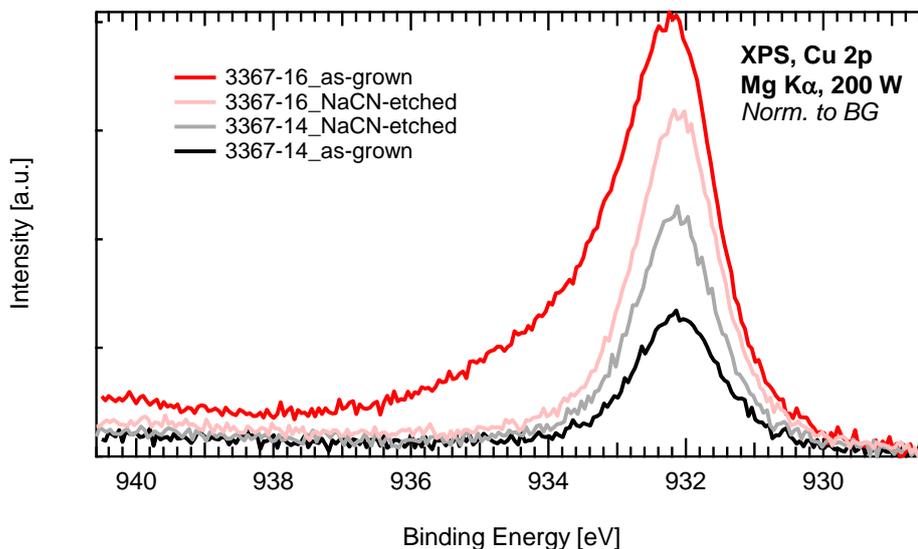
Tabelle 3: Zusammenstellung der mittels XPS/UPS untersuchten Proben in der CISSY Anlage.

Außerdem wurden farblich diejenigen Proben zusammengefasst, die jeweils auf Glas desselben Lieferanten hergestellt wurden. Für die Vergleichsreihen wurde Na-freies Glas von St.Gobain (SG) und Glas 12 von Schott (12) verwendet. Die Eigenschaften der Absorber bzw. der Referenzsolarzellen lassen sich natürlich über die Farbkodierung hinaus vergleichen. Im Folgenden werden jedoch die Ergebnisse der XPS/UPS Messungen vorerst nur anhand dieses Schemas betrachtet.



**Abbildung 22:** XP-Übersichtsspektren der Proben 3367-14 und 3367-16 jeweils vor und nach der NaCN Behandlung.

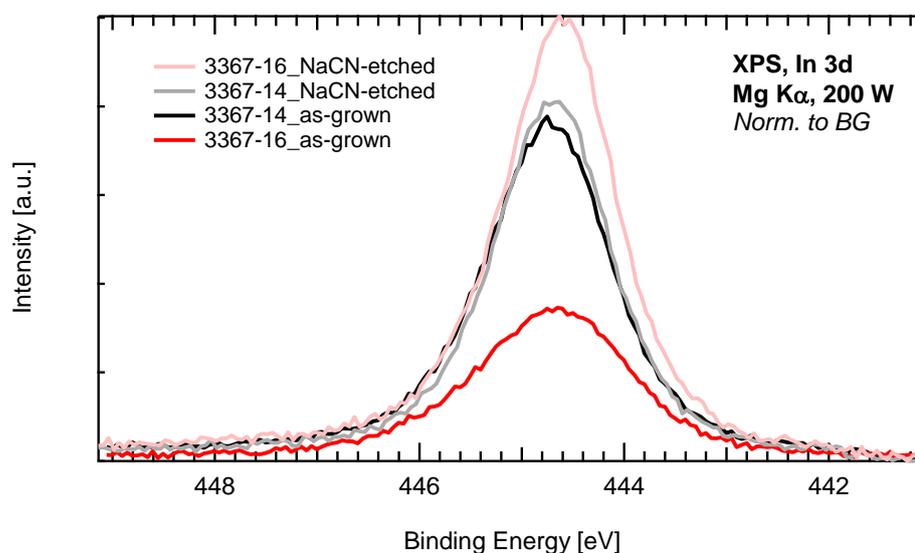
Die Analyse des CIGSe Absorbers beginnt mit der Messung des Absorbers, so wie er nach seiner Herstellung aus der PVD-B Anlage entnommen wurde. Dabei kommt dieser mit Umgebungsluft in Berührung, die Wasser und Sauerstoff enthält und dadurch die Oberfläche verändert. Deshalb wurde eine zweite Messung durchgeführt, nachdem die Probe für 3min in wässriger NaCN Lösung (als Alternative zu KCN mit denselben Eigenschaften) im Chemieabzug geätzt wurde. Auch dieses Mal wird der Absorber Umgebungsatmosphäre ausgesetzt, jedoch ist die Zeitspanne zwischen dem Ätzen und dem Einschleusen in das CISSY System mit ca. 5 min deutlich kürzer. Der Behandlungsschritt erfolgte in Analogie zum Standardherstellungsprozess von CIS Solarzellen, als Reinigungsschritt zum Entfernen von überschüssigem CuS.



**Abbildung 23:** XP-Detailspektren der Cu 2p<sub>3/2</sub> Linie der Proben 3367-14 und 3367-16 jeweils vor und nach der NaCN Behandlung.

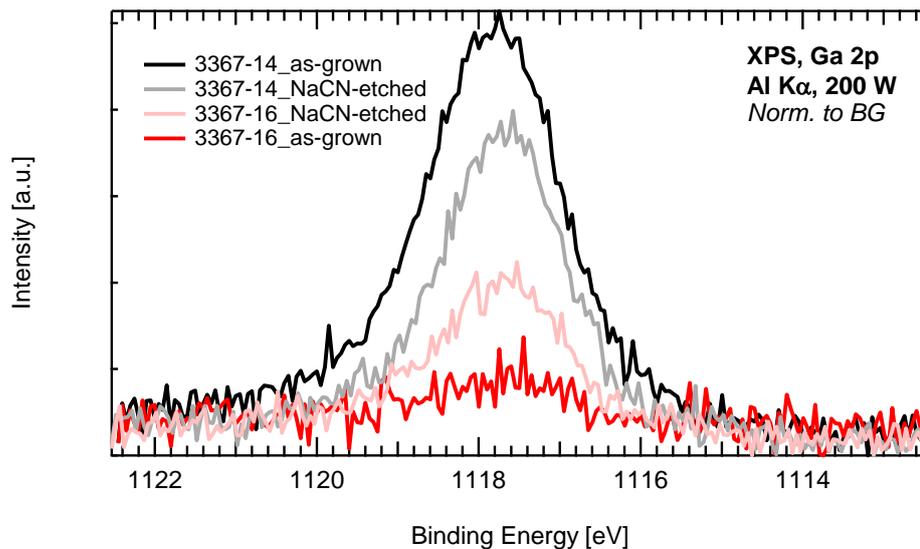
Exemplarisch werden im Folgenden die XP- und UP-Spektren des Probenpaares B538/3367-14 und -16 vorgestellt. Die restlichen vier Probenpaare wurden ebenfalls nach demselben Verfahren gemessen und ausgewertet, jedoch werden diese Spektren im Einzelnen nicht gezeigt. In Abbildung 22 sind die mittels XPS ( $\text{MgK}\alpha$  bei 200 W) aufgenommen Übersichtsspektren der Proben vor und nach der NaCN-Behandlung dargestellt. Deutlich sind die Cu, In, Ga, Se und Na Linien samt dazugehöriger Auger-Peaks zu sehen. Darüber hinaus sind Peaks verursacht durch eine Kontamination mit O und C bei Bindungsenergien von 531eV und 285eV zu erkennen. Diese Elemente lassen sich nicht vollständig durch die Behandlung mit NaCN entfernen, werden aber durch diese stark reduziert. Des Weiteren sind zur besseren Übersichtlichkeit die Spektren auf der Intensitätsachse verschoben, so dass sie nicht mehr übereinander liegen. Eine detaillierte Analyse erfolgte anhand von Einzelspektren, die bei einer höheren Auflösung aufgenommen wurden.

In Abbildung 23 sind die XP-Detailspektren der Cu 2p<sub>3/2</sub> Linien bei einer Bindungsenergie von 932 eV übereinander dargestellt. Bei allen Spektren ist ein konstanter Untergrundwert abgezogen, so dass diese auf der rechten Seite bei derselben Intensität starten (dies gilt für alle im Folgenden gezeigten Spektren). Deutlich ist eine Schulter bei der Cu-reichen Probe 3367-14 zu höheren Bindungsenergien hin im Bereich von 934 eV zu erkennen. Diese kann mit einer CuSe Fremdphase erklärt werden, die im Cu-reichen Präparationsregime an der Oberfläche segregiert und bei der Cu im Oxidationszustand +2 vorliegt. Ansonsten passt die Lage der Hauptlinie des Cu 2p<sub>3/2</sub> Übergangs bei 932 eV sehr gut zu einwertigem Cu der Chalkopyrit-Phase bei allen untersuchten Proben. Die Höhe der Peaks spiegelt den relativen Anteil an Cu im oberflächennahen Bereich wieder. Die Cu-reiche Probe 3367-16 enthält deutlich mehr Cu als die In-reiche Probe 3367-14. Nach dem NaCN-Ätzen bleibt dieser Unterschied bestehen,



**Abbildung 24:** XP-Detailspektren der In 3d<sub>5/2</sub> Linie der Proben 3367-14 und 3367-16 jeweils vor und nach der NaCN Behandlung.

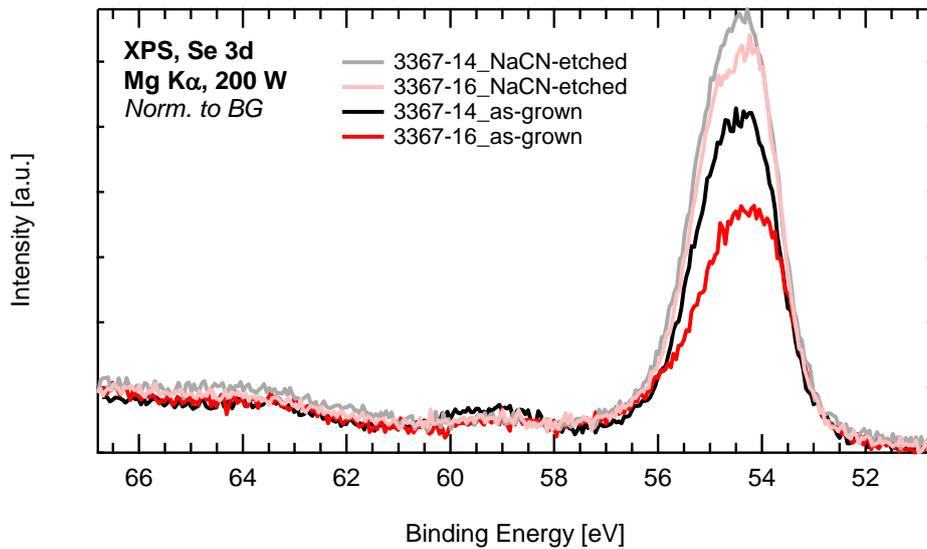
schwächt sich aber ab. Alles in allem spiegeln die Kurven den Herstellungsprozess wider. In Abbildung 24 sind die XP-Detailspektren der In  $3d_{5/2}$  Linien bei einer Bindungsenergie von 444,5eV übereinander dargestellt. Die Bindungsenergielage passt gut zu Chalkopyrit und die Intensitäten spiegeln ebenfalls den Herstellungsprozess wider. Vor dem Ätzen wird das In-Signal (rote Kurve) durch die vorhandenen CuSe-Schicht gedämpft, wobei nach dem NaCN-Ätzen, d.h. nach Entfernen der CuSe-Schicht, dieses Signal überproportional ansteigt. Im In-reichen Wachstumsregime (Standardprozess) bleibt der In-Gehalt vor und nach der NaCN-Behandlung unverändert, was darauf hindeutet, dass In-reiche Schichten weniger anfällig auf äußere Einflüsse (Kontamination von O und C) reagieren.



**Abbildung 25:** XP-Detailspektren der Ga  $2p_{3/2}$  Linie der Proben 3367-14 und 3367-16 jeweils vor und nach der NaCN Behandlung.

In Abbildung 25 sind die XP-Detailspektren der Ga  $2p_{3/2}$  Linien bei einer Bindungsenergie von 1118 eV dargestellt. Auch dieses Mal passen die Bindungsenergien gut zu Chalkopyrit. Vor dem Ätzen wird das Ga-Signal (rote Kurve), wie bei den In-Linien zuvor, durch die vorhandene CuSe-Schicht gedämpft. Nach dem NaCN-Ätzen, d.h. nach Entfernen der CuSe-Schicht bleiben diese Intensitätsverhältnisse bestehen, werden aber abgeschwächt. Die nominell Cu-reichere Schicht 3367-16 hat einen geringeren Ga-Gehalt an der Oberfläche als die Cu-ärmere Schicht 3367-14.

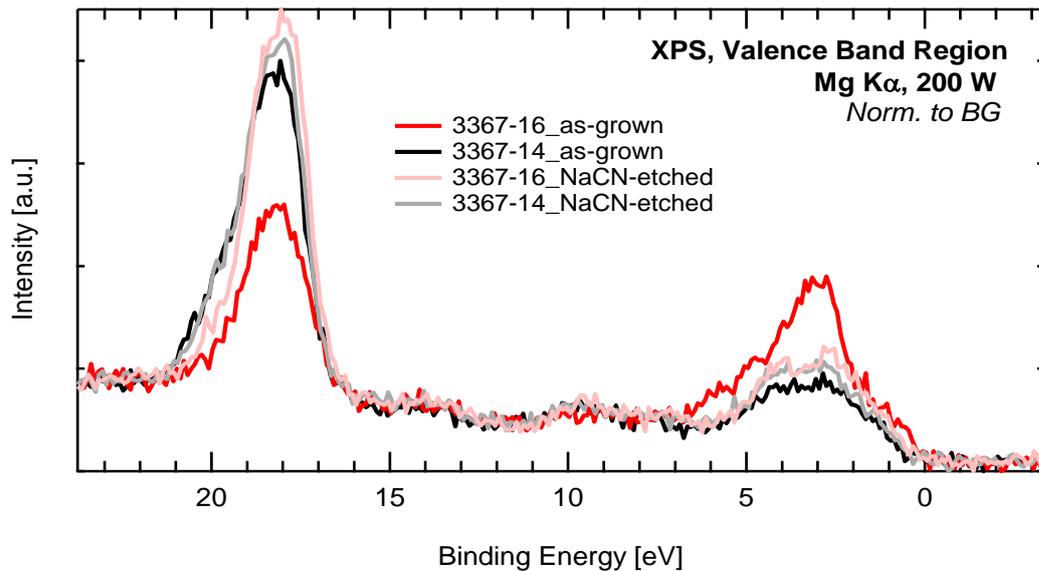
In Abbildung 26 sind die XP-Spektren der Se 3d Linien (Se  $3d_{5/2}$  und Se  $3d_{3/2}$ ) bei einer Bindungsenergie von 54 eV zu sehen. Im Gegensatz zu den kationisch wirkenden Cu-, In- und Ga-Spezies erscheint die Bindungsenergielage der Se 3d Peaks stabiler und unabhängig von der Konzentrationsverteilung der Metalle an der Oberfläche und passen sehr gut zu den Literaturwerten von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Auch die Intensität der Se 3d Linie nach dem NaCN Schritt scheint unabhängig von den Konzentrationsverhältnissen der Metalle an der Oberfläche zu sein.



**Abbildung 26:** XP-Detailspektren der Se 3d (5/2+3/2) Linie der Proben 3367-14 und 3367-16 jeweils vor und nach der NaCN Behandlung.

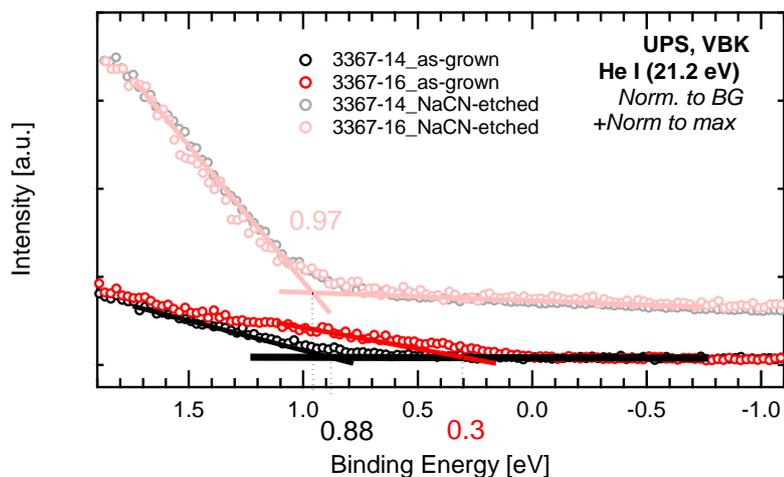
Vor dem Ätzen wird das Se-Signal (rote Kurve) vornehmlich durch die segregierte CuSe Phase bestimmt, danach spiegelt die Intensität die Elementverteilung in der Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Phase wider.

In Abbildung 27 ist das vordere Valenzband samt In 4d/Ga 3d Peak bei etwa 20 eV Bindungsenergie, aufgenommen mit MgK $\alpha$  Strahlung bei 200 W zu sehen. Außer dem erhöhten Cu-Anteil, der sich in einem Peak bei 3eV ausdrückt und der einem Cu 3d-Se Valenzbindungszustand zugeordnet werden kann, sind nur marginale Veränderungen im vorderen Valenzband zu sehen. Am In 4d Peak (Dublett) ist nach dem Ätzen noch eine Schulter zu höheren Bindungsenergien zu erkennen, die dem Ga 3d Dublett zugeordnet werden kann. Eine genauere Untersuchung der für die Energetik der Halbleiteroberfläche relevanten Messgrößen wie Valenzbandmaximum und Austrittsarbeit erfolgte mittels UP Spektroskopie bei einer deutlich verbesserten Auflösung unter Verwendung von ultravioletter Strahlung erzeugt durch die He I Anregung in einer speziellen, mehrfach differentiell gepumpten Gasentladungslampe. Mittels linearer Extrapolation erfolgte die Bestimmung des Valenzbandmaximums  $E_V - E_F$  und der Austrittsarbeit  $\Phi$ . Beide Größen können sowohl durch Adsorbate als auch durch intrinsische Terminierungseffekte (Oberflächenzustände) stark beeinflusst werden. Da diese Methode äußerst empfindlich auf Verunreinigungen ist, werden im Folgenden nur die auf den NaCN geätzten Proben ermittelten Größen gegenübergestellt. In den Abbildungen 28 und 29 sind die UP Spektren der Proben 3367-14 und 3367-16 jeweils vor und nach der NaCN Behandlung für das vordere Valenzband (Valenzbandeinsatz) und die Sekundärelektronenkante zu sehen.

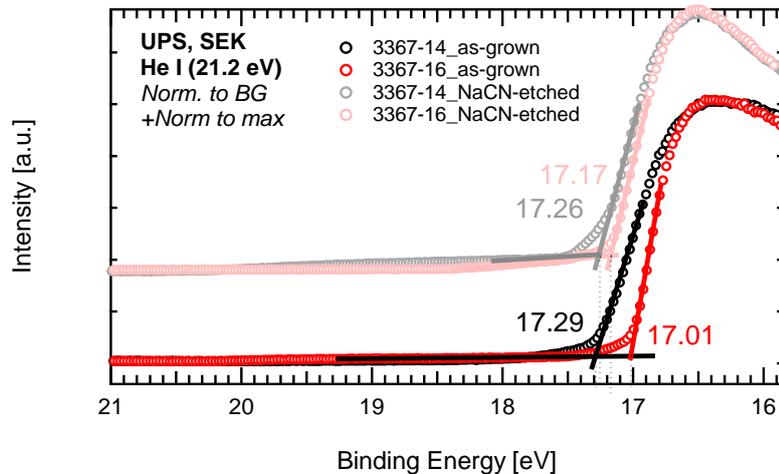


**Abbildung 27:** XP-Detailspektren der *In 4d* Region ( $5/2+3/2$ ) und des vorderen Valenzbandes der Proben 3367-14 und 3367-16 jeweils vor und nach der NaCN Behandlung.

Es zeigt sich, dass die Valenzbandmaxima der nominell Cu-reichen und der nominell In-reichen Probe wider Erwarten den gleichen Wert von  $E_V-E_F=0,97\text{eV}$  haben (ermittelt durch lineare Extrapolation). Außerdem liegt die Austrittsarbeit mit einem sehr ähnlichen Wert für beide Proben mit  $\Phi=(21,22-17,22)\text{eV}=4,0\text{eV}$  im Bereich für CIGSe typische Werte. Die Vermutung liegt nahe, dass nach dem NaCN Ätzen Zustände auf der Oberfläche (Defektniveaus verursacht durch Oberflächenzustände oder Adsorbate) vorliegen, die das Fermi-Niveau pinnen und die Valenzbandkante  $0,97\text{eV}$  unterhalb des Fermi-Niveaus festhalten. Die Tatsache, dass der Absorber in beiden Fällen (Probe 3367-14 und 3367-16) mit einer Bandlücke von etwa  $1,1\text{eV}$  im Volumen p-leitend ist, deutet auf eine starke Bandverbiegung an der Chalkopyritoberfläche hin, die bei einer Kontaktbildung mit CdS in die richtige Richtung weist.



**Abbildung 28:** UP-Spektren des Valenzbandeinsatzes der Proben 3367-14 und 3367-16 jeweils vor und nach der NaCN Behandlung. Die Bestimmung des Valenzbandmaximums  $E_V-E_F$  erfolgte mittels linearer Extrapolation.



**Abbildung 29:** UP-Spektren der Sekundarelektronenkante der Proben 3367-14 und 3367-16 jeweils vor und nach der NaCN Behandlung zur Bestimmung der Austrittsarbeit mittels linearer Extrapolation.

Analog zum Probenpaar 3367-14 und 3367-16 wurden die Probenpaare 3341-22 und 3341-24, 3377-1 und 3354-24, 3387-3 und 3387-6, sowie 3387-9 und 3387-12 vermessen (siehe Abbildung 4) und ausgewertet. Dazu wurde von den Einzelspektren zuerst ein linearer Untergrund abgezogen, bevor je nach Bedarf ein oder mehrere Voigtprofile angefitet wurden, um Intensität, Bindungsenergielage und Halbwertsbreite zu bestimmen. Zur Ermittlung der oberflächennahen Konzentration  $c$  einer Spezies wurde dann die Intensität  $I$  durch den Photoionisationsquerschnitt  $\sigma$ , die inelastische freie Weglänge der Photoelektronen  $\lambda$  im Material sowie die Transmissionsfunktion  $T$  geteilt. Die Werte für  $\sigma$ ,  $\lambda$  und  $T$  liegen entweder elementspezifisch tabelliert vor oder sie werden in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der betrachteten Elektronen berechnet. Geometrische Faktoren oder die Flussdichte der Anregung spielen in dieser Betrachtung keine Rolle, da sie sich bei der Bestimmung relativer Konzentrationen unterschiedlicher Elemente an derselben Probe aufgrund identischer experimenteller Bedingungen gegenseitig aufheben.

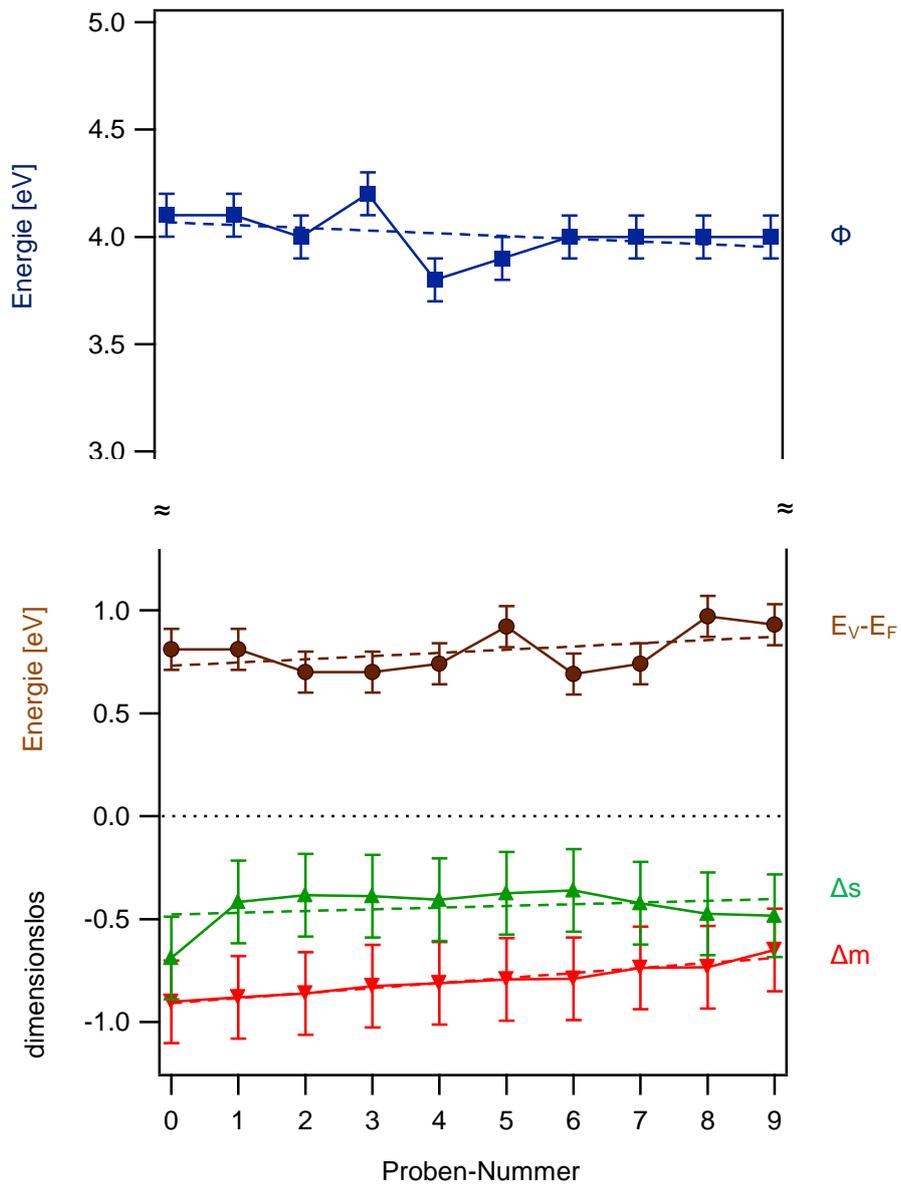
h	Batc	Probe	$\Delta m$	$\Delta s$	$E_V-E_F$ [eV]	$\Phi$ [eV]
	<b>B537</b>	<b>3341-22</b>	-0,736	-0,423	0.74	4.0
		<b>3341-24</b>	-0,650	-0,483	0.93	4.0
	<b>B538</b>	<b>3377-1</b>	-0,902	-0,688	0.81	4.1
		<b>3354-24</b>	-0,879	-0,416	0.81	4.1
	<b>B538</b>	<b>3367-14</b>	-0,792	-0,375	0.92	3.9
		<b>3367-16</b>	-0,734	-0,474	0.97	4.0
	<b>B554</b>	<b>3387-3</b>	-0,811	-0,406	0.74	3.8
		<b>3387-6</b>	-0,789	-0,360	0.69	4.0
	<b>B563</b>	<b>3387-9</b>	-0,861	-0,383	0.70	4.0
		<b>3387-12</b>	-0,826	-0,388	0.70	4.2

*Tabelle 4: Zusammenstellung der Stöchiometrieverhältnisse und der Energetik an der Oberfläche der mittels XPS/UPS untersuchten Proben.*

Die Voraussetzung für die Richtigkeit dieser Berechnung ist die Annahme einer homogenen Oberfläche. Im Falle der polykristallinen Chalkopyritoberfläche muss davon ausgegangen werden, dass Abweichungen davon zu erheblichen Fehlern führen können. Neben den Cu 2p-, In 3d-, Ga 2p- und Se 3d-Linien wurden auch die Na 1s-, F 1s-, und O 1s-Linien ausgewertet, da diese Spezies die Oberfläche bedecken und das Messsignal der anderen Linien beeinflussen. Im Weiteren werden diese Linien jedoch nicht gezeigt. In Abbildung 4 sind die Stöchiometrieverhältnisse, ausgedrückt durch die Molekularitätsabweichung  $\Delta m = ([Cu]/([In]+[Ga]))-1$  und die Stöchiometrieabweichung  $\Delta s = (2 \cdot [S]/([Cu]+3 \cdot ([In]+[Ga])))-1$ , sowie Valenzbandmaximum  $E_V-E_F$  und Austrittsarbeit  $\Phi$  der untersuchten Proben nach dem Ätzen zusammengefasst. Auf die Auflistung der Resultate vor dem NaCN-Ätzen wurde verzichtet, da angenommen wird, dass eine erhöhte Sauerstoffkontamination durch Kontakt mit Luft während des Transports zu einer starken Verfälschung der Ergebnisse führt. Es sei trotzdem angemerkt, dass die Zusammensetzung der Proben vor der NaCN Behandlung den gewählten Prozessbedingungen entspricht, d.h. die Proben 3341-22, 3341-24 und 3367-16 waren wie erwartet Cu-reich. Im Gegensatz dazu sind alle Proben nach der NaCN-Behandlung Cu-arm, d.h.  $\Delta m < 0$ . Außerdem scheinen die CIGSe Schichten an der Oberfläche ebenfalls selenarm zu sein, d.h.  $\Delta s < 0$ . Des Weiteren liegt das Valenzbandmaximum  $E_V-E_F$  bei allen Proben bei etwa 0,8eV. Bei einer Bandlücke von etwa 1,1eV für  $Cu(In,Ga)Se_2$  bedeutet dies eine ausgeprägte Bandverbiegung nach unten. Die genaue Ursache dieser Bandverbiegung ist unklar. Am plausibelsten erscheint aufgrund der gewonnenen Stöchiometriedaten ( $\Delta m < 0$ ,  $\Delta s < 0$ ), dass sich eine n-leitende, Cu- und Se-arme Chalkopyritphase an der Oberfläche ausgebildet hat. Der Nachweis einer  $Cu(In,Ga)_3Se_5$  oder  $Cu(In,Ga)_5Se_8$  Defektphase gelingt nicht, wobei tendenziell die Ausbildung der  $Cu(In,Ga)_5Se_8$  Phase aufgrund der höheren Konzentration an Gruppe III Elementen trotz einer zu geringen S-Konzentration favorisiert wird. Der Verdacht liegt nahe, dass die Ausprägung dieser Phase nicht homogen ist, sowohl lateral auf der Oberfläche als

auch in der Tiefe des Materials. Hinzu kommen Korngrenzenbereiche, die je nach Korngröße in einer groben Abschätzung bis zu 10% der Probenoberfläche ausmachen können und, in denen eine starke Abweichung von einem homogenen Schichtsystem vorliegt. Ebenso können Rauigkeitseffekte (nicht näher spezifiziert) nicht ausgeschlossen werden, die zu einer Verfälschung der XPS Resultate führen können.

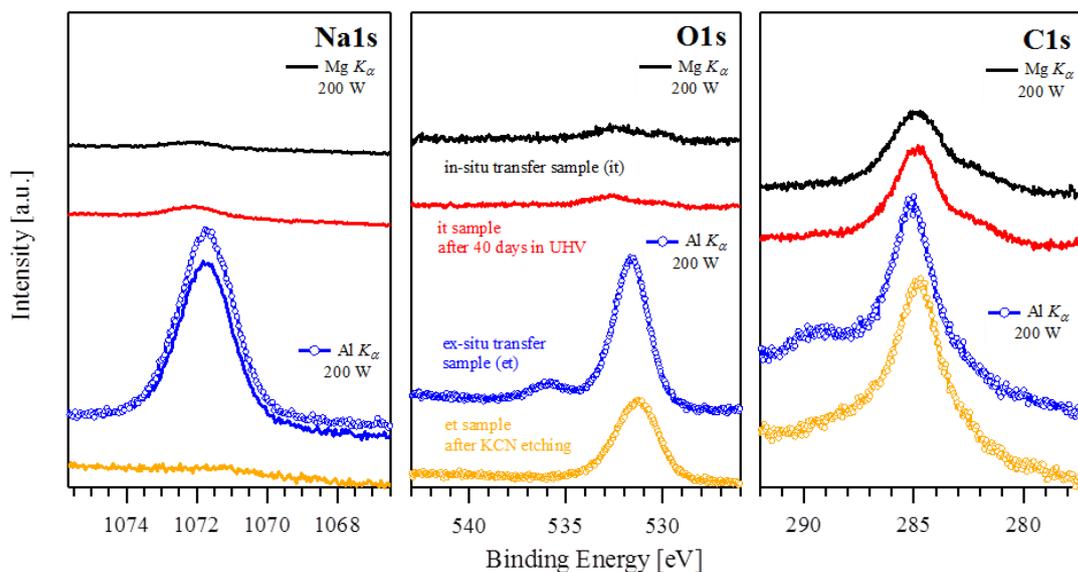
In Abbildung 5 sind noch einmal die Werte aus Abbildung 4 grafisch aufbereitet. Dabei wurden die Proben so umsortiert, dass  $\Delta m$  zunimmt. Außerdem wurden lineare Fits eingezeichnet, um Trends zu verdeutlichen. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem  $\Delta m$  auch  $E_V - E_F$  tendenziell ansteigt, wogegen der Anstieg von  $\Delta s$  schwächer ausfällt. Die Austrittsarbeit  $\Phi$  nimmt mit zunehmendem  $\Delta m$  ab. Der Größtfehler in  $\Delta m$  und  $\Delta s$  wurde mit  $\pm 0,2$  aufgrund der Unsicherheit in der Berechnung von  $\sigma$ ,  $\lambda$  und  $T$  großzügig abgeschätzt. Es lässt sich anhand der Daten kein Zusammenhang zwischen Oberflächenzusammensetzung und Präparationsmethode feststellen. Die Vermutung liegt nahe, dass sowohl die NaF-Vorbehandlung des Substrates als auch NaF-Nachbehandlung des Absorbers vor allem die Volumeneigenschaften der Schicht und weniger deren Oberfläche beeinflusst.



**Abbildung 30:** Graphische Zusammenstellung der Werte für  $\Delta m$ ,  $\Delta s$ ,  $E_V-E_F$  und  $\Phi$  über der Proben-Nummer, deren Reihenfolge auf der Sortierung von  $\Delta m$  nach aufsteigender Größe beruht

### 3.2.2.2. In-situ Transfer von CIGSe Proben für die XPS-Analyse

In 2014 schon wurde der erste erfolgreiche in-situ Transfer einer CIGSe Probe (3-Stufen Herstellungsprozess) von der PVD-B Anlage in Berlin Wannsee zur CISSY Analyseanlage in Adlershof mit einer speziell dafür konstruierten UHV-Einheit durchgeführt. Es wurden in-situ transferierte Proben mit ex-situ transferierten (im Folgenden als *is* bzw. *es* bezeichnet) und KCN geätzten Proben miteinander verglichen [2].



**Abbildung 31:** XP Spektren der Na 1s, O 1s, und C 1s Linien von Standard CIGSe Absorbern, gemessen nach in-situ Transfer (*it*), *it*-Probe 40 Tage im UHV gelagert, ex-situ Transfer (*et*) und *et*-Probe nach KCN-Ätzung (Zuordnung s. Legende im O 1s Fenster).

In Abbildung 31 sind XP Spektren der Na1s, O1s, und C1s Linien von Standard CIGSe Absorbern zu sehen, die alle unter denselben Bedingungen präpariert wurden. Der deutlichste Unterschied tritt in der Na1s Region auf, mit sehr wenig Natrium auf der *it*-Probe im Gegensatz zur *et*-Probe. Ähnlich verhält es sich mit Sauerstoff, der auf der *it*-Probe nur sehr schwach zu sehen ist. Beim Kohlenstoff handelt es sich vor allem um adsorbierte Spezies, die prozessbedingt auftreten. Auch hier gilt, der Kohlenstoffgehalt ist auf der *it*-Probe am geringsten. Es sei angemerkt, dass Photoelektronen mit unterschiedlicher kinetischer Energie durch diese Schicht unterschiedlich stark gedämpft werden. Bei der Diskussion der Zusammensetzung der CIGSe Proben muss dieser Aspekt berücksichtigt werden. Im Folgenden wird jedoch nur der Effekt der Na- und O-Kontamination behandelt, der zu einer interessanten Erkenntnis führt. Tabelle 5 zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Anpassung von Gauß-Lorentz-Linien an die jeweiligen Peaks.

peaks	exc.	BE (eV)	count s	FWHM (eV)	exc.	BE(eV)	Counts	FWHM (eV)
sample	it				it+40			
Na1s (I)	Mg <sub>1</sub>	1072.1	1379	1.65	Mg	1072.08	2730	1.69
C1s (I)	Mg	282.25	1348	2.81	Mg	281.89	1184	2.39
C1s (II)	Mg	284.95	7963	2.81	Mg	284.52	9104	2.39
O1s (I)	Mg	530.51	297	2.21	Mg	530.41	694	2.25
O1s (II)	Mg	532.68	602	2.21	Mg	532.82	2034	2.25
sample	et				et+KCN			
Na1s (I)	Mg <sub>6</sub>	1071.7	38750	1.80	Mg	1071.38	2245	2.24
C1s (II)	Al	285.20	24044	2.39	Al	284.89	25621	2.55
C1s (III)	Al	289.16	3000	2.39	Al	287.62	2960	2.55
O1s (I)	Al	531.72	37256	2.06	Al	531.29	21495	2.33
O1s (II)	Al	533.49	2924	2.06	Al	532.75	6198	2.33
O1s (III)	Al	536.03	4253	2.06	-	-	-	-

**Tabelle 5:** Zusammenstellung der Fit-Ergebnisse der einzelnen Na 1s, O 1s, and C 1s Peaks unter Verwendung von z.T. mehreren Gauß-Lorentz-Profilen. Neben der Bindungsenergielage sind jeweils die Intensität und die Halbwertsbreite angegeben, sowie die Wahl der Anregungsquelle (MgK $\alpha$  oder AlK $\alpha$ ).

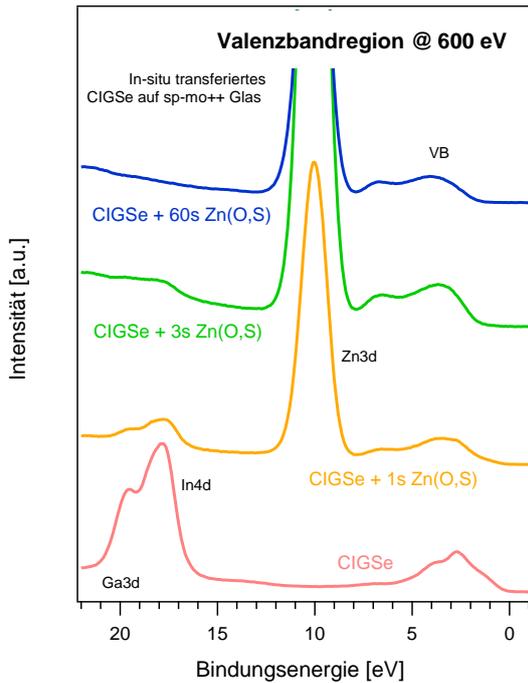
Auf der et-Probe liegen vor allem Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O vor, wogegen von der KCN geätzten Probe Wasser und Na, nicht jedoch die Metalloxide entfernt werden. Die genaue Auswertung des Na 1s Peaks legt den Schluss nahe, dass durch den KCN-Ätzprozess effektiv Na-Verbindungen an der CIGSe Oberfläche entfernt werden, nicht jedoch in den Korngrenzen. Anhand der geänderten Bindungsenergielage des noch messbaren Na1s Signals, welches gebundenem Na in den Korngrenzen zugeordnet werden kann, lässt sich eine geringere Bandverbiegung an den Korngrenzen gegenüber der CIGSe Oberfläche ableiten. Dieses Ergebnis stützt die These, dass Elektronen nach ihrer Anregung aus dem Valenzband durch ein Photon von den Korngrenzen zum Heterokontakt diffundieren, da die Bandverbiegung dort noch größer ist. Löcher werden dagegen auf ihrem Weg zum Rückkontakt von den Korngrenzen abgestoßen. Die Wahrscheinlichkeit der Rekombination von freien Ladungsträgern an den Korngrenzen wird dadurch verringert.

### 3.2.3. XPS am Synchrotron an in-situ transferierten CIGSe Proben

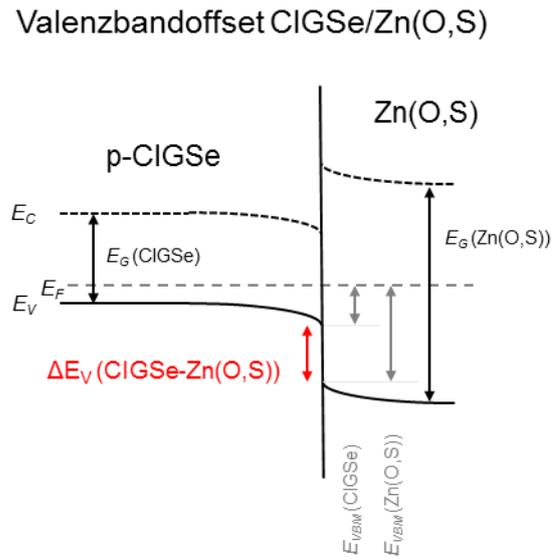
Angespornt durch den Erfolg des in-situ Transfers von der PVD-B Kammer zur CISSY Anlage wurde eine Strahlzeit am Synchrotron beantragt, die im Dezember 2014 durchgeführt wurde. Leider könnte der Transfer wegen eines Vakuumslecks in der Transferkammer nicht

erfolgreich durchgeführt werden. Die Restkontamination mit Sauerstoff auf den in-situ transferierten Proben war zu hoch. Trotzdem wurden Bandanpassungsexperimente mit Zn(O,S) durchgeführt, die anhand genauester Analyse des vorderen Valenzbandes die direkte Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität am Heterokontakt der beteiligten Halbleiter CIGSe und Zn(O,S) ermöglichte, obwohl das Material mit der größeren Bandlücke auf das Material mit der kleineren Bandlücke aufgesputtert wurde.

a)



b)



**Abbildung 32** a) Valenzbandkanten-nahe XP Spektren der in-situ transferierten Probe, die auf sp-mo++ Glas (Na-Barriere) präpariert mit unterschiedlich dicken Zn(O,S) Pufferschichten gemessen mit 600 eV Anregungsenergie. Im gelben Spektrum sind sowohl Substratpeaks (Ga 3d, In 4d) sowie Depositpeaks (Zn 3d) zu sehen. b) Energieschema des CIGSe/Zn(O,S) Kontaktes zur Veranschaulichung der Ermittlung der Valenzbanddiskontinuität.

In Abbildung 32a) sind XP Spektren der Valenzbandregion des CIGSe Absorbers auf sp-mo++ Glas (Na-Barriere) und aufgesputterten Zn(O,S) Schichten zu sehen. Die Zn(O,S) Schichtdicke wurde so dünn gewählt, dass neben den Zn(O,S) Peaks auch Peaks des CIGSe Substrates zu messen sind. Neben sp-mo++ Glas wurde auch Weidner Glas verwendet, welches keine Na-Barriere hat, d.h. während des CIGSe Wachstums bei etwa 600 °C diffundiert bei diesem Glas Na in die aufwachsende CIGSe Schicht. Abbildung 32b) zeigt das Energieschema des CIGSe/ Zn(O,S) Kontaktes mit den verschiedenen Einsätzen des Valenzbandes des jeweiligen Halbleiters. Es wird sofort deutlich, dass das schwache Zn(O,S) Valenzband durch das prägnante CIGSe Valenzband aufgrund dessen kleinerer Bandlücke verdeckt wird. Durch geschicktes Verschieben der Spektren (Eliminierung der Bandverbiegung) und anschließender Differenzbildung lässt sich jedoch der Valenzbandeinsatz der Zn(O,S) Schicht eindeutig bestimmen.

	sp-mo++	Weidner
In-Gehalt	↑	↓
$E_{\text{VBM}}(\text{CIGSe})$	$0.3 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.1$
$E_{\text{VBM}}(\text{Zn(O,S)})$	$1.1 \pm 0.1$	$1.2 \pm 0.1$
$\Delta E_{\text{v}}(\text{CIGSe-Zn(O,S)})$	$0.8 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.1$

Tabelle 6: Zusammenstellung der Ergebnisse der Ermittlung der Valenzbandmaxima von Zn(O,S) und unterschiedlich präparierten CIGSe Absorbern und der daraus resultierenden Valenzbanddiskontinuität. Der Vergleich des In 4d Signals in den XP Spektren lässt Aussagen über den relativen In Gehalt zu, dargestellt anhand der Pfeile.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse dieser Auswertung zusammengefasst. Es lässt sich nur ein Trend der Valenzbanddiskontinuität in Abhängigkeit von der Wahl des Glases und dem damit verbundenen variierenden In-Gehalt angeben. Die Größenordnung des ermittelten Wertes der Valenzbanddiskontinuität deckt sich jedoch mit theoretischen und experimentell gemessenen Werten an ähnlichen Systemen.

### 3.2.3.1. Quantitative Untersuchung der Cadmium-Diffusion

Ein wesentlicher Aspekt der Untersuchung des Frontkontakts war die Eindiffusion von Cadmiumionen in den CIGSe-Absorber. Diese soll einen wesentlichen Anteil an der Bildung eines idealen Heterokontaktes CdS/CIGSe haben. Wie die theoretischen Untersuchungen der Projektpartner des MPI Dresden nahelegen (s. dieser Abschlussbericht und [3]), findet diese Diffusion im Wesentlichen über Cu-Fehlstellen statt. Daher sollte sich ein Einfluss der Cu-Defektdichte auf die Cd-Diffusion finden lassen. Wir haben daher den Einfluss der CIGSe-Stöchiometrie und den einer KF-Vorbehandlung des Absorbers (die ebenfalls die oberflächennahe Stöchiometrie beeinflusst) auf die Cd-Diffusion beleuchtet. Außerdem wurden die oberflächennahen Cd-Konzentrationsprofile und die Kinetik der Eindiffusion in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

#### Stöchiometrieabhängige Cd Diffusion am CIGSe/CdS Heterokontakt

Ausgangspunkt dieses Experimentes sind je ein Cu-reiches ( $[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])= 0,95$  und ein Cu-armes ( $[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])= 0,8$  CIGSe Substrat, welche im selben Bad für die CdS Abscheidung behandelt wurden, um die Schichtdickenverhältnisse beider Proben gleich zu halten [4]. Die Schichtdicke der CdS Schicht lag bei nominell 10 nm. Nachdem beide Substrate zusammen auf demselben Probenträger montiert wurden, erfolgten HAXPES Messungen bei unterschiedlichen Anregungsenergien im Temperaturbereich von RT bis 400 °C. In Abbildung 33 sind die Konzentrationsverhältnisse, berechnet aus den Hauptlinien von

Cu, In, Ga, Se, Cd und S bei einer Anregungsenergie von 3000 eV dargestellt. Bei dieser Anregungsenergie beträgt die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen vom Cu 2p Niveau (Bindungsenergie 931 eV) ca. 3,5 nm. Damit beträgt die Informationstiefe ca. 10 nm.

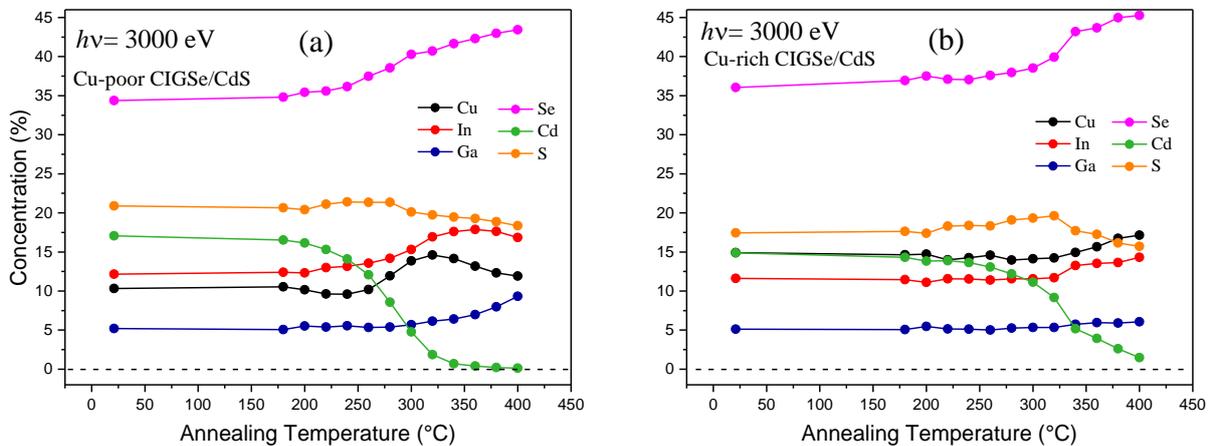
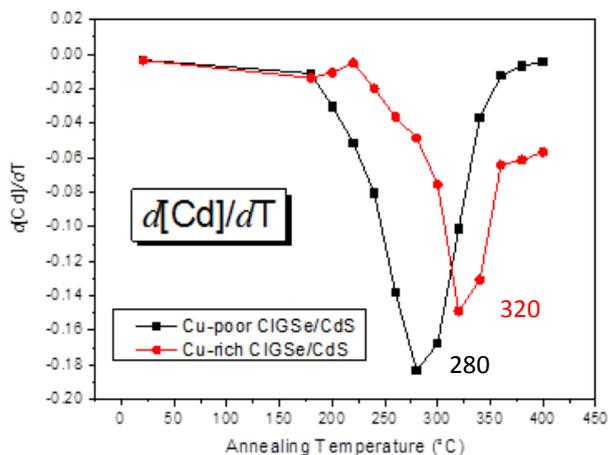


Abbildung 33: Konzentrationsverteilung von Cu, In, Ga, Se, Cd und S der CIGSe/CdS Proben: (a) Cu-arm und (b) Cu-reich. Die Werte für die Konzentrationen wurden aus den Linienintensitäten der entsprechenden Rumpfniveauübergänge berechnet, jeweils für eine feste Anregungsenergie von 3000 eV.

Im Folgenden soll nur der Verlauf der Cd Konzentration näher betrachtet werden, der für die Cu-arme Probe mit zunehmender Temperatur deutlich früher gegen „Null“ geht, als bei der Cu-reichen Probe. Dieses Phänomen kann mit Cu-Leerstellen erklärt werden, die an der Oberfläche der Cu-armen Probe ebenfalls in höherer Konzentration vorliegen. Es wird vermutet, dass der Cd-Diffusionsprozess hauptsächlich über Cu-Leerstellen abläuft. Da die Diffusion im Festkörper von einem Zwischengitterplatz zum nächsten aktivierungsenergiegetrieben (Hopping-Prozess) ist, sollte der Verlauf der Cd Konzentrationskurven unabhängig von der Temperatur sein. Dies ist aber nicht der Fall.

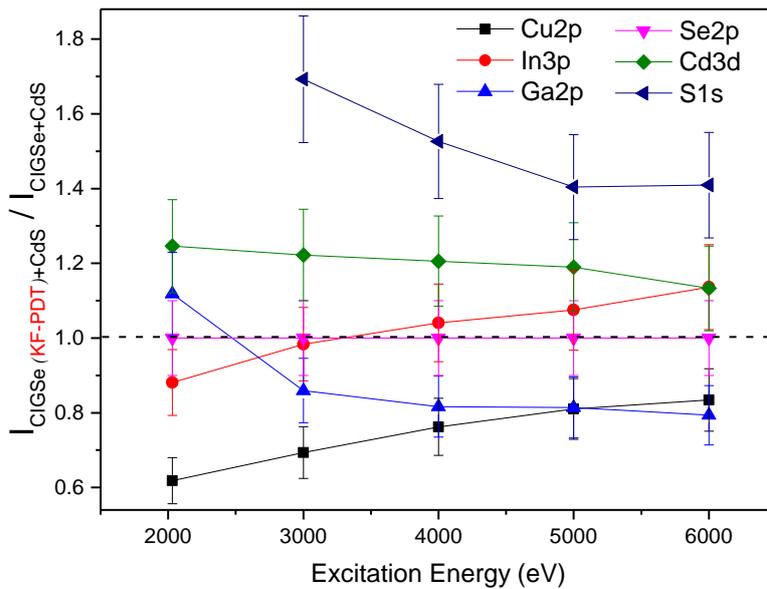


*Abbildung 34: Ableitung der Cd Konzentrationskurve der Cu-reichen und der Cu-armen CIGSe/CdS Proben nach der Temperatur.*

In Abbildung 34 ist die Ableitung der Cd Konzentrationskurven für die Cu-reiche und Cu-arme CIGSe/CdS Probe nach der Temperatur zu sehen. Für die Cu-arme Probe liegt das Minimum (Wendepunkt der ursprünglichen Kurve) bei etwa 280 °C im Gegensatz zu 320 °C für die Cu-reiche Probe. Rechnet man die Temperatur über  $E_A = kT$  auf die Aktivierungsenergie um, so folgt daraus entsprechend 49 bzw. 51 meV. Der Unterschied ist nicht groß, zeigt aber deutlich einen Trend zu erhöhter Aktivierungsenergie für die Cu-reiche Probe, d.h. die Diffusion von Cd ist abhängig von CGI Verhältnis. Der Wert von  $E_A$  liegt in der richtigen Größenordnung theoretischer Vorhersagen.

### **3.2.3.2. Der Einfluss der KF-PDT Behandlung auf die CIGSe/CdS Heterokontaktbildung**

Bereits in 2014 wurde damit begonnen, ultradünne CdS Schichten auf CIGSe Absorber mit unterschiedlichem  $[Cu]/([Ga]+[In])$  (CGI) Verhältnis abzuscheiden und mittels HAXPES (hard x-ray photoemission spectroscopy) zu untersuchen. Ziel war, die CIGSe/CdS Grenzflächenregion, die durch die CdS Schicht verdeckt ist, indirekt mit hochenergetischen Röntgenstrahlen bis 12 keV zu analysieren. Dieses Experiment wurde nun mit Cu-armen CIGSe Schichten wiederholt, die mit Kaliumfluorid behandelt wurden, um den Einfluss des KF-PDTs (engl. potassium fluoride post deposition treatment) auf die Grenzflächenregion in einer vergleichenden Untersuchung mit unbehandelten Absorbern zu studieren [5,6]. Dabei wurde darauf geachtet, dass bis auf die KF Behandlung alle Präparationsschritte zur Herstellung der Proben identisch waren. Außerdem wurden beide Proben zusammen auf demselben Probenträger befestigt, so dass auch die Messbedingungen während der Analyse möglichst gleich waren. Die Schichtdicke der CdS Schicht lag bei nominell 10 nm. Insgesamt wurden für jeden Übergang (Cu 2p, In 3p, Ga 2p, Se 2p, Cd 3d und S 1s) fünf Messwerte bei unterschiedlichen Anregungsenergien aufgenommen. In Abbildung 35 sind die Intensitätsverhältnisse der entsprechenden Peaks beider Proben zu sehen.



**Abbildung 35:** Intensitätsverhältnisse verschiedener Rumpfniveaus (engl. core level) der KF-PDT und der standardmäßig behandelten CIGSe/CdS Proben normiert auf das Se 2p Verhältnis, welches als konstant angenommen wird.

Es ist deutlich sichtbar, dass die KF-PDT behandelte CIGSe/CdS Probe zur Oberfläche hin (für kleinere Anregungsenergien) Cu-ärmer ist als die Standardprobe. Zudem sind der Cd-Gehalt und der S-Gehalt erhöht. Der höhere Cd-Gehalt der KF-PDT Probe korreliert mit einer konstanten Verschiebung der Spektren zu kleineren Bindungsenergien, was nur durch einen zusätzlichen negativen Ladungseintrag an der Grenzfläche erklärt werden kann. Interdiffusionsprozesse überlagern dieses Phänomen, können aber in der vergleichenden Betrachtung als Gründe für die Verschiebung ausgeschlossen werden. In Abbildung 36 sind die Valenzbänder samt Ga 3d, In 4d und Cd 4d Linien beider Proben für unterschiedliche Anregungsenergien zu sehen. Mit zunehmender Anregungsenergie verschwindet der Cd 4d Peak, da die Information nun aus einer größeren Tiefe kommt, gleichzeitig scheint der Ga 3d Peak zu verschwinden und der In 4d Peak wird breiter, was mit einem höheren Unordnungsgrad durch Interdiffusion erklärt werden kann. Das CIGSe (KF-PDT) Spektrum ist konstant um etwa 0.2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben.

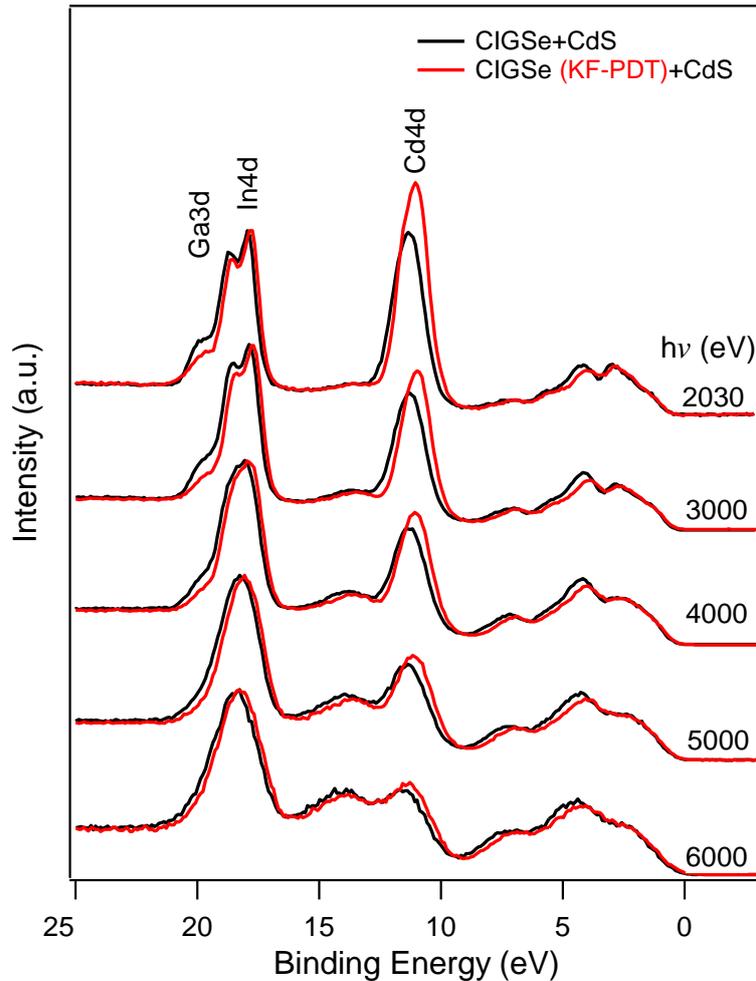


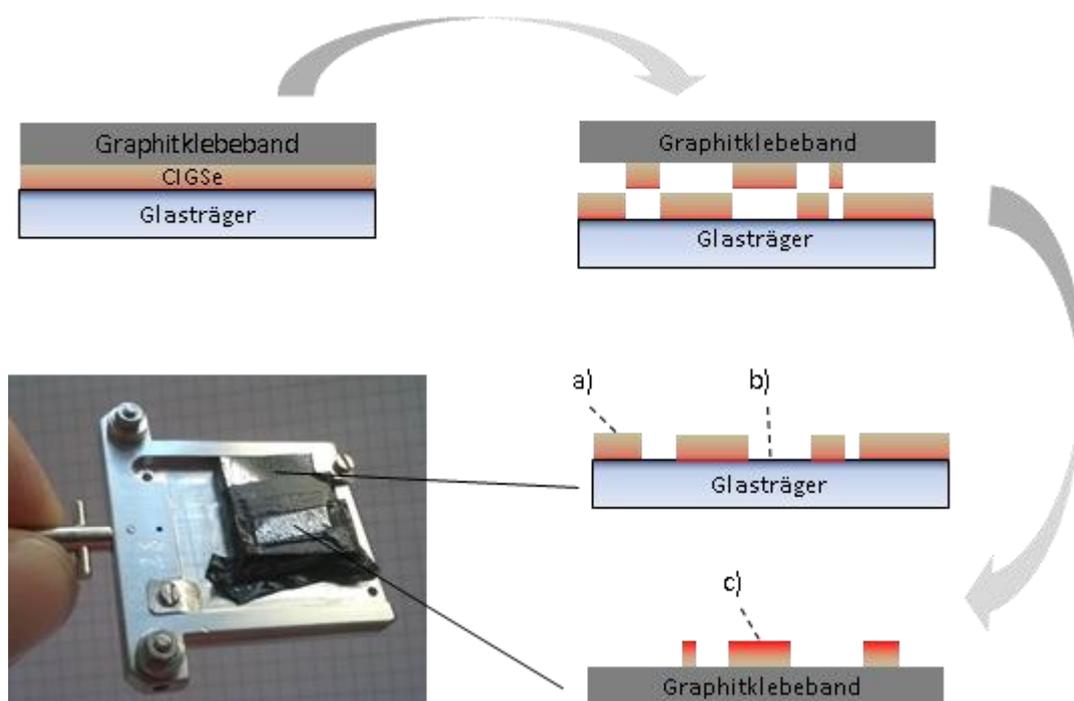
Abbildung 36: XP Spektren der unbehandelten (Standard) CIGSe/CdS (schwarz) und der KF-PDT CIGSe/CdS (rot) Probe im Bereich des Valenzbandes gemessen für unterschiedliche Anregungsenergien. Alle Spektren sind auf das In 4d<sub>5/2</sub> Signal normiert.

Erklärt werden kann dies durch eine höhere Konzentration an in die CIGSe Schicht eindiffundiertem Cd, bedingt durch die höhere Anzahl an Cu-Fehlstellen, die durch die KF-PDT entstanden sind. Cd wirkt in CIGSe als Donator und gibt zusätzliche Elektronen an das Leitungsband der invertierten CIGSe Grenzfläche ab. Diese wandern über den Heterokontakt an die CdS Oberfläche, wo sie akkumulieren und für die Verschiebung der Spektren verantwortlich sind, d.h. das Valenzbandmaximum des CIGSe Absorbers wird zu kleineren Bindungsenergien hin verschoben. Dieser Effekt lässt sich möglicherweise für eine weitere Optimierung der Bandanpassung verwenden.

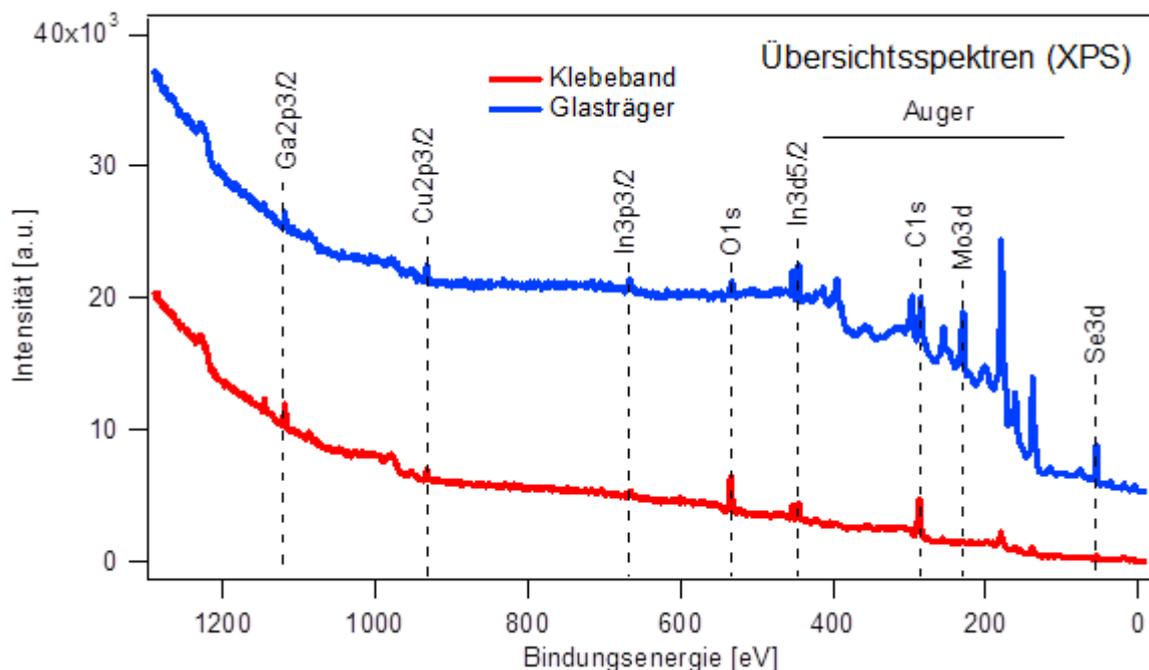
### 3.2.4. Charakterisierung der hinteren Grenzfläche (Absorber/Rückkontakt) (AP 3.3.2)

#### Abziehversuche zur Untersuchung der hinteren Grenzfläche

Eine Möglichkeit, den Rückkontakt mittels einer oberflächenempfindlichen Methode wie XPS zu untersuchen, ist die mechanische Ablösung („Abziehen“) der Deckschicht und Freilegung des Rückkontaktes. Dies ist dann möglich, wenn die Adhäsion der Absorberschicht am Rückkontakt schwächer ist als die zwischen Glas und Rückelektrode. Untersuchungen am Rückkontakt zwischen dem CIGSe-Absorber und dem Molybdän wurden an Proben des Industriepartners Manz durchgeführt. Hierzu wurde eine Absorberprobe entsprechend zugeschnitten und dann auf der Oberfläche mit einem graphithaltigen und daher leitfähigen Klebeband belegt, wie es in der Elektronenmikroskopie zur Fixierung von Proben verwendet wird. Durch ein schnelles, ruckartiges Abziehen dieses Bandes wird ein Teil der CIGSe Schicht in einem sogenannten „lift-off“ Prozess vom rückwärtigen Molybdän Träger in Streifen abgezogen und haftet auf dem Band selbst. In Abbildung 37 ist dieser Prozess schematisch dargestellt samt Photographie des Probenträgers mit den beiden Probenhälften. Auf dem Probenträger sind aufgrund der unvollständigen Trennung noch intakte Bereiche der CIGSe Oberfläche (a) und freigelegte Anteile des Mo-Rückkontaktes (b) zu sehen, wogegen auf dem Klebeband nur Teile der CIGSe Rückseite (getrennt durch Graphitbereiche) vorhanden sind. Die Ausdehnung dieser Bereiche liegt in der Größenordnung von 1 bis 2 mm. Zur besseren Abgrenzung und damit Messbarkeit der beiden Probenteile sind diese mit Graphitklebeband abgeklebt. Damit lassen sich die Messgebiete relativ leicht zuordnen, da im Bereich des Klebebandes nur das C Signal auftritt, welches einen klaren Übergang markiert.



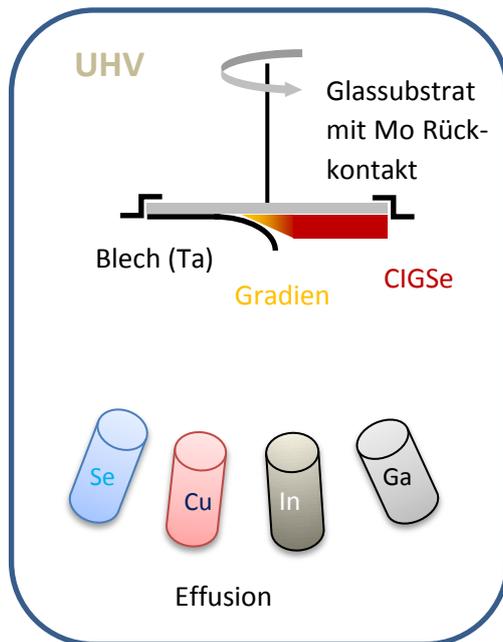
**Abbildung 37:** Schema des lift-off Prozesses einer CIGSe Probe von der Rückkontaktregion und Photographie des Probenträgers mit den beiden Teilen der Probe.



**Abbildung 38:** Übersichtsspektren nach dem Abziehen einer CIGSe Probe. Rot: Klebeband mit dem abgezogenen Absorber; blau: Glasträger mit dem Rückkontakt

In Abbildung 38 sind XP Übersichtsspektren sowohl des Graphitklebebandes (rot) als auch des Glasträgers (blau) zu sehen. Auf dem Klebeband ist deutlich mehr Gallium und Sauerstoff vorhanden als auf dem Glasträger. Auf diesem liegt vor allem Molybdän, Indium und Selen in stärkerer Konzentration vor. Es sei jedoch angemerkt, dass auf dem Glasträger die Fläche mit relevanten Elementen größer ist. Umso erstaunlicher erscheint die höhere Ga-Konzentration auf dem Klebeband, die auf einen erhöhten Ga-Gehalt am Rückkontakt hindeutet, so wie in der Literatur auch diskutiert wird. Die geringere Se-Konzentration auf dem Klebeband lässt sich a priori nicht erklären. Möglicherweise treten in der Rückkontaktregion verschiedene, koexistierende Sekundärphasen wie z.B.  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  und  $\text{MoSe}_2$  auf, die neben anderen Defektstrukturen den Ablöseprozess des Absorbers beeinflussen. Vor allem  $\text{MoSe}_2$ , welches als Schichtgitter aufgebaut ist, spaltet gerne entlang der sogenannten Van-der-Waals Lücke, die durch eine schwache Bindung zweier Se-terminierter Halbebenen gekennzeichnet ist. Die Messungen zeigen, dass der „Lift-off“ Prozess mithilfe des Klebebands geeignet ist, um den Rückkontakt mittels Labor-XPS zu untersuchen. Weitere Untersuchungen dieser Art wurden allerdings wegen einer Verlagerung der Forschungsschwerpunkte nicht mehr durchgeführt.

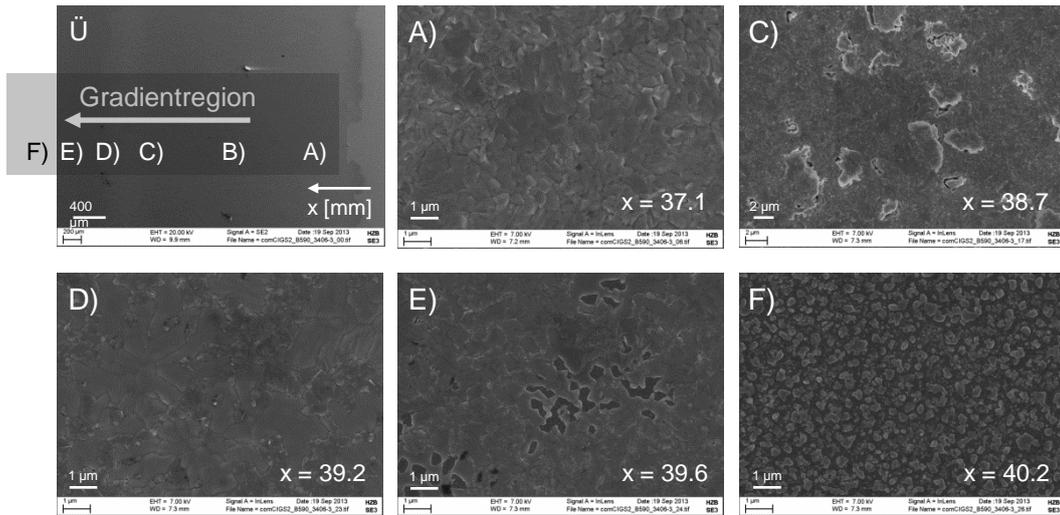
Neben der Möglichkeit die Deckschicht als Ganzes abziehen, kann der Rückkontakt auch durch systematische Ausdünnung der Deckschicht zugänglich gemacht werden. Dadurch ist es gleichzeitig möglich, von der Schichtdicke abhängige strukturelle und chemische Eigenschaften der Absorberschicht zu untersuchen. Im Folgenden wird gezeigt, wie mithilfe einer speziellen Maske Keilproben hergestellt wurden, die dann mittels Synchrotronstrahlung bis in den Sub-Millimeterbereich orts aufgelöst vermessen wurden [7]. In Abbildung 39 ist der entsprechende Abscheideprozess dargestellt.



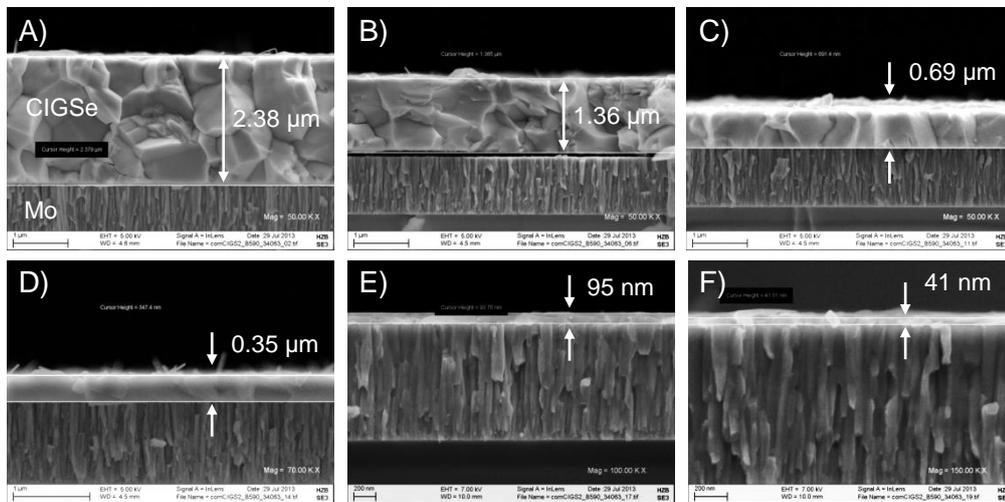
**Abbildung 39:** Schema des Abscheideprozesses für keilförmige Proben in der PVD-B (CIGSe) Depositionskammer.

Dieser beruht vor allem auf der kontinuierlichen Rotation des Probenhalters während der Abscheidung und der hochgebogenen Abdeckung, die aus einem Tantalblech gefertigt ist. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten Keilproben mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 2 mm hergestellt werden, in der die Schichtdicke von 0 bis 2  $\mu\text{m}$  variiert. In Abbildung 40 sind SEM Aufnahmen in Draufsicht (a) und im Querschnitt (b) zu sehen. Deutlich ist die Abnahme der Schichtdicke der Keilprobe von etwa 2.5  $\mu\text{m}$  bis etwa 50 nm zu erkennen. Diese Schichtdickenvariation ist mit einer Änderung der Morphologie zu ganz dünnen Schichten, die nicht mehr geschlossen erscheinen, verbunden. Anhand der SEM-Aufnahmen kann der Beweis erbracht werden, dass die Probe mit einem Schichtdickengradienten versehen ist und das oben beschriebene CIGSe Abscheideverfahren zur Herstellung eines Keils funktioniert.

a) Draufsicht



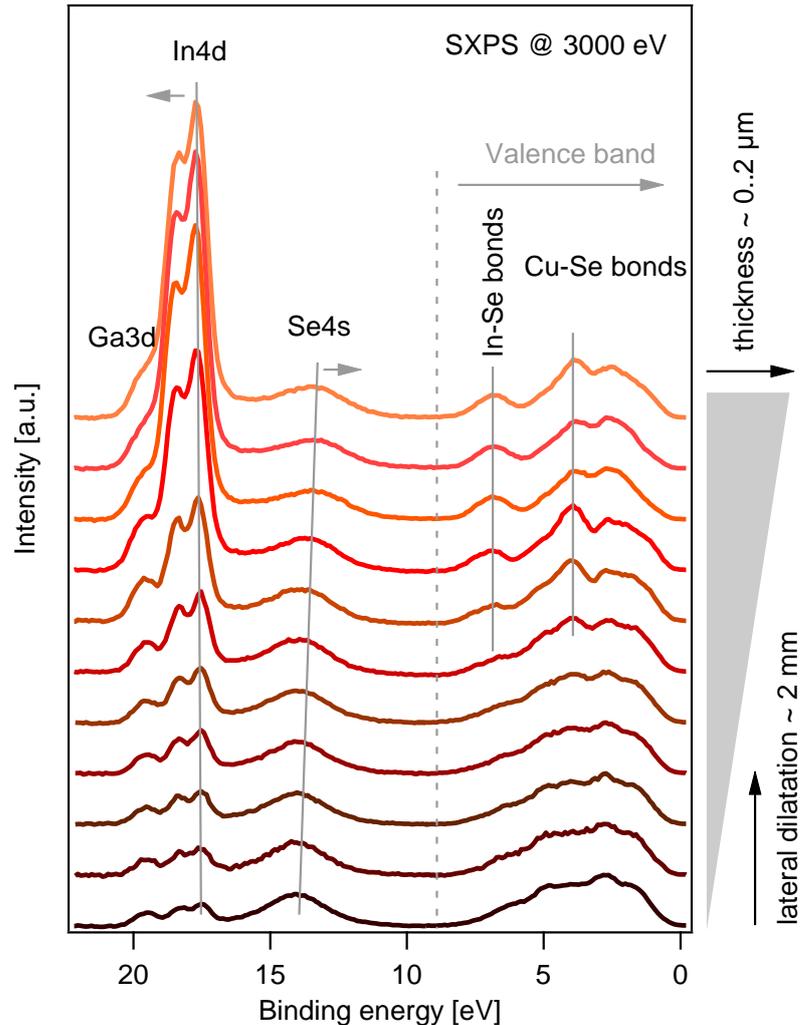
b) Querschnitt



**Abbildung 40:** SEM Bilder der CIGSe Keilprobe, in der der Schichtdickengradient auftritt: a) Draufsicht und b) Seitenansicht. Die Großbuchstaben mit denen jedes einzelne Bild gekennzeichnet ist geben die Position wider, die im Übersichtsbild unter a angegeben sind.

Des Weiteren wurden XRF und SXPS Messungen im Bereich des Schichtdickengradienten durchgeführt. In Abbildung 41 ist eine Serie von Spektren im valenzbandnahen Bereich der Keilprobe zu sehen, aufgenommen mit Synchrotronstrahlung bei 3000 eV am HIKE System der KMC-1 Beamline von BESSY II. Aufgrund der kleinen Ausdehnung des Lichtspots im Fokus der Probe von etwa 50 μm x 100 μm können Strukturen mit einer lateralen Ausdehnung im Sub-Millimeter Bereich durch Verschieben der

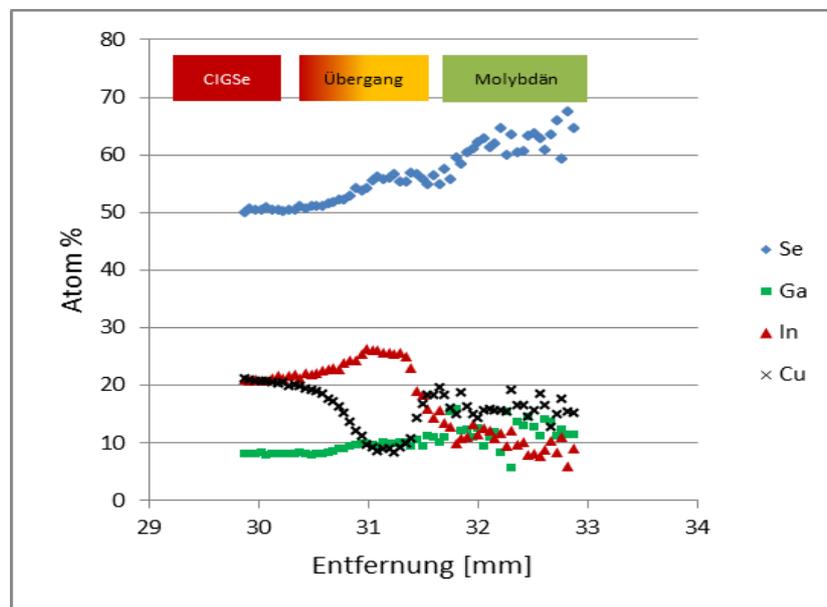
Probe mit dem schrittmotorgesteuerten Manipulator gerastert werden. Die Spektren wurden im Abstand von 200  $\mu\text{m}$  entlang des Schichtdickengradienten aufgenommen. Deutlich ist die Abnahme des In 4d Peaks zu kleineren Schichtdicken hin zu erkennen. Außerdem scheint sich die Intensität der Ga 3d Schulter an der rechten Seite der In 4d Linie mit zunehmender Dicke weniger stark zu ändern als der In 4d Peak selbst. Die Se 4s Linie bei etwa 14 eV Bindungsenergie schiebt mit zunehmender Schichtdicke zu kleineren Bindungsenergien, was einer Abnahme des Oxidationszustandes gleich kommt und es tauchen zusätzlich In-Se Bindungen bei etwa 6 eV sowie ein zusätzliches lokales Maximum bei etwa 4 eV auf.



**Abbildung 41:** SXP Spektren der Keilprobe in der Valenzbandregion aufgenommen mit einer Anregungsenergie von 3000 eV. Nach jedem Spektrum wurde die Probe um 200  $\mu\text{m}$  entlang des Schichtdickengradienten verfahren. Die Spektren sind auf das erste lokale Maximum im Valenzband bei etwa 2.5 eV normiert.

Die Auswertung der Cu  $2p_{3/2}$ , Ga  $2p_{3/2}$ , In  $3p_{3/2}$ , Se  $2p_{3/2}$  und Mo  $3d_{5/2}$  Rumpfniveaus (Spektren hier nicht gezeigt) ermöglicht die Ermittlung der Konzentrationsverhältnisse  $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ ,  $[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$  und  $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{Ga}]+[\text{In}])$ , die mittels der Akronyme GGI, CGI, and

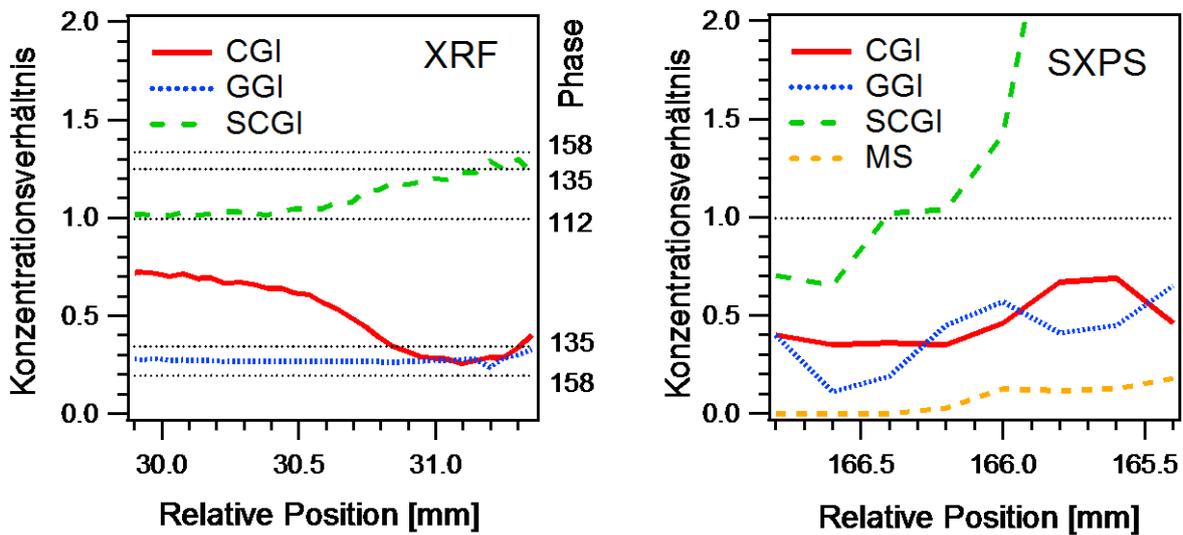
SCGI bezeichnet werden. Darüber hinaus wurde noch das Konzentrationsverhältnis  $[Mo]/[Se]$  (abgekürzt MS) ermittelt. Im Vergleich zur XRF Messung ist die SXPS Messung oberflächenempfindlich und liefert entsprechend die Oberflächenzusammensetzung des CIGSe Films. In Abbildung 42 ist die lateral aufgelöste XRF Messung entlang des Schichtdickengradienten zu sehen. Im Bereich des Schichtdickengradienten ist eine deutliche Abnahme des Cu Signals zu sehen, wogegen die Werte für In, Ga und Se leicht ansteigen. Ab einer Entfernung von etwa 31.5 mm beginnen alle Signale jedoch stark zu streuen. Dies kann mit einer nachlassenden Empfindlichkeit der XRF Messung für sehr kleine Konzentrationen erklärt werden, denn unter der Ta-Abdeckung ist kein CIGSe Film mehr vorhanden.



**Abbildung 42:** XRF Messungen entlang des Schichtdickengradienten mit einer lateralen Auflösung (Schrittweite) von 50  $\mu\text{m}$ . Dargestellt sind die aus den charakteristischen Fluoreszenzlinien bestimmten Atomkonzentrationen in %, die zusammen 100 % ergeben, d.h. den kompletten CIGSe Film ausmachen unter Vernachlässigung von Na und weiteren Verunreinigungen.

Abbildung 43 zeigt eine Gegenüberstellung der Konzentrationsverhältnisse CGI, GGI, SCGI und MS ermittelt aus den XRF- und SXPS Messungen. Außerdem sind die CGI und SCGI Werte für  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (112),  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_3\text{Se}_5$  (135) und  $\text{Cu}(\text{In,Ga})_5\text{Se}_8$  (158) als waagrechte Linien eingezeichnet. In dieser Darstellung wird deutlich, dass die Volumenkonzentrationen CGI und SCGI für dünne CIGSe Filme zu den 135 oder 158 Phasen hin tendieren, wogegen das GGI innerhalb der Messgenauigkeit konstant bleibt. Im Gegensatz dazu zeigen die SXPS Messungen über den gesamten Schichtdickengradienten ein nur leicht ansteigendes CGI und GGI, aber ein stark ansteigendes SCGI. Das MS

Konzentrationsverhältnis nimmt ebenso ab 166.0 mm leicht zu, ist aber noch weit von der Stöchiometrie eines  $\text{MoSe}_2$  Filmes mit  $[\text{Mo}]/[\text{Se}]=0.66$  entfernt.



**Abbildung 43:** Die aus den XRF und SXPS Messungen ermitteltem Konzentrationsverhältnisse CGI, GGI, SCGI und MS in Gegenüberstellung. Die XRF Messungen liefern Volumendaten und die SXPS Messungen liefern Oberflächendaten. Zusätzlich sind die CGI und SCGI Werte für die 112, 135 und 158 Phasen als waagrechte Linien bei den XRF Ergebnissen eingezeichnet.

Die Interpretation dieser Ergebnisse ist nicht einfach. Es wird vermutet, dass die Cu arme CIGSe Oberfläche bei dicken Schichten im XRF nicht sichtbar ist und die integrale Volumenzusammensetzung der eines zwar Cu armen, aber nahstöchiometrischen CIGSe Films entspricht. Mit abnehmender Schichtdicke wird der Oberflächenanteil zum Volumen größer und es zeigt sich die Cu ärmere CIGSe Oberfläche auch im XRF Signal. Dieses Modell wird unterstützt durch die SXPS Messungen, die bei einer Anregungsenergie von 3000 eV eine Informationstiefe von etwa 10-15 nm besitzt und durchweg eine Cu-arme 135 oder 158 Phase zeigt. Das bedeutet, dass der Wachstumsprozess an der Oberfläche auch bei dünnen Filmen die Zusammensetzung und damit die Energetik derselben bestimmt. Bei sehr dünnen CIGSe Schichten kommt es jedoch im SXPS Modus zu einem schwachen Anstieg des GGI- und zu einem sehr starken Anstieg des SCGI-Konzentrationsverhältnisses. Dies lässt sich interpretieren, erstens als ein Anstieg des Ga Gehaltes am Rückkontakt und zweitens als das Auftreten einer Molybdänselenidphase, die mit der CIGSe Phase gemischt ist. Eine Modellierung des Konzentrationsverhältnisse in der Mischphase steht jedoch noch aus.

Es zeigt sich, dass die Methode durchaus geeignet ist, um sich über dünne Schichten an den Rückkontakt anzunähern.

### 3.3. Zusammenfassung Teil 2

Ein Schwerpunkt der Oberflächenanalytik war die Charakterisierung von CIGS-Proben mit unterschiedlicher Präparationsgeschichte. Untersucht wurden der Einfluss unterschiedlicher Präparationsbedingungen wie Cu- oder In-reicher Präparation sowie unterschiedlicher NaF-Vor- und Nachbehandlungen. Diese Variationen in den Präparationsbedingungen hatten deutliche Auswirkungen auf die Oberflächenzusammensetzung und die energetischen Lage von Valenz- und Leitungsband. Allerdings konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen Präparationsmethode und Oberflächenzusammensetzung festgestellt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Diffusion von Cadmiumionen in die CIGSe-Oberfläche ganz wesentlich von der Oberflächenstöchiometrie abhängt. Sowohl Cu-arm präparierte als auch KF-behandelte und damit nachträglich Cu-verarmte Absorber nehmen deutlich mehr Cadmium auf als Cu-reiche bzw. unbehandelte Absorber. Auch die Kinetik der Diffusion ist bei den oberflächlich verarmten Absorbern deutlich beschleunigt. Diese Ergebnisse wurden in mehreren gemeinsamen Seminaren mit den Theoriegruppe des MPI Dresden und der IBM diskutiert.

Ein wesentliches Ergebnis der vorgestellten Messungen ist die Tatsache, dass unter Vakuum transferierte CIGSe-Proben neben der erwarteten Abwesenheit von Sauerstoff auch praktisch kein Natrium auf der Oberfläche zeigen. Dieses tritt aber sofort auf, sobald die Probe in Kontakt mit der Umgebungsluft war. Natrium spielt eine wesentliche Rolle sowohl für die Dotierung des Absorbermaterials wie auch für die Ausbildung der Grenzfläche. Es wird vermutet, dass Natrium an den Korngrenzen des polykristallinen Materials angereichert und relativ mobil ist, so dass dieses in Gegenwart von Wasser aus der Luftfeuchtigkeit aufgrund der Bildung wasserlöslicher Salze an die Oberfläche gezogen werden kann.

Der Rückkontakt CIGSe/Molybdän wurde durch Abziehen der Absorberschicht zugänglich gemacht und mit XPS untersucht; dabei sind allerdings Reste des Absorbers auf dem Glaträger verblieben. Eine andere Methode der Annäherung an den Rückkontakt ist die Herstellung keilförmiger Schichten, die in der Dicke zwischen 0 und der Standardabsorberdicke variieren. Dies wurde durch Einsatz einer Blende in der PVD-Anlage realisiert.

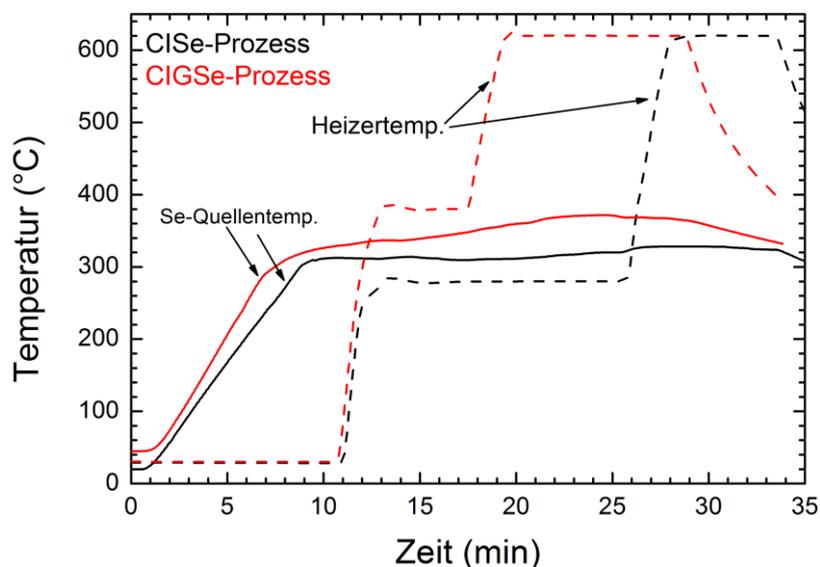
## 4. Der Projektpartner FSU Jena

### 4.1. Einbau von Gallium im sequentiellen Verfahren

Die CIGS-Schicht wurde im sequentiellen Verfahren durch den Einbau von Gallium optimiert.

Das erste wesentliche Ziel des Vorhabens war die teilweise Substitution des Indiums durch Gallium. Dies erhöht die Bandlücke des Absorbers, wodurch dieser das Sonnenlicht effizienter nutzen kann. Da im sequentiellen Verfahren aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von Gallium dieses nur in Verbindung mit Kupfer gesputtert werden kann, ist der Galliumanteil in den Schichten im Wesentlichen durch das Cu/Ga-Verhältnis des Sputtertargets festgelegt. Um dennoch den Galliumanteil in den Absorberschichten variieren zu können, wurden Sputtertargets mit den zwei unterschiedlichen Zusammensetzungen Cu:Ga=70:30 und Cu:Ga=75:25 verwendet. Dadurch konnte in den Absorberschichten ein integrales Ga/(Ga+In)-Verhältnis von bis zu 0.35 eingestellt werden.

Da stark galliumhaltige Phasen in industriell eingesetzten sequentiellen Prozesslinien auf Grund der trägeren Reaktionskinetik am Rückkontakt segregieren, musste zunächst eine geeignete Prozessführung gefunden werden, um eine solche Segregationen zu vermeiden.

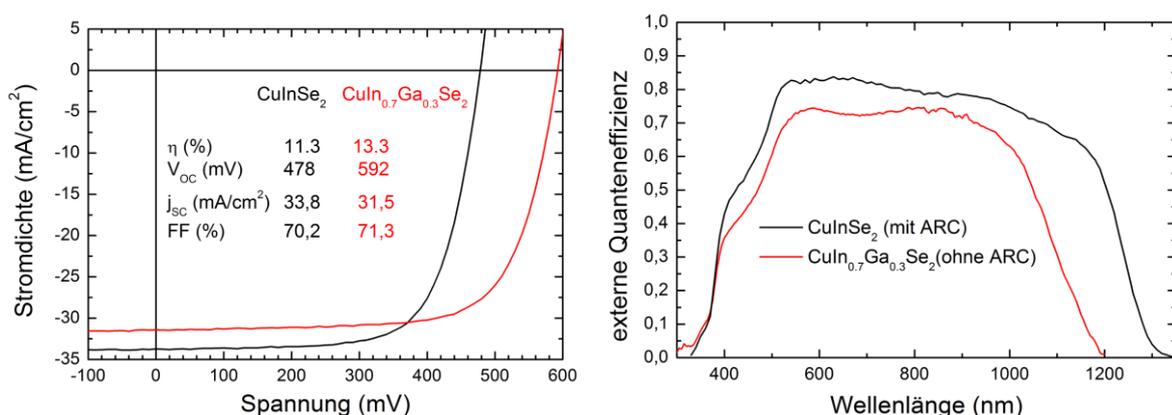


**Abbildung 4.1.1:** Temperaturprofile des Selenisierungsprozesses von Substratheizer und Selenquelle für Proben ohne (CIS) und mit Gallium (CIGS).

Ausgangspunkt war der bereits für die  $\text{CuInSe}_2$ -Absorberherstellung benutzte sequentielle Abscheideprozess bestehend aus dem Sputtern einer metallischen Vorläuferschicht und

einem daran anschließenden zweistufigen Selenisierungsprozess. Um eine möglichst homogene Verteilung beider Elemente zu gewährleisten wurden bis zu 10 In/CuGa-Doppelschichten hintereinander abgeschieden, wobei die Gesamtdicke der Vorläuferschicht so eingestellt wurde, dass sie in einer Absorberdicke von etwa 2  $\mu\text{m}$  resultierte. Die so hergestellten Vorläuferschichten wurden anschließend selenisiert. Auf Basis des für die Herstellung galliumfreier Absorber bewährten zweistufigen Selenisierungsprozesses [M. Oertel et al., J. Appl. Phys. 117, 105302 (2015)] wurden verschiedene Anpassungen vorgenommen, um den Erfordernissen der Reaktion galliumhaltiger Phasen gerecht zu werden. Abbildung 4.1.1 zeigt den Verlauf der Temperaturprofile von Substrateheizer und Selenquelle für typische Prozesse ohne und mit Gallium. Als wesentlich für die Funktionalität galliumhaltiger Absorber erwies sich eine längere Verweildauer der Proben bei hohen Temperaturen ( $T_{\text{Sub}}=620^\circ\text{C}$ ) zwischen 7 min und 10min. Zudem zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Temperatur  $T_1$  der ersten Stufe. Die Leerlaufspannung steigt erst bei einer Temperatur  $T_1 \geq 380^\circ\text{C}$  signifikant über die galliumfreier Proben an. Dies zeigt, dass galliumhaltige Phasen erst bei solchen Temperaturen der ersten Stufe im Bereich des pn-Übergangs segregieren. Aufgrund der benötigten höheren Temperaturen der ersten Stufe musste weiterhin die dortige Verweildauer gesenkt und die Selenrate erhöht werden, um sowohl eine übermäßige Reaktion als auch einen starken Indiumverlust zu vermeiden.

Durch weitere Optimierungen der Prozessführung konnte eine deutliche Steigerung der Effizienz galliumhaltiger Absorber gegenüber nicht galliumhaltigen Absorbern erzielt werden, wie Abbildung 4.1.2 (links) zeigt. Wie deutlich zu erkennen ist, resultiert diese Effizienzsteigerung hauptsächlich aus einer mehr als 100 mV größeren Leerlaufspannung, die nur durch einen Galliumeinbau nahe des Frontkontakts hervorgerufen werden kann. Dieser vergrößert die Bandlücke des Absorbers, wie sich auch in den Messungen der externen Quanteneffizienz zeigt (Abbildung 4.1.2 rechts). Wie zu erkennen ist, verschiebt sich die Absorptionskante des galliumhaltigen Absorbers zu deutlich niedrigeren Wellenlängen und damit größeren Energien.



**Abbildung 4.1.2:** (links) Vergleich der besten Ergebnisse galliumfreier und galliumhaltiger Solarzellen. (rechts)

In Abb. 4.1.3 sind die aus I-U-Messungen gewonnenen Kenndaten verschiedener Proben in Abhängigkeit des bei der Herstellung verwendeten Cu/Ga-Verhältnisses aufgetragen. Neben dem Cu/Ga-Verhältnis weisen die Proben keine wesentlichen Unterschiede in der Herstellung auf. Wie man sieht, wächst die Leerlaufspannung bei Erhöhung des Galliumanteils signifikant an, was den erfolgreichen Galliumeinbau belegt. Durch die Verbesserung der Leerlaufspannung steigen ebenfalls der Füllfaktor und der Wirkungsgrad der Zellen an.

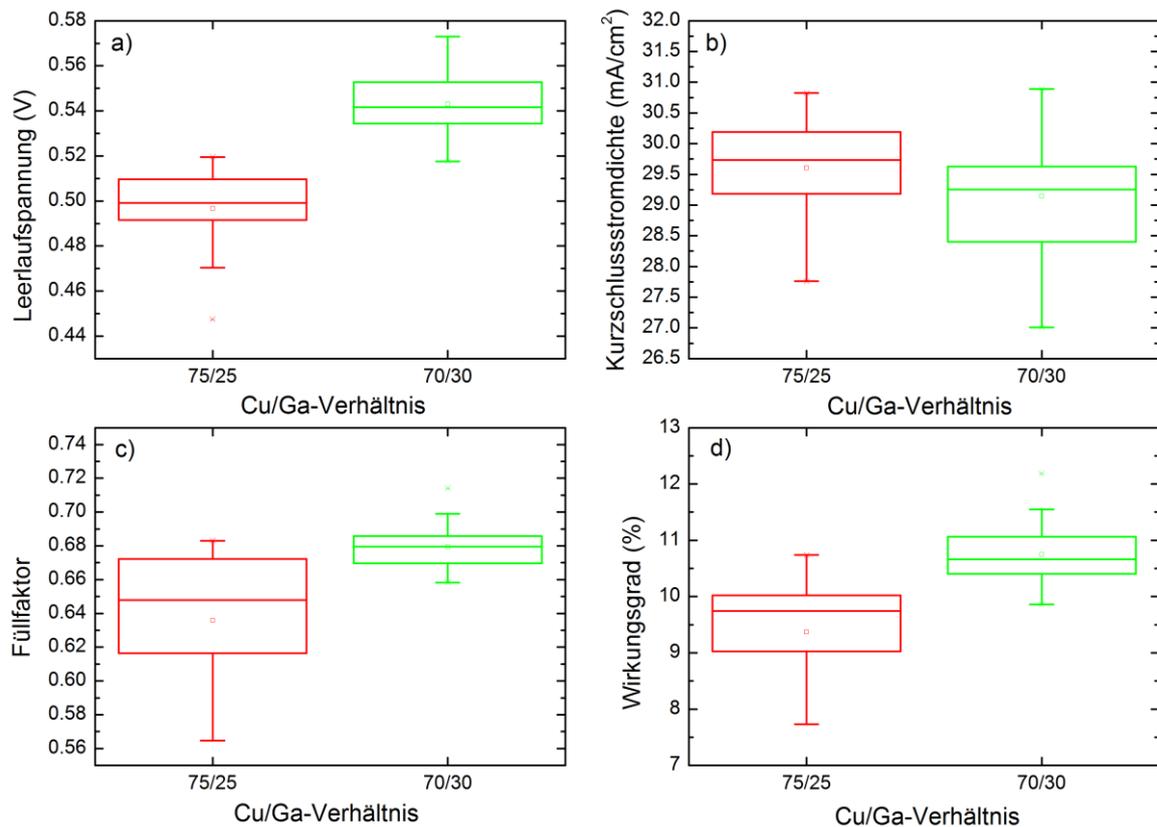


Abbildung 4.1.3: Abhängigkeit der I-U-Kenndaten vom Cu/Ga-Verhältnis des bei der Präparation verwendeten CuGa-Targets. a) Leerlaufspannung, b) Kurzschlussstromdichte, c) Füllfaktor, d) Wirkungsgrad.

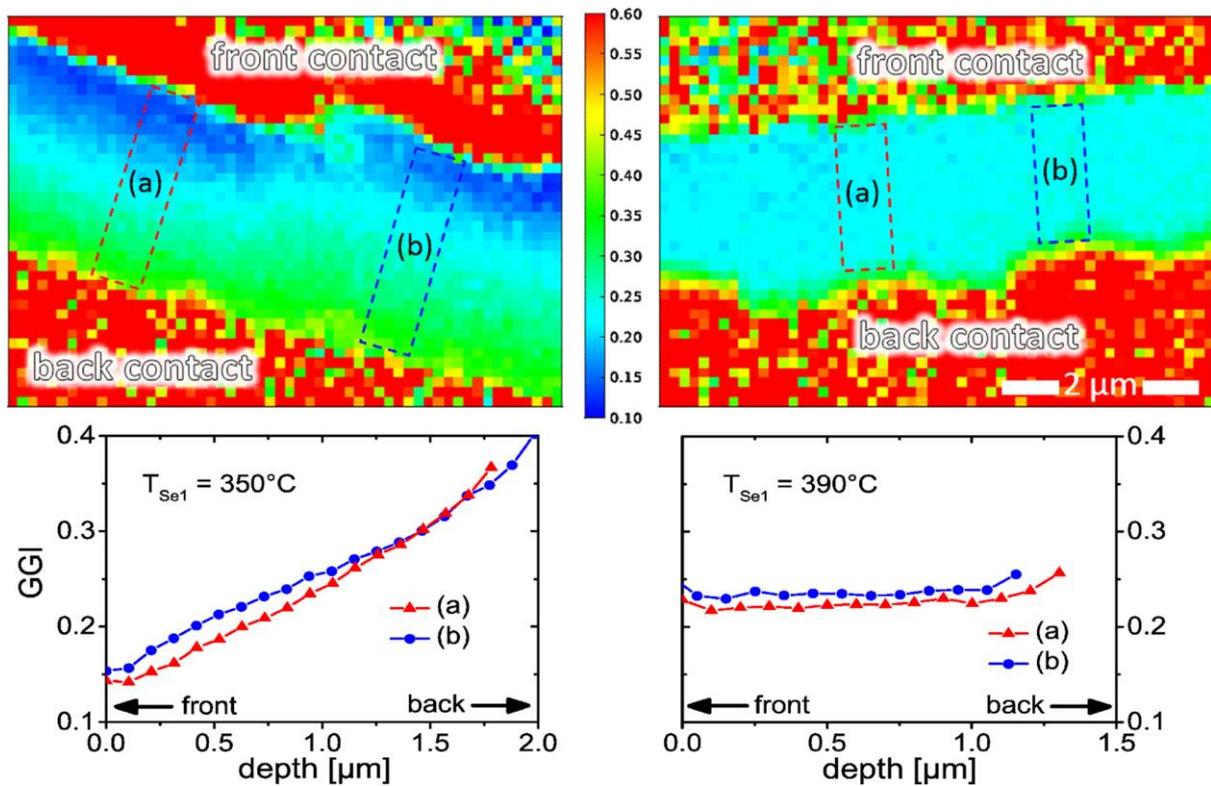
Bei der Prozessierung von Absorberschichten wurde damit der Einbau von Gallium durch Anpassung der Prozessparameter in den einzelnen Selenisierungsstufen optimiert und Meilenstein 4.1 erreicht.

## **4.2. Strukturparameter und elektrooptische Eigenschaften**

**Der Einfluss der Prozessbedingungen auf wichtige Strukturparameter und elektrooptische Eigenschaften wurde im Wesentlichen verstanden.**

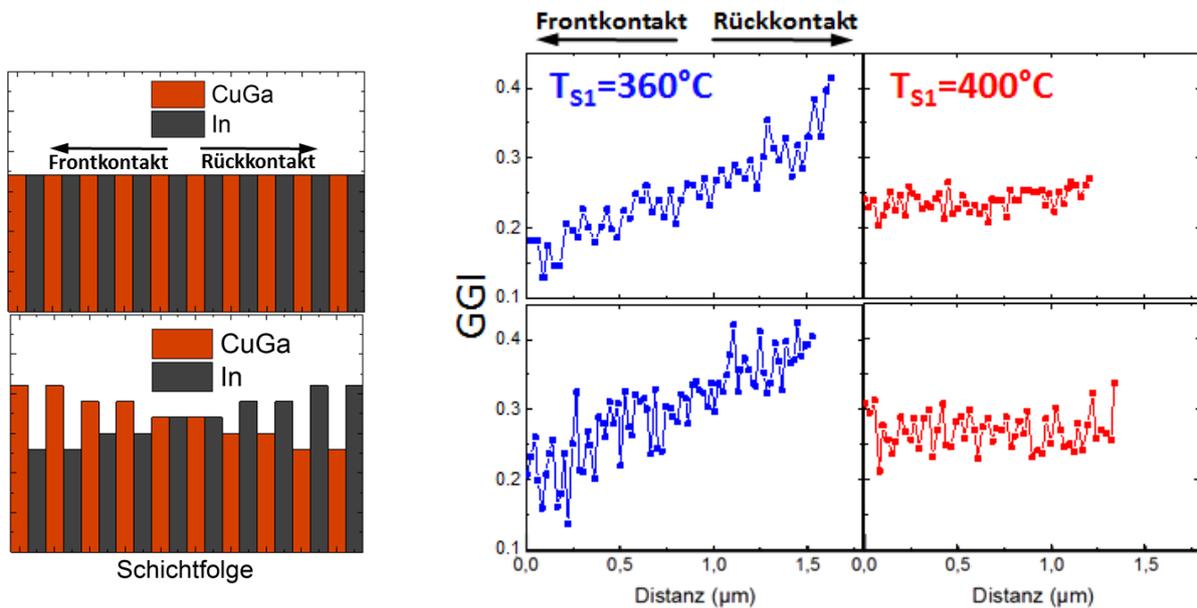
Da der Galliumgradient in den Absorberschichten wesentlich für die optimale Funktion der Solarzelle ist, muss dieser auch mit großer Genauigkeit bestimmt werden können. Hierzu wurden die Messverfahren XRF, EDX und CL auf Lamellen mit einer Dicke von etwa 200 nm angewandt. Dadurch ließ sich zum einen die Ortsauflösung um bis zu zwei Größenordnungen steigern, zum anderen werden keine problematischen Korrekturen zur Selbstabsorption mehr benötigt, wodurch die Spektren eindeutige Ergebnisse liefern. Durch die glatten Oberflächen verschwinden außerdem Messartefakte auf Grund der Oberflächenmorphologie, was besonders für CL bedeutsam ist. Es konnte eine maximale Ortsauflösung von 25 nm bei der Elementanalyse mit REM-EDX erreicht werden, wodurch nicht nur der Galliumgradient präzise bestimmt werden konnte, sondern auch der Nachweis von Selen im Mo-Rückkontakt mit dieser Methode gelang [S. Schönherr et al., IEEE Photovoltaic Specialist Conference 1699 (2014)].

Der Galliumgradient wurde auch mit XRF an verschiedenen prozessierten Schichten aus unserer Produktion und an Schichten des Kooperationspartners Manz bestimmt. Die Messungen erfolgten am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble/F) zunächst mit einer Ortsauflösung von 280 nm und erreichten zum Ende des Projekts 80 nm. Der große Vorteil dieser Messungen am ESRF ist die hohe statistische Sicherheit der erzielten Ergebnisse (siehe Abb. 4.2.1).



**Abbildung 4.2.1:** Karten des Ga/(Ga+In)-Verhältnisses („GGI“) für zwei Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Lamellen. Die beiden verschiedenen Solarzellen wurden abgesehen von der Temperatur (links 350°C, rechts 390°C) in der ersten Selenisierungsstufe ( $T_{Se1}$ ) unter den gleichen Bedingungen hergestellt. Aus diesen Messungen lassen sich auf Grund der hohen Signalintensität bei hoher Ortsauflösung neben der Abhängigkeit des Ga-Gradienten von  $T_{Se1}$  auch eine laterale Inhomogenität der Galliumverteilung bestimmen, die bei beiden Proben auftritt [Ph. Schöppe et al., APL 106, 013909 (2015)].

Mit Hilfe dieser Messmethoden konnten die entscheidenden Prozessierungsparameter herausgearbeitet werden, die sich auf den Galliumgradienten auswirken. Dabei wurde sowohl der Galliumgradient in den Vorläuferschichten geändert, als auch die Selenisierungsparameter. Es zeigt sich zunächst (Abb. 4.2.2), dass kein Zusammenhang zwischen dem Galliumgradient im Vorläuferschichtsystem und im Absorber besteht. Jedoch kann durch die Temperatur in der ersten Selenisierungsstufe der Verlauf des Galliumgradienten verändert werden. Der Galliumeinbau ist also nur durch die Reaktionskinetik während der Selenisierung bestimmt.



**Abbildung 4.2.2:** An Lamellen mittel s EDX gemessenes Galliumprofil in Abhängigkeit vom Vorläuferschichtsystem und der Temperatur der ersten Selenisierungsstufe für ein homogenes Vorläuferschichtsystem (oben) und 25% mehr Ga am Frontkontakt (unten).

Durch die gewonnenen Erkenntnisse sind wir nun in der Lage, durch eine Variation der Prozessparameter den Galliumgehalt über der Absorbiertiefe zwischen einer annähernd konstanten Verteilung und einem zum Rückkontakt deutlich ansteigenden Galliumgehalt einzustellen. Dies ist ein bedeutender Fortschritt für den sequentiellen CIGS-Herstellungsprozess auch in der industriellen Anwendung.

Damit wurde herausgearbeitet, wie sich die Prozessierung auf den Galliumgradienten auswirkt, der die wesentlichen elektrooptischen Eigenschaften der Zelle bestimmt und somit Meilenstein 4.2 erreicht.

### 4.3. Erhöhung der Prozesstemperatur

Durch Erhöhung der Prozesstemperatur wurde eine Verbesserung der Absorber-homogenität erreicht und ein Wirkungsgrad von 15 % erzielt.

Durch die Verwendung des Hochtemperaturglases von Schott konnte die Temperatur der zweiten Selenisierungsstufe erhöht werden. Dazu waren umfangreiche Prozessanpassungen nötig, um funktionsfähige CIGS-Absorber auch bei Temperaturen über 680°C zu prozessieren. Hauptsächlich muss einem erhöhten Selenbedarf bei einer deutlich schnelleren Reaktion Rechnung getragen werden. Abbildung 4.3.1 zeigt einen Vergleich der Temperaturprofile des Substratheizers eines Standardprozesses und eines angepassten Hochtemperaturprozesses. Wie man sieht, wurde die Haltezeit bei der höheren Temperatur deutlich reduziert. Neben dieser Anpassung musste ebenfalls die Selenrate von 200 nm/min auf 250 nm/min angehoben werden, um einen Indiumverlust durch eine Selenunterversorgung bei hohen Temperaturen zu vermeiden.

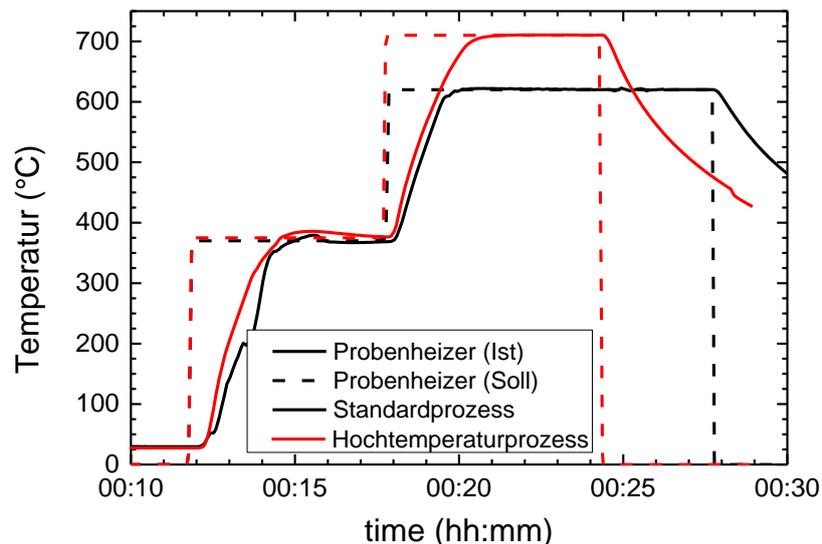


Abbildung 4.3.1: Vergleich der Probenheizertemperaturen zwischen Standard- und Hochtemperaturprozess.

Nach der erfolgreichen Prozessanpassung wurden in der zweiten Hochtemperaturprozessreihe vor allem Proben bei Temperaturen über 700°C prozessiert. Dabei wurde neben der Temperatur auch die Haltezeit in der zweiten Prozessstufe variiert. Abbildung 4.3.2 zeigt die j-U-Daten der zweiten Hochtemperaturprozessreihe. Wie zu erkennen ist, wächst vor allem die Leerlaufspannung und dadurch der Wirkungsgrad mit steigender Prozesstemperatur.

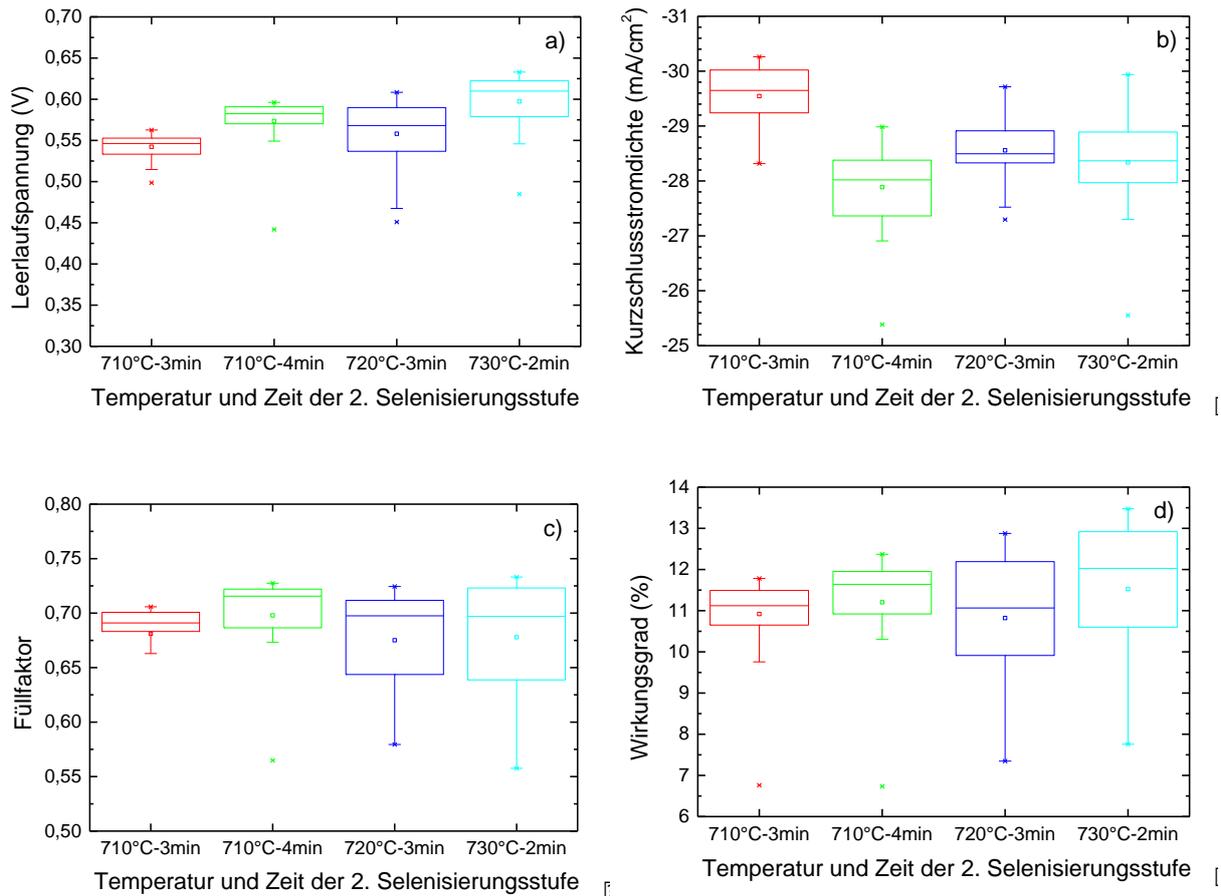


Abbildung 4.3.2: *j-U*-Kenndaten der zweiten Hochtemperaturprozessreihe.

Die Erhöhung der Leerlaufspannung mit steigender Temperatur und Zeit deutet auf eine Vergrößerung der Bandlücke im Bereich des pn-Übergangs. Dies konnte durch Messungen der externen Quanteneffizienz bestätigt werden, die in Abbildung 4.3.3 dargestellt sind. Wie man sieht, verschiebt sich die langwellige Absorptionskante mit steigenden Temperaturen und Zeiten zu kleineren Wellenlängen. Außerdem verändert sich der Fuß im langwelligen Bereich des Spektrums. Da die integrale Galliumkonzentration konstant ist, erfolgt die Vergrößerung der Bandlücke im Bereich des pn-Übergangs offensichtlich durch eine Homogenisierung des Galliumprofils im Absorber.

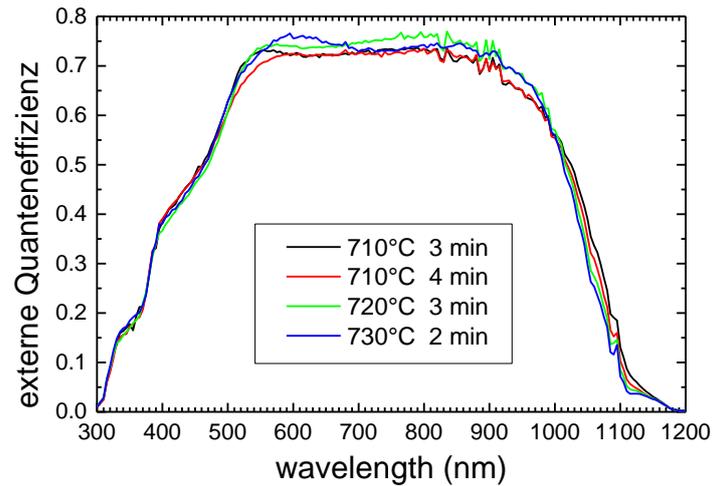


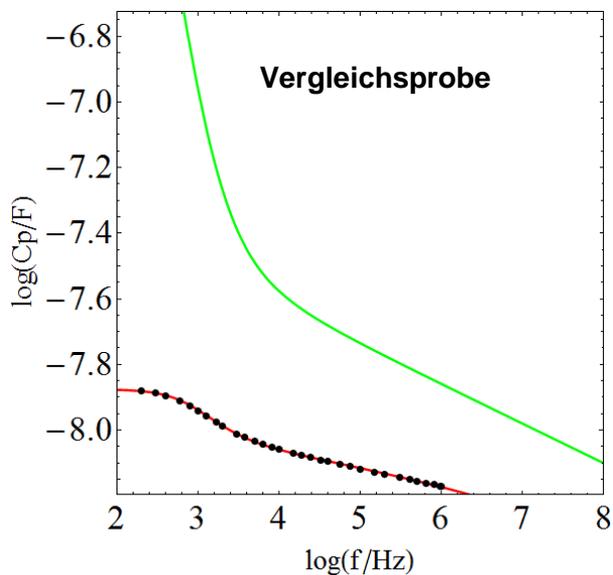
Abbildung 4.3.3: Externe Quanteneffizienz der zweiten Hochtemperaturprozessreihe.

Eine Steigerung der Probenheizertemperatur auf 730°C mit entsprechenden Prozessanpassungen führte zu einer Homogenisierung der Galliumverteilung im Absorber und durch die Erhöhung der Leerlaufspannung wurde ein Wirkungsgrad von 13.8 % (ohne Antireflexschicht) erreicht, was 15.2 % entspricht, wenn man lediglich die aktive Zellfläche betrachtet. Damit wurde der Meilenstein 4.3 erreicht.

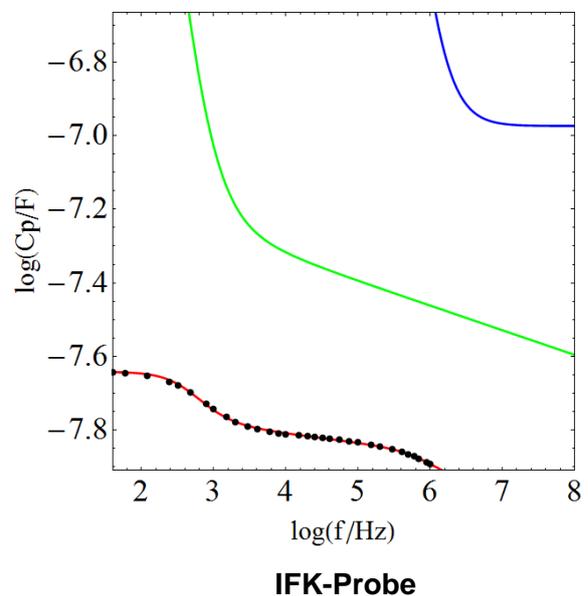
#### 4.4. Modellierung des Einflusses von Inhomogenitäten auf elektrische Eigenschaften

Der Einfluss von Inhomogenitäten auf elektrische Eigenschaften wurde erfolgreich modelliert.

Der Ausgangspunkt zur mathematischen Beschreibung der CIGS-Solarzelle ist die Gesamtimpedanz  $Z=Z_1+Z_2+Z_3$  des elektrischen Ersatzschaltbildes. Dabei steht  $Z_1$  für die Impedanz des pn-Übergangs und  $Z_3$  für eine eventuell vorhandene Rückkontaktbarriere. Die Berücksichtigung von Polarisierungseffekten im neutralen Bereich der Diode erfolgt durch ein Konstant-Phasenelement (CP-Element bzw. CPE) in der Impedanz  $Z_2$ . Durch das in diesem Vorhaben am IFK entwickelte Fitprogramm können die Parameter des Ersatzschaltbildes simultan an Real- und Imaginärteil der gemessenen Impedanz bzw. Admittanz als Funktion der Frequenz angepasst werden. Aus den gefundenen Parametern können dann die Komponenten  $Z_i$  rekonstruiert werden.

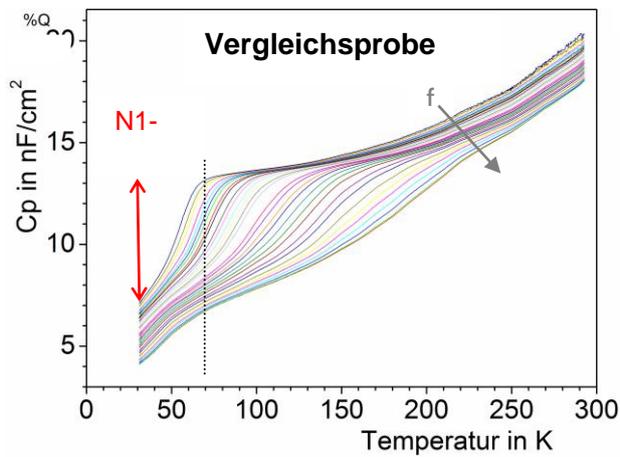


**Abbildung 4.4.1:** Gemessene (Punkte) und angepasste (rot) Kapazität der Vergleichsprobe bei  $T=70$  K als Funktion der Frequenz  $f$ . Die grüne Kurve zeigt die serielle Kapazität aus der Teilimpedanz  $Z_2$ , die durch das CP-Element bestimmt wird und zur N1-Stufe im Gesamtkapazitätsverlauf führt. Ein weiterer RC-Kreis, der den Rückkontakt beschreibt ist nicht erforderlich.

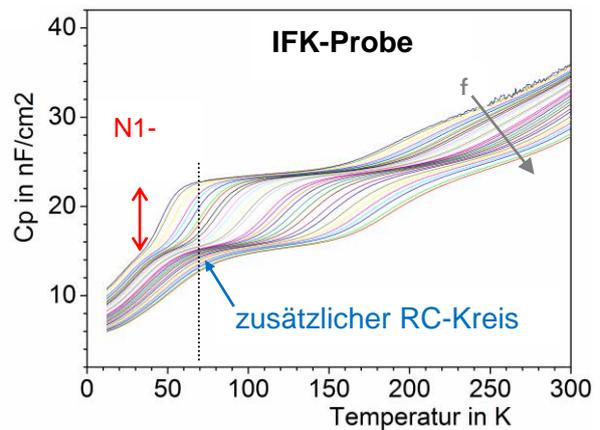


**Abbildung 4.4.2:** Gemessene (Punkte) und angepasste (rot) Kapazität der IFK-Probe bei  $T=70$  K als Funktion der Frequenz  $f$ . Die grüne Kurve zeigt die serielle Kapazität aus der Teilimpedanz  $Z_2$  die durch das CP-Element bestimmt wird und zur N1-Stufe im Gesamtkapazitätsverlauf führt. Für die IFK-Probe ist ein weiterer RC-Kreis erforderlich, um die zweite Stufe oberhalb von  $10^5$  Hz anzupassen (blau). Es ist naheliegend, diesen RC-Kreis mit einer Rückkontaktbarriere zu identifizieren.

Dies wird in den Abbildungen 4.4.1 und 4.4.2 gezeigt. Bei der Vergleichsprobe [Messwerte entnommen aus U. Reislöhner, C. Ronning, APL 100, 252111 (2012)] wird die Kapazitätsstufe (N1) durch den Verlauf der Teilimpedanz  $Z_2$  hervorgerufen (grüne Linie), die durch das CP-Element bestimmt wird. Die Teilimpedanz  $Z_2$  kann nicht durch ein einfaches RC-Glied ersetzt werden, das eine Rückkontaktbarriere beschreiben würde, da dieses nicht den abfallenden schrägen Verlauf rechts von der Stufe erklären kann. Das gemessene Verhalten ist dagegen typisch für ein CP-Element, das zur Beschreibung von inhomogenen Strukturen herangezogen wird. Umgekehrt heißt das, die N1 Stufe wird durch eine inhomogene Schicht verursacht, die in Reihe zum pn-Übergang liegt. Da die Anpassung die Messdaten genau wiedergibt, ist ein weiterer RC-Kreis, der den Rückkontakt beschreibt, nicht nötig. Auch in der IFK-Probe wird die N1-Stufe und der schräge Verlauf rechts davon gut durch die Wirkung des CP-Elements erklärt. Bei hohen Frequenzen erscheint jedoch im Gegensatz zur Vergleichsprobe eine weitere kleine Stufe, die von einem RC-Kreis in Reihe zum pn-Übergang stammt. Der Verlauf der seriellen Teilimpedanz  $Z_3$ , die diese Stufe erzeugt, ist in Abbildung 4.4.2 durch die blaue Linie dargestellt. Im temperaturabhängigen Kapazitätsverlauf (Abb. 4.4.3 und 4.4.4) liegt sie unterhalb der N1-Stufe und ist dort nur durch den inhomogenen Verlauf der Liniendichte erkennbar. Es ist naheliegend, dass dieser zusätzliche RC-Kreis eine in dieser Probe vorhandene Rückkontaktbarriere beschreibt. Die Vermutung, die N1-Stufe würde durch den Einfluss einer Rückkontaktbarriere entstehen, steht somit nicht nur im Widerspruch zum CPE-typischen schrägen Verlauf von  $C(f)$ , sondern auch zum Auftreten einer zusätzlichen Stufe, die nichts mit N1 zu tun hat, aber offensichtlich von einer Kontaktbarriere erzeugt wird. Dies zeigt, dass Inhomogenitäten, die in der Simulation durch das CP-Element repräsentiert werden, für die N1-Stufe verantwortlich sind. Damit wurde durch die perfekte Anpassung an die Messdaten der Einfluss von Inhomogenitäten auf elektrische Eigenschaften erfolgreich modelliert und Meilenstein 4.4 erreicht.



**Abbildung 4.4.3:** Der temperaturabhängige Kapazitätsverlauf zeigt deutlich die sogenannte N1-Stufe. Die Frequenzen der einzelnen Messkurven liegen zwischen 200 Hz und 1 MHz. Abbildung 4.4.1 zeigt den Frequenzverlauf entlang der gestrichelten Linie bei  $T=70$  K.

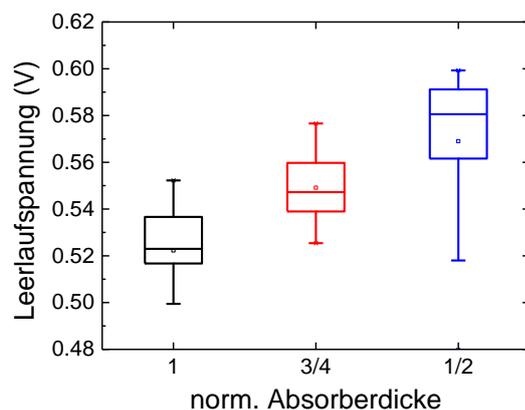


**Abbildung 4.4.4:** Der temperaturabhängige Kapazitätsverlauf zeigt deutlich die sogenannte N1-Stufe. Die Frequenzen der einzelnen Messkurven liegen zwischen 40 Hz und 1 MHz. Die zweite Stufe, die einen weiteren RC-Kreis in Reihe zum pn-Übergang anzeigt, liegt unterhalb der N1-Stufe (blauer Pfeil). Abbildung 4.4.2 zeigt den Frequenzverlauf entlang der gestrichelten Linie bei  $T=70$  K.

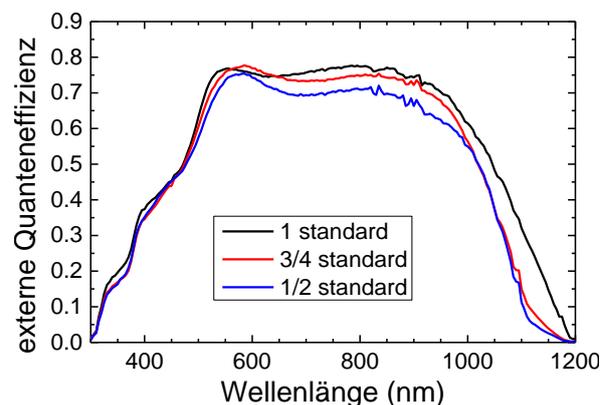
## 4.5. Reduktion der Absorberschichtdicke

Durch ein tieferes Verständnis der optischen und elektrischen Eigenschaften der Grenzflächen und Defekte und dem optimierten Natriumeinbau, wurde die CIGS-Absorberschichtdicke bei nahezu gleichbleibendem Wirkungsgrad reduziert.

Eine Verringerung der Absorberdicke bedeutet sowohl eine Material- als auch Energieersparnis und steigert damit die Kosteneffizienz von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen, solange der erreichte Wirkungsgrad unverändert bleibt. Ein dünnerer Absorber kann im sequentiellen Prozess primär durch eine dünnere Vorläuferschicht erzeugt werden. Dabei erfolgt lediglich eine Anpassung der Sputterzeit entsprechend der gewünschten Dicken. Anschließend werden die Proben im Standard-Selenisierungsverfahren zu Absorbieren umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in den Abbildungen 4.5.1 bis 4.5.4 dargestellt.



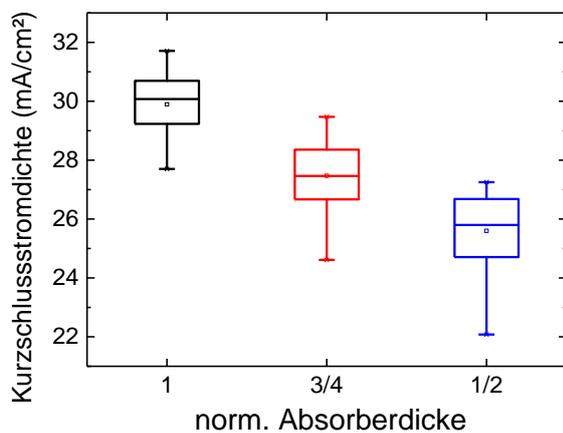
**Abbildung 4.5.1:** Leerlaufspannung in Abhängigkeit der auf die Standarddicke normierten Absorberschichtdicken. Die Standarddicke entspricht etwa 2.5  $\mu\text{m}$



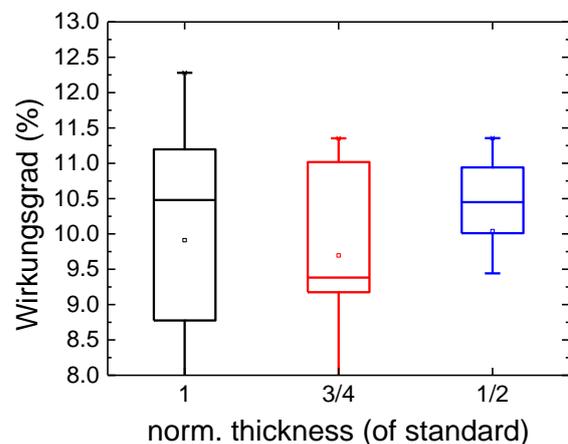
**Abbildung 4.5.2:** Messung der externen Quanteneffizienz für die verschiedenen Absorberdicken. Die Standarddicke entspricht etwa 2.5  $\mu\text{m}$ .

Betrachtet man das Verhalten der Leerlaufspannung (Abb. 4.5.1) ist auffällig, dass diese monoton mit abnehmender Schichtdicke anwächst. Bei einer um die Hälfte reduzierten Absorberdicke können Leerlaufspannungen von etwa 600 mV erreicht werden, wohingegen Standardabsorber etwa 550 mV erreichen. Die erhöhte Leerlaufspannung deutet auf eine größere Bandlücke am pn-Übergang hin. Um zu überprüfen, ob eine Veränderung der Bandlücke als Ursache für eine erhöhte Leerlaufspannung in Frage kommt, wurden die externen Quanteneffizienzen der verschiedenen Proben gemessen und miteinander verglichen (Abb. 4.5.2). Wie zu erkennen ist, verändert sich die Quanteneffizienz der Proben im Wellenlängenbereich zwischen 1050 und 1200 nm deutlich. Während die Standardprobe in diesem Bereich noch eine relativ hohe Quanteneffizienz zeigt, sinkt diese bei der Probe

mit  $\frac{3}{4}$  der Standarddicke bereits stark ab. Dieses Verhalten setzt sich für die Probe mit der halben Dicke fort. Ein solches Verhalten ist typisch für größer werdende Bandlücken am pn-Übergang und ist damit ein starkes Indiz für die Annahme, dass die beobachtete höhere Leerlaufspannung eine größere Bandlücke als Ursache hat. Ebenfalls lässt sich in der externen Quanteneffizienz eine Verringerung der Kurzschlussstromdichte durch die Veränderung der Absorptionskante auf Grund der Reduzierung der Schichtdicke erkennen. Neben der Veränderung der Absorptionskante treten bei der Probe mit der Hälfte der Schichtdicke zusätzliche Verluste im Wellenlängenbereich zwischen 650 und 1000 nm auf. Durch eine Erhöhung der Bandlücke am pn-Übergang bei gleichbleibendem integralem Galliumgehalt kommt es zu einer Homogenisierung des Galliumprofils im Absorber. Dadurch geht der Effekt des „*back-surface-field*“ verloren und es tragen durch eine zu kurze Lebensdauer oder durch Rekombination am Rückkontakt weniger Ladungsträger zum Kurzschlussstrom bei. Die in der Messung der externen Quanteneffizienz wellenlängenabhängig aufgelösten Verluste in der Kurzschlussstromdichte führen zum erwarteten Verlauf in Abhängigkeit der Absorber-schichtdicke, dargestellt in Abb. 4.5.3.

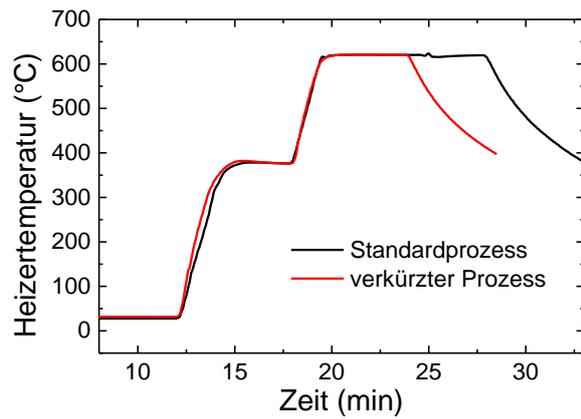


**Abbildung 4.5.3:** Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit der auf die Standarddicke normierten Absorberschichtdicken. Die Standarddicke entspricht etwa  $2.5 \mu\text{m}$ .

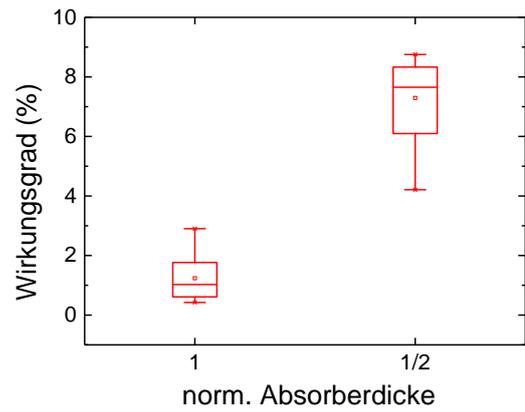


**Abbildung 4.5.4:** Wirkungsgrad in Abhängigkeit der auf die Standarddicke normierten Absorberschichtdicken. Die Standarddicke entspricht etwa  $2.5 \mu\text{m}$ .

Wie man sieht, kommt es durch die beschriebenen Effekte zum monotonen Abfall der Kurzschlussstromdichte. Durch das Anwachsen der Leerlaufspannung und dem bei gleichbleibenden Parallel- und Serienwiderstand damit verbundenen Anwachsen des Füllfaktors bleiben jedoch die erreichten Wirkungsgrade für die verschiedenen Absorberdicken relativ konstant. Dies ist in Abbildung 4.5.4 dargestellt.



**Abbildung 4.5.5:** Temperaturverlauf der Substratheizung im Standardprozess und im verkürzten Prozess. In beiden Prozessen lag die Selenrate konstant bei etwa 200 nm/min.



**Abbildung 4.5.6:** Wirkungsgrad der Proben aus einem verkürzten Selenierungsprozess in Abhängigkeit der auf die Standarddicke normierten Absorberdicke. Die Standarddicke entspricht etwa 2.5  $\mu\text{m}$ .

Es stellte sich nun die Frage, warum eine dünnere Schicht ein homogeneres Galliumprofil und damit eine Erhöhung der Bandlücke zur Folge hat. Einerseits könnte es bei dünneren Absorbern durch die im Verhältnis zur Schichtdicke längere Selenisierungszeit zu einer stärkeren Interdiffusion von galliumreichen und galliumarmen Phasen kommen. Andererseits könnte eine geringere Schichtdicke auch eine andere Phasenbildung zur Folge haben. Um eine der beiden Möglichkeiten auszuschließen und um zu überprüfen, ob durch eine geringere Schichtdicke auch eine verkürzte Prozesszeit und damit eine Energieersparnis möglich ist, wurde die Selenisierungszeit der zweiten Temperaturstufe um die Hälfte verkürzt, wie in Abb. 4.5.5 dargestellt. Die Abbildung 4.5.6 zeigt die erhaltenen Wirkungsgrade für eine Probe mit Standarddicke und halber Absorberdicke aus dem verkürzten Prozess.

Wie zu erwarten ist, weisen die Absorber mit der Standarddicke nur sehr geringe Wirkungsgrade auf. Dies resultiert höchstwahrscheinlich aus einer unvollständigen Selenisierung der Vorläuferschicht durch eine zu kurze Prozesszeit. Dagegen zeigt die Probe mit der halben Schichtdicke bereits relativ gute Wirkungsgrade. Es zeigt sich also, dass durch eine Reduzierung der Absorberdicke auch eine Verkürzung der Prozesszeit erreicht werden kann. In Abb. 4.5.7 werden die Leerlaufspannungen der beiden Proben verglichen.

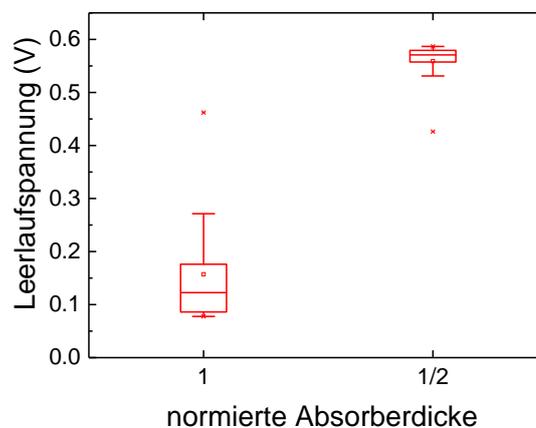


Abbildung 4.5.7: Leerlaufspannung der Proben aus einem verkürzten Selenisierungsprozess in Abhängigkeit der auf die Standarddicke normierten Absorberschichtdicken. Die Standarddicke entspricht etwa  $2.5 \mu\text{m}$ .

Die Probe mit der Standardschichtdicke zeigt nur eine geringe Leerlaufspannung, was aus der unvollständigen Selenisierung resultiert. Dagegen weist die Probe mit der halben Schichtdicke wiederum Leerlaufspannungen von fast 600 mV auf, wie auch schon die vergleichbare Probe im Standardprozess. Auch hier ergibt sich demnach eine Vergrößerung der Bandlücke am pn-Übergang durch ein homogeneres Galliumprofil. Damit kann eine stärkere Interdiffusion aufgrund einer verhältnismäßig längeren Selenisierungszeit für die

dünnenen Schichten ausgeschlossen werden. Es muss also eine veränderte Phasenbildung bei den dünnenen Schichten vorliegen, die zum homogeneren Galliumprofil führt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass mit dem hier entwickelten Prozess eine Reduktion bis etwa 1  $\mu\text{m}$  ohne signifikante Verluste im Wirkungsgrad möglich ist. Dies wird hauptsächlich durch eine erhöhte Leerlaufspannung aufgrund des homogeneren Galliumprofils erreicht, was aus einer veränderten Phasenbildung durch die Schichtdickenreduktion resultiert. Der Meilenstein 4.5 wurde damit erreicht. Durch die Reduzierung der Absorberschichtdicke wurde ebenfalls eine Verkürzung der Prozesszeit möglich, was beides für den industriellen sequentiellen CIGS-Herstellungsprozess von erheblicher Bedeutung ist.

#### 4.6. Laborzellen-Wirkungsgrad in der sequenziellen Route

Der Laborzellen-Wirkungsgrad über die sequenzielle Route beträgt mindestens 17%.

Eine weitere Erhöhung des Wirkungsgrades wurde erreicht, indem die Haltezeit in der zweiten Selenisierungsstufe angepasst und zum anderen die Natriumdifusion durch den Mo-Rückkontakt optimiert wurde.

Da eine Verlängerung der Haltezeit der zweiten Stufe eine laterale und vertikale Homogenisierung der Absorberschicht erwarten lässt, wurde bei einer Heizertemperatur von 730°C die Haltezeit variiert.

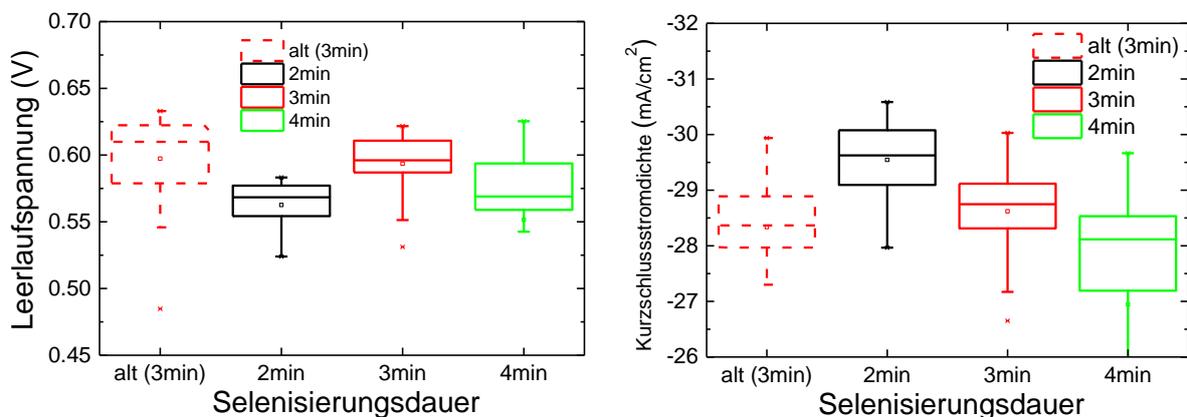
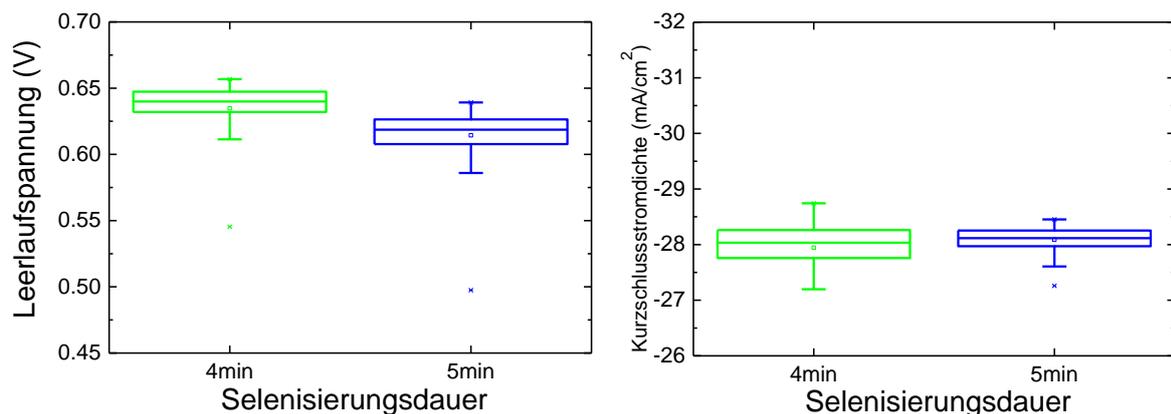


Abbildung 4.6.1: Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit von der Haltezeit bei einer

Heizertemperatur von 730°C und Proben mit Standardrückkontakt.

Bei Proben mit Standardrückkontakt wird dabei ein Anwachsen der Leerlaufspannung (Abb. 4.6.1) bis 3 min Haltezeit beobachtet. Bei längerer Haltezeit sinkt die Leerlaufspannung wieder. Der Füllfaktor (nicht dargestellt) steigt ebenfalls bis  $t = 3$  min an und sinkt bei längeren Haltezeiten. Die Kurzschlussstromdichte sinkt monoton mit der Haltezeit, was auf ein Anwachsen der Bandlücke hindeutet.

Da mit zunehmender Temperatur die Emission von Natrium aus dem Hochtemperaturglas von Schott stark zunimmt, wurde angenommen, dass die mit zunehmender Selenisierungszeit verbundene Abnahme der Leerlaufspannung auf einem Überangebot an Natrium beruht. Die Natriumdifffusion wurde im Folgenden über den Ar-Sputterdruck während der Molybdänabscheidung variiert, wobei eine Senkung des Ar-Sputterdrucks zur Reduktion der Natriumdifffusion führt (Dissertation Michael Oertel, FSU Jena, 2012). Bei längeren Haltezeiten wurde der Ar-Sputterdruck bei der Deposition der zweiten Molybdänschicht von 0.005 mbar auf 0.004 mbar reduziert.



**Abbildung 4.6.2:** Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte für Proben mit modifiziertem Rückkontakt in Abhängigkeit von der Haltezeit bei einer Heizertemperatur von 730°C.

Zusätzlich wurde die Dicke der zweiten Mo-Schicht von 400 auf 700 nm vergrößert, da auf Grund der längeren Haltezeit eine verstärkte Korrosion des Rückkontakts erwartet wird. Abbildung 4.6.2 zeigt eine signifikante Steigerung der Leerlaufspannung gegenüber Proben mit Standardrückkontakt bei  $t = 4$  min (vgl. Abb. 4.6.1). Bei Proben mit modifiziertem Rückkontakt setzt sich demnach die Steigerung der Leerlaufspannung mit längerer Haltezeit fort und ein Abfall der Leerlaufspannung erfolgt nun erst bei 5 min Haltezeit. Die Kurzschlussstromdichten sind für  $t = 4$  min identisch (vgl. Abb. 4.6.1 und 4.6.2), was durch die Homogenisierung des Ga-Profiles erklärt wird.

Durch die Anpassung der Natriumdifffusion bei verlängerter Haltezeit während der zweiten Selenisierungsstufe konnten schließlich neue Rekordwirkungsgrade erreicht werden (Abb. 4.6.3).

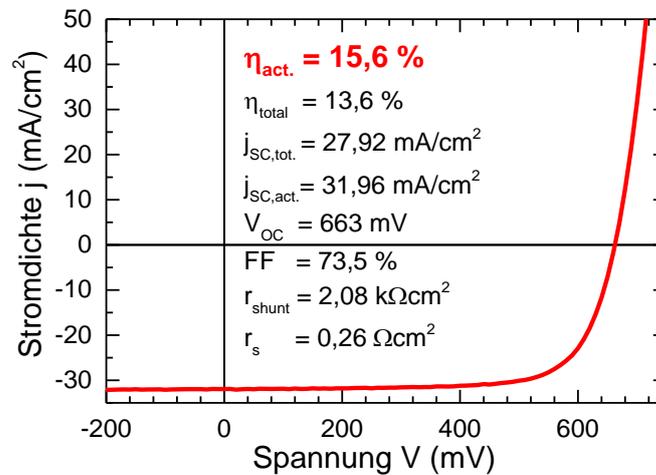


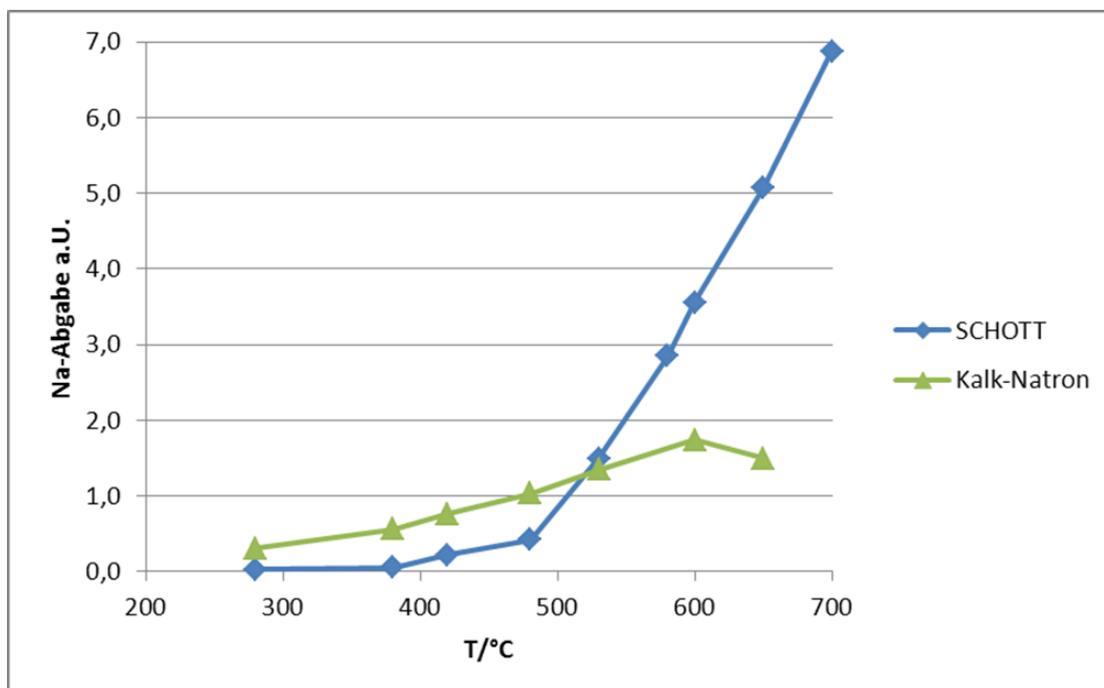
Abbildung 4.6.3: Kennlinie der Rekordsolarzelle mit Kenndaten (Gesamtfläche und aktive Fläche).

Dabei sind vor allem Leerlaufspannungen bis 680 mV herausragend, die auf der Probe gemessen wurden, die auch die Rekordzelle enthält. Für sequentielle Prozesse ohne Schwefel sind dies Bestwerte, vergleichbar mit dem Rekord von Nakamura (40th IEEE,  $V_{oc} = 686 \text{ mV}$  mit Schwefel), wobei die Füllfaktoren und Kurzschlussstromdichten unserer Zellen deutlich geringer als bei der Rekordzelle von Nakamura sind. Die geringere Kurzschlussstromdichte ist zum einen mit dem fehlenden Wannprofil in der Bandlücke erklärbar. Zum anderen befindet sich auf unseren Zellen keine anti-Reflex-Schicht (ARC), die zu etwa 5 % mehr Strom führen würde [Repins et al., NREL/CP-520-46235 (2009)]. Damit entspricht unser neuer Rekordwirkungsgrad von 15,6 % einem effektiven Wirkungsgrad von 16,4 % mit ARC und liegt damit in einem Intervall von nur 5 % zum Meilensteinwert 17 % Wirkungsgrad. Dies zeigt, dass das hier aus dem Verständnis der Prozessvorgänge entwickelte Herstellungsverfahren prinzipiell Wirkungsgrade mit 17 % ermöglicht. Der Meilenstein 4.6 ist damit erreicht.

## 5. Der Projektpartner SCHOTT

Die Verwendung der Mittel wurde gemäß der Arbeitsplanung (s.o.) zur Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete verwendet. Insgesamt wurden die Meilensteine des Arbeitsplanes im Projektverlauf erreicht. Innerhalb des Arbeitspakets „Prozessangepasste Na-Mobilität“ konnten fast alle Ziele erreicht werden. Das Korrosionsverhalten sowie die temperaturabhängige Na-Abgabe wurden erfolgreich bearbeitet. Die Untersuchungen zur Homogenität der Na-Abgabe haben im Ergebnis gezeigt, dass die verwendeten Methoden nicht über die notwendige Genauigkeit verfügten, um die Fragestellung abschließend zu beantworten. Im Arbeitspaket „Korrosion Substrat/Funktionsschicht“ wurde schwerpunktmäßig die Na-Abgabe durch die Molybdänschicht untersucht. Korrosionsuntersuchungen wie beim reinen Substrat waren aufgrund des Verfahrens beim System Substrat/Mo-Schicht nicht anwendbar, da dieses die Mo-Schicht zerstört. Zusätzlich zu den beiden Arbeitspaketen wurden spezielle Substratgläser dem Verbund bereitgestellt. Dabei wurde durch eine Modifikation der oberflächennahen Glasschicht die vorhandene Alkalikonzentration eingestellt, um deren Auswirkung auf die CIGS-Prozessierung zu untersuchen.

Ein zentrales Ergebnis der Untersuchungen ist die Na-Mobilität und Abgabe des Substrates. Dabei konnte die Temperaturabhängigkeit der Na-Abgabe zum ersten Mal quantitativ untersucht werden. Das hochtemperaturstabile Substrat von Schott zeigt dabei ein signifikant anderes Verhalten als das übliche Kalk-Natron Glas:



Bei tiefen Temperaturen gibt das Schott Substrat deutlich weniger Na als das Kalk-Natron-Substrat ab. Oberhalb von etwa 530 °C kehrt sich das Verhalten dann um: Auch bei hohen Temperaturen wird vom Schott Substrat Na- bereitgestellt, wohingegen beim Kalk-Natron-Substrat eine Sättigung einzutreten scheint.

Im Folgenden sind die Details der Entwicklungsarbeit wiedergegeben, die auf die einzelnen Schwerpunkte und Arbeitspakete eingehen. Dabei sind entsprechend der zwei Arbeitsschwerpunkte die Ergebnisse für die **Prozessangepasste Na-Mobilität und Langzeitstabilität** und **Substrat/Funktionsschicht** dargestellt.

## **5.1. Prozessangepasste Na-Mobilität und Langzeitstabilität (AP 5.1.1,5.1.2,5.1.3)**

Substratmaterialien haben verschiedene Anforderungsprofile in der CIGS-PV zu erfüllen. Der gezielte Einbau von Na-Ionen in den CIGS Kristall dient dabei zur Steigerung der Effizienz der Solarzellen. Während der Herstellung einer CIGS-Solarzelle ist das Substratglas prozessbedingt unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt, zum Teil über 500°C. Daher spielt insbesondere ein Verständnis der temperaturabhängigen Na-Abgabe eines Substrates eine wichtige Rolle.

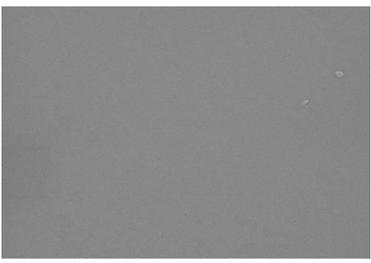
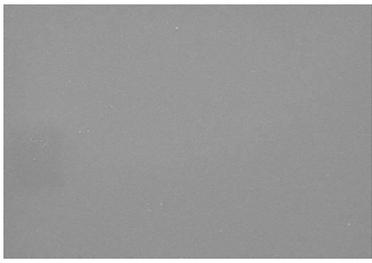
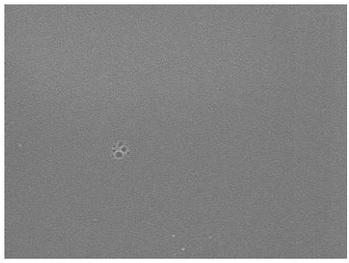
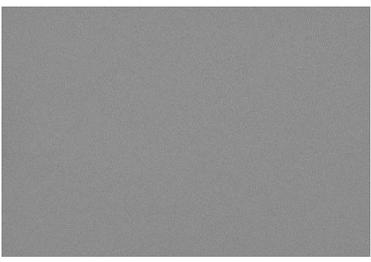
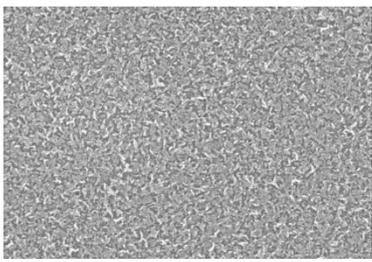
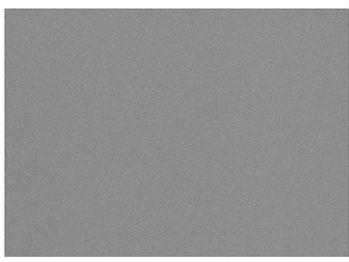
Zu Beginn des Projekts wurde als Benchmark-Test das Korrosionsverhalten von Substratgläsern untersucht, da Alkaliatome in der Glasmatrix, wie hier Na, bei der Korrosion von Gläsern mit beteiligt sind. Bei einem korrosiven Angriff der Glasoberfläche werden in einem ersten Schritt Na-Ionen durch  $H^+$  Ionen (eigentlich  $H_3O^+$  Ionen im Wasser) ausgetauscht. Dieser Prozess läuft unter Normalbedingungen nur sehr langsam ab. Für eine im Labor ablaufende Untersuchung der Korrosions- und Alterungsprozesse wurden daher Tests etabliert, die eine beschleunigte Alterung nachstellen. Da speziell für die Produktauglichkeit nur der Witterungsbedingte Angriff durch Feuchtigkeit/Wasser eine Rolle spielt wurden als Korrosionstest sogenannte Damp-Heat-Tests (DHT) ausgewählt. Primäres Ziel der Untersuchungsreihen ist es mittels beschleunigter Alterungsversuche die Na-Auslaugung und die dadurch entstehende Korrosion zu untersuchen. Als Standard hat sich bei diesen DHT die Lagerung von Glasproben bei einer Temperatur von 85 °C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit etabliert. Prinzipiell stehen andere Temperaturbereiche und Luftfeuchtigkeiten zur Verfügung, bei den hier durchgeführten Untersuchungen wird allerdings der Bereich auf 85°C/85% rel. Luftfeuchte eingeschränkt, da diese Bedingungen auch in der Solarindustrie zu Prüfzwecken eingesetzt werden. Die Zeitdauer, bei der die Proben im DHT verweilen bestimmt die Degradation der Proben und gibt Aussagen über die Lebensdauer wider. Um eine zeitabhängige Korrosion/Alterung der Gläser zu untersuchen wurden drei unterschiedliche Lagerzeiten zwischen 100 und 600 Stunden verwendet. In Tabelle 1 sind die Versuchsbedingungen für die DHT zusammengestellt.

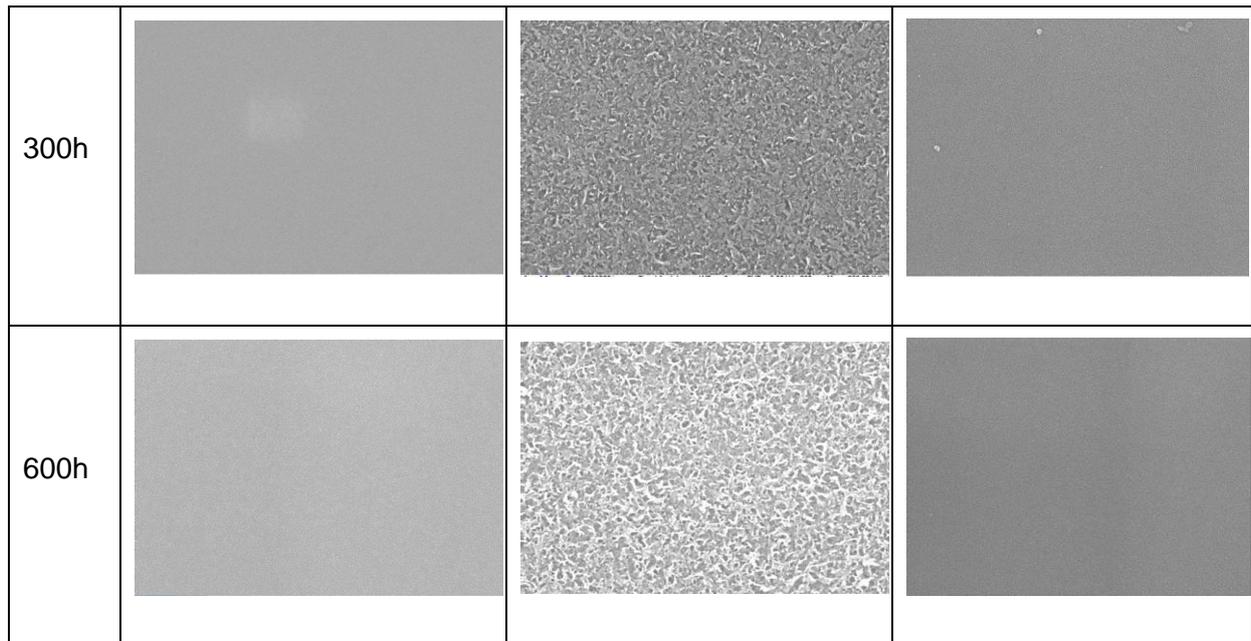
DHT-Dauer/h	100	300	600
Temperatur/°C	85	85	85
Rel.Luftfeuchte/%	85	85	85

*Tabelle 1: Versuchsbedingungen DHT*

Diese Korrosion/Alterungstests wurden an drei verschiedenen Glassystemen, die sich in ihrer Glaszusammensetzung unterscheiden durchgeführt. Dabei wurde ein Standard Kalk-Natron-Glas wie es in der Solarindustrie zum Einsatz kommt, verwendet, sowie das SCHOTT Substrat und eine Borosilikatglas. Für jedes Glassystem wurde zunächst die Referenz charakterisiert, um den Ausgangszustand der Glasoberfläche zu bestimmen. Anschließend wurden die Proben unterschiedlich langen Verweilzeiten im DHT ausgesetzt und nach Beendigung des DHT im Detail analysiert. Zur Analyse wurden REM (Raster-Elektronen-Mikroskop) und SIMS (Secondary-Ion-Mass-Spectroscopy) Messungen durchgeführt. Dadurch lässt sich die Oberflächenbeschaffenheit sowie die chemische Zusammensetzung der Glasoberfläche charakterisieren. Dies gibt eine Auskunft über den Korrosionszustand der Gläser wieder. Im Folgenden sind die REM Ergebnisse der drei verschiedenen Glassysteme dargestellt.

*Abbildung 1: REM Aufnahmen der drei Gläser nach DHT von 100h 300h und 600h*

	Schott-Substrat	Kalk-Natron	Borosilikat
Ref.			
100h			

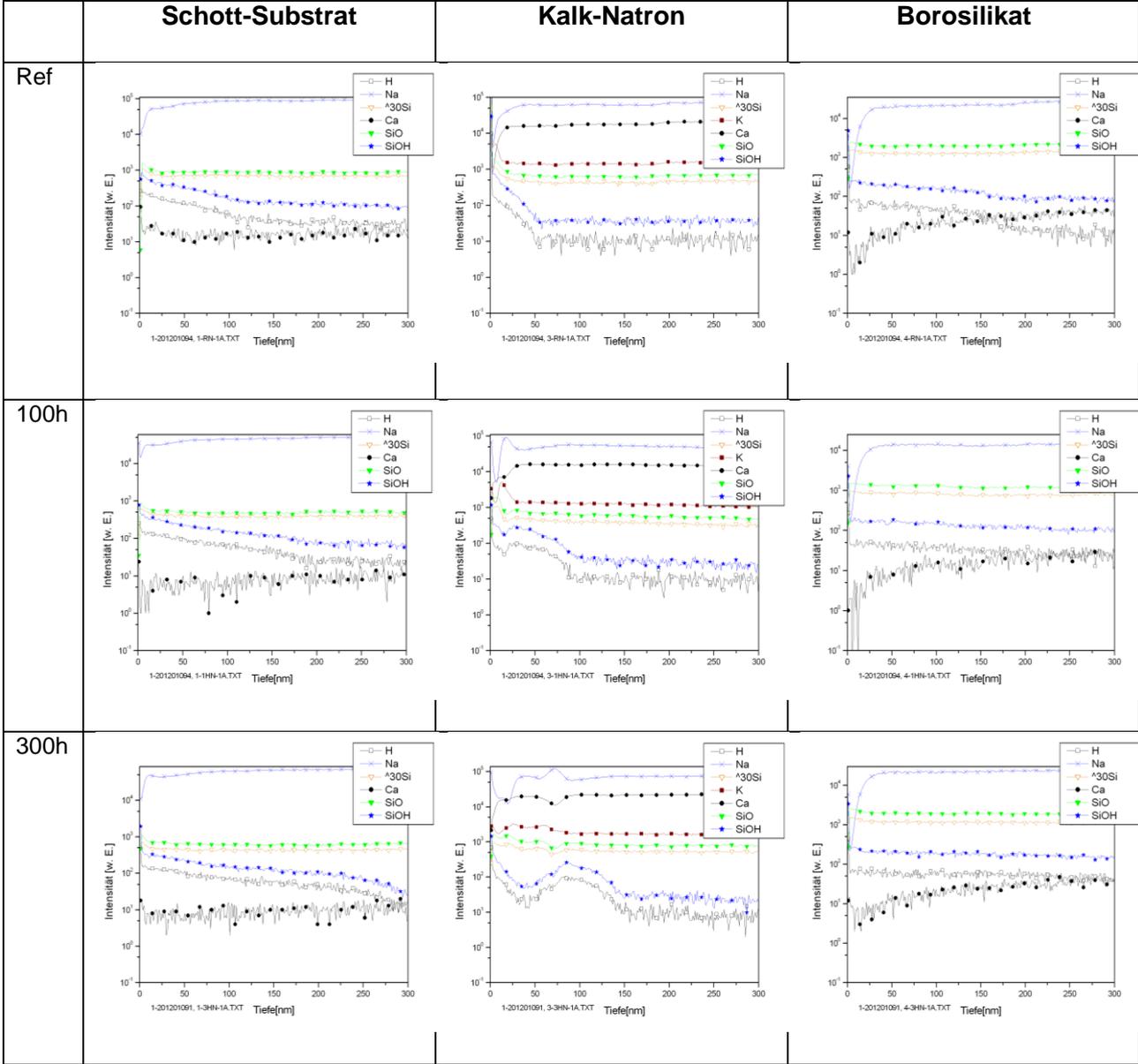


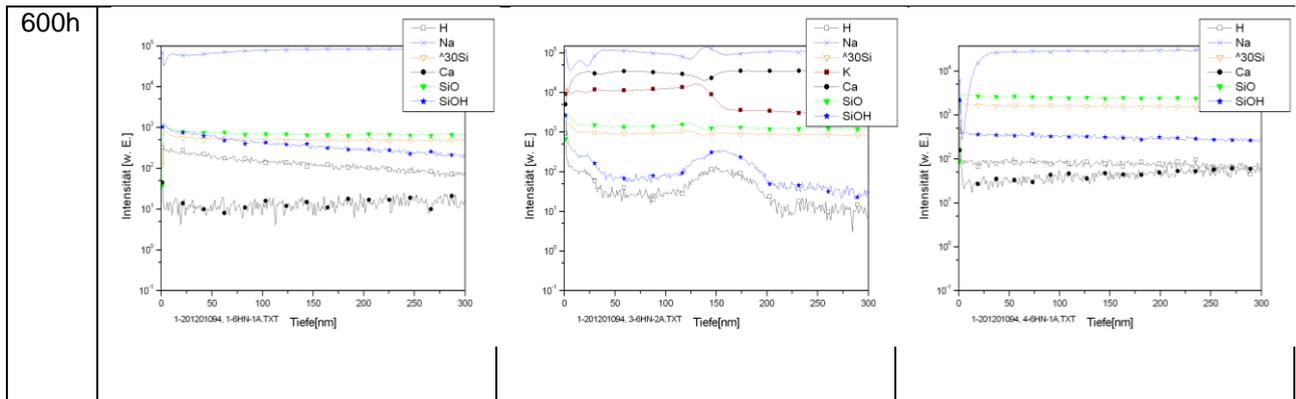
Deutlich zu erkennen ist dabei, dass das Kalk-Natron-Glas durch die DHT stark angegriffen wurde und eine Oberflächendegradation eingesetzt hat. Bereits nach 100h DHT sind erste Anzeichen für eine Oberflächenschädigung zu erkennen. Im Gegensatz dazu zeigen das neu entwickelte Substratglas sowie ein Borosilikatglas keine Oberflächendegradation. Die Oberflächenmorphologie erscheint bei diesen zwei Gläsern im REM völlig intakt. Für Beschichtungszwecke ist das ein wichtiges Ergebnis, zeigt es doch, dass je nach Glassystem eine einsetzende Glasalterung nach der Produktion zu Nachteilen und eingeschränkter Lebensdauer von später beschichteten Substraten führen kann. Weiterhin zeigt das Ergebnis, dass sich Langzeitstabilität und Performancedegradation durch geeignete Substratmaterialien beeinflussen lassen und zu einer verbesserten Gesamtperformance der Solarzelle beitragen kann.

Die SIMS Analysen an den drei Gläsern zeigen bis zu welcher Tiefe die Glaskorrosion nach dem DHT fortgeschritten ist. Dabei wurden die Elemente Si, Na, H und Ca sowie Verbindungen SiO bzw. SiOH analysiert. Dadurch lässt sich der Grad des Oberflächenangriffs aufzeigen bzw. in wie weit Wasser in das Glas beim Korrosionsprozess eingetreten ist. Die Ergebnisse zeigen, dass beim Schott-Substrat, entsprechend den REM Analysen, keine Oberflächendegradation eingetreten ist. Speziell das Na-Signal zeigt den gleichen Verlauf, sowohl für die Referenz als auch nach 100h, 300h und 600h. Lediglich der Wassergehalt in der Oberfläche scheint von 100h DHT zu 600h DHT leicht zuzunehmen. Dies ist plausibel, da Wasser für längere Zeit an der Oberfläche in erhöhter Konzentration angeboten wird. Daneben zeigen die Ergebnisse für das Kalk-Natron-Glas, dass eine Oberflächendegradation stattgefunden hat. Speziell die Alkali- und Erdalkaliprofile zeigen in den ersten 100-200 nm eine starke Abweichung von den Bulkwerten, was auf einen Oberflächenangriff hindeutet. Auch zeigen die H- und OH-haltigen Profile starke Veränderungen und eine vermehrte Wasseranreicherung in der Oberfläche. Auch hier ist schon eine signifikante Oberflächenveränderung nach nur 100h DHT zu erkennen. Der Befund, dass das Glas leicht und nachhaltig durch Umwelteinflüsse geschädigt wird. Ähnlich

wie das Substratglas von Schott verhält es sich mit dem Borosilikatglas. Hier bestätigen die SIMS Ionenprofile, dass keine Schädigung des Glases aufgetreten ist.

Abbildung 2: SIMS Profile der Schott-Substrat, Kalk-Natron und Borosilikat nach DHT





## Na-Mobilität als Funktion der Temperatur

Für diese Versuchsreihen wurden zwei unterschiedliche Substratgläser mit einander verglichen. Ein in der CIGS-Industrie üblicherweise verwendetes Kalk-Natron-Glas und das Schott Substrat. Beide Substratmaterialien haben vergleichbare Na-Gehalte von etwa 12-13 % und sind von daher zunächst einmal als gleich anzusehen. Natürlich weisen beide Gläser eine unterschiedliche Glaszusammensetzung auf und unterscheiden sich daher auch zum Teil stark in ihren Eigenschaften. In folgender Tabelle sind zwei wesentliche Merkmale, die zur Temperaturuntersuchung wesentlich sind, zusammengefasst. Der Na-Gehalt bezieht sich hierbei auf Massen-% des Oxids Na<sub>2</sub>O. Die Probengeometrie wurde auf 30 mm x 30 mm festgelegt, da diese für die verwendeten Anlagen und Analysemethoden am besten geeignet waren.

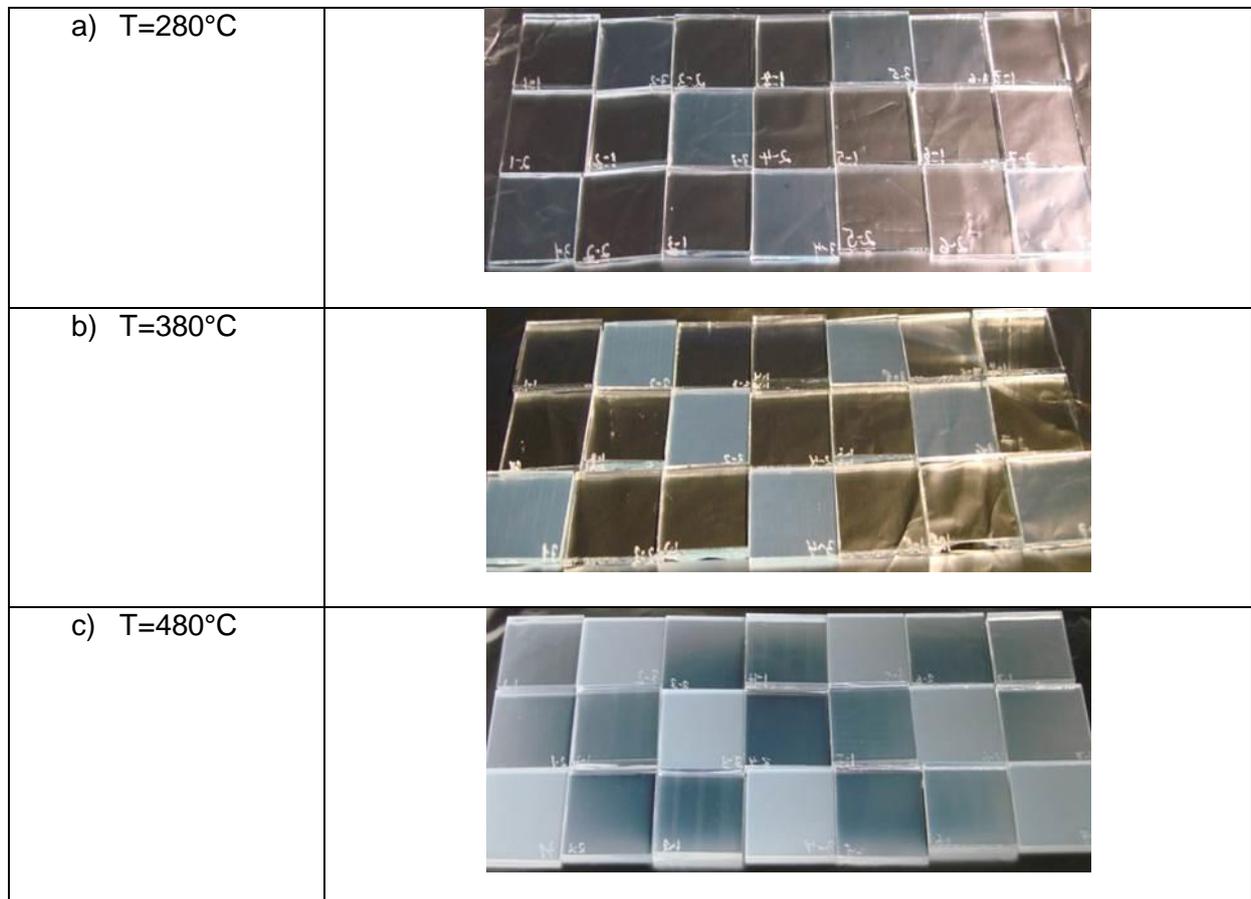
Tabelle 2: Glaseigenschaften der verwendeten Substrate

Glas-Typ	Na-Gehalt (wt-%)	Übergangstemperatur T <sub>g</sub> (°C)	Format (mm)
Kalk-Natron-Glas	ca. 13 %	530	30 x 30
SCHOTT	ca. 12 %	>600	30 x 30

Die Substrate wurden vor den Untersuchungen gereinigt, um mögliche Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen und um dadurch gleiche, definierte Anfangsbedingungen zu schaffen. In einem speziell für diese Versuche konzipierten Ofen wurden die Substrate liegend mit geeigneten Gasen beaufschlagt, die eine Na-Auslaugung in Form von Salzen bewirken. Diese Versuche wurden bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, insgesamt in einem Temperaturbereich, der von 280 °C bis 700 °C reicht. Damit ist gewährleistet, dass der relevante Temperaturbereich, der bei der CIGS Produktion je nach Verfahren zwischen 500 und 700 °C beträgt, überdeckt wurde. Durch den Auslaugprozess entsteht an der Substratoberfläche je nach Temperatur ein unterschiedlich ausgeprägter weißlicher Belag eines Na-Salzes.

In Abbildung ist für drei Temperaturen  $T=280^{\circ}\text{C}$ ,  $T=380^{\circ}\text{C}$  und  $T=480^{\circ}\text{C}$  exemplarisch der visuelle Eindruck nach den Auslaugung dargestellt. Man sieht sehr deutlich, dass mit zunehmender Temperatur eine Trübung auf der Glasoberfläche zu erkennen ist, die durch das Na-Salz hervorgerufen wird. Die Begasungsdauer in den Versuchen wurde auf 10 min begrenzt. Dies erwies sich als ausreichend für eine anschließende Analyse

Abbildung 3: Na-Salzelbelag nach Auslaugung bei verschiedenen Temperaturen



Der entstehende Belag auf den Proben wird anschließend von der Oberfläche abgewaschen und der Analyse unterzogen. Die Schwierigkeit bei diesen Untersuchungen besteht darin für alle Proben, die in einem Run im Ofen beaufschlagt werden, eine gleich homogene Belegung zu erzielen. Dies wird durch einen homogenen Gasfluss und einer möglichst genauen Temporauführung erreicht. In Tabelle 3 sind die entsprechenden Temperaturbereiche der einzelnen Versuche sowie die Haltezeit und die Probengeometrie aufgelistet.

Tabelle 3: Temperatur und Haltezeit der Na-Auslaugversuche

Probenformat/mm <sup>2</sup>	Haltezeit/min	Temperatur/°C
30 x 30	10	280
30 x 30	10	380
30 x 30	10	420
30 x 30	10	480
30 x 30	10	530
30 x 30	10	580
30 x 30	10	600
30 x 30	10	650
30 x 30	10	700

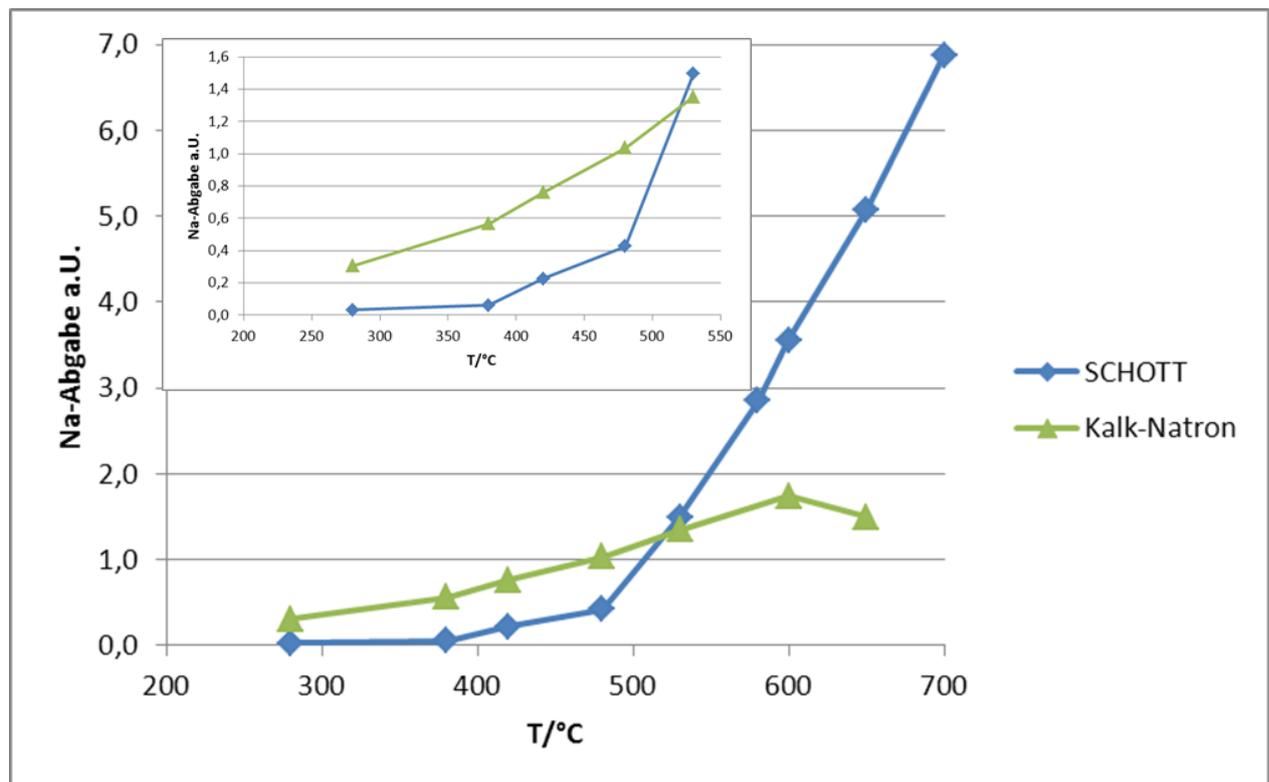
Zur quantitativen Analyse der Na-Auslaugung werden die Na-Salze von den Oberflächen abgewaschen und das Eluat nass-chemisch analysiert. In Abbildung sind die Ergebnisse der Na-Abgabe aus den unterschiedlichen Substraten heraus dargestellt. Die Menge der abgegebenen Na-Ionen ist hierbei in a.U. dargestellt, da hier nur ein relativer Vergleich sinnvoll erscheint. Prinzipiell lässt sich aus dem abgewaschenen Eluat eine Na-Konzentration bestimmen, also eine Angabe über g/l Na-Ionen machen, die bei identischer Probengröße und Formaten sich auf eine Belegungsdichte umrechnen lässt. Die Methode ist somit für eine quantitative Bestimmung geeignet. In der Praxis zeigt sich, dass der derzeitige Aufbau sehr gut für einen relativen Vergleich zweier Proben, die innerhalb eines Runs begast wurden, geeignet ist, durchaus allerdings von Messreihe zu Messreihe Schwankungen auftreten können. Hierauf wird im 2. Abschnitt noch detaillierter eingegangen, dort wurde nämlich genau die Frage der Homogenität über einer Substratfläche adressiert.

Die Analyse in Abbildung 4 zeigt, dass sich die beiden Substrate sehr unterschiedlich hinsichtlich ihrer Na-Abgabe verhalten. Bei niedrigen Temperaturen, zwischen 250-500 °C, ergibt sich beim Schott Substrat eine sehr geringe Na-Abgabe und damit auch eine sehr geringe Na-Mobilität im Glas. Das Kalk-Natron Substrat zeigt in diesem Temperaturbereich schon deutlich erhöhte Na-Konzentrationen, z.T. einen Faktor 5-10 erhöhten Anteil Na-Ionen im Vergleich zum Schott Substrat.

Anders verhält es sich dagegen bei erhöhten Temperaturen, speziell oberhalb 500-530°C. Hier zeigt sich eine eintretende Sättigung beim Kalk-Natron Glas, wohin gegen beim Schott Substrat ein Anwachsen der Na-Konzentration mit wachsender Temperatur ersichtlich ist. Die Werte sind in diesem Temperaturbereich 3-4 mal höher als beim Kalk-Natron Substrat und eine Sättigung ist nicht erkennbar (muss aber früher oder später auch hier eintreten).

Diese Untersuchungen zeigen somit, dass bei Prozesstemperaturen oberhalb ca. 550 °C zu erwarten ist, dass das Schott Substrat mehr Na bereitstellen kann, als ein Kalk-Natron Substrat. Welche Mengen dann tatsächlich in den CIGS Kristall während des Wachstums eingebaut wird, hängt von weiteren Faktoren ab, wie beispielsweise der auf dem Substrat aufgebrauchte Mo-Rückkontakt. Welche Menge an Na-Abgabe für den jeweiligen CIGS Prozess notwendig bzw. ausreichend ist, muss an anderer Stelle geklärt werden und eventuell in die Substratoptimierung einfließen. Hier zeigt sich lediglich das Verhalten der reinen Substratoberfläche.

Abbildung 4: Na-Abgabe als Funktion der Temperatur. Vergleich Schott Substrat (blau) gegenüber Kalk-Natron-Substrat (grün)



Dieser deutliche Unterschied der beiden Substratgläser ist zum einen in der Glaszusammensetzung zu suchen, andererseits spielt natürlich auch die Grenzfläche und deren Beschaffenheit eine wesentliche Rolle bei der Na-Abgabe. Die beiden Einflüsse sind in diesem experimentellen Aufbau nicht zu trennen. Da allerdings die Glasoberflächen beider Substrate vor Versuchsbeginn gleichermaßen gereinigt wurden und so von Oberflächenverunreinigungen befreit wurden, sind zumindest präparativ die Substratoberflächen gleich. Der überwiegende Anteil ist daher in der Glaszusammensetzung zu suchen, insbesondere die resultierende Na-Diffusion im Bulk-Glas. Im Ergebnis ist es also möglich die Na-Abgabe durch die Glaszusammensetzung zu beeinflussen. Das Schott Substrat zeigt hierbei Vorteile bei geringer Temperatur, da hier das Na deutlich weniger mobil ist als im Soda-Lime-Substrat. Für die Korrosionsstabilität im Feld bzw. bei der Stabilität gegenüber einem elektrischen Durchschlag ist das vorteilhaft.

## 5.2. Homogenität der Na-Abgabe über der Substratfläche

Im zweiten Teil des Arbeitspaketes wurde die Frage nach der Homogenität der Na-Abgabe über der Substratfläche untersucht. Hierbei geht es darum zu untersuchen ob sich die Na-Abgabe aus dem Substratglas an verschiedenen Stellen der Glasoberfläche unterscheidet. Wäre dies der Fall hätte das Auswirkungen auf das Gesamtmodul. Unterschiedliche Bereiche des Solarzellenmoduls würden dann beim Aufwachsen der CIGS-Schicht unterschiedlich mit Na versorgt werden. Dadurch können lokale Schwankungen in der Performance des Moduls auftreten, was sich i.A. nachteilig auswirkt. Daher sollte ein optimales Substratglas gewährleisten, dass die Na Mobilität und damit die Na-Abgabe homogen verläuft.

Diese Untersuchungen werden analog zu den vorherigen Temperaturuntersuchungen durchgeführt, allerdings jetzt bei einer festen Temperatur. Hierzu wurde eine Temperatur von 600 °C gewählt, da hierbei wie aus Abbildung 4 ersichtlich ist, eine ausreichende Menge an Na abgegeben wird und somit eine quantitative Analyse präziser durchführen lässt. Ziel der Untersuchungen war es anhand von Prinzipversuchen zu klären, ob eine Bestimmung der Homogenität der Na-Abgabe möglich ist, bzw. wie groß der Fehler ist, der bei zu unterschiedlichen Zeiten durchgeführten Messungen auftritt. Dazu wurden zwei Versuchsruns durchgeführt, die einerseits (nochmal) die Homogenität der Proben untereinander vergleichen lässt und andererseits die Homogenität der beiden Runs mit unterschiedlichen Proben erfasst. In Abbildung 5 ist schematisch die Probenanordnung der Runs dargestellt. Als Referenz lief ein Na-freies Glas mit, als Nullprobe, um auszuschließen, dass Na von der einen Probe zur Nachbarprobe wandern kann und dadurch das Ergebnis verfälscht.

Abbildung 5: Schematische Probenanordnung der zwei Versuchsruns, grüne Markierung Na-freies Glas, blaue Markierung Na-haltiges Glas

### Probenanordnung: Begasung #1

1-1	2-2	1-4	2-5	1-7	2-8	1-10
2-1	1-3	2-4	1-6	2-7	1-9	2-10
1-2	2-3	1-5	2-6	1-8	2-9	1-11

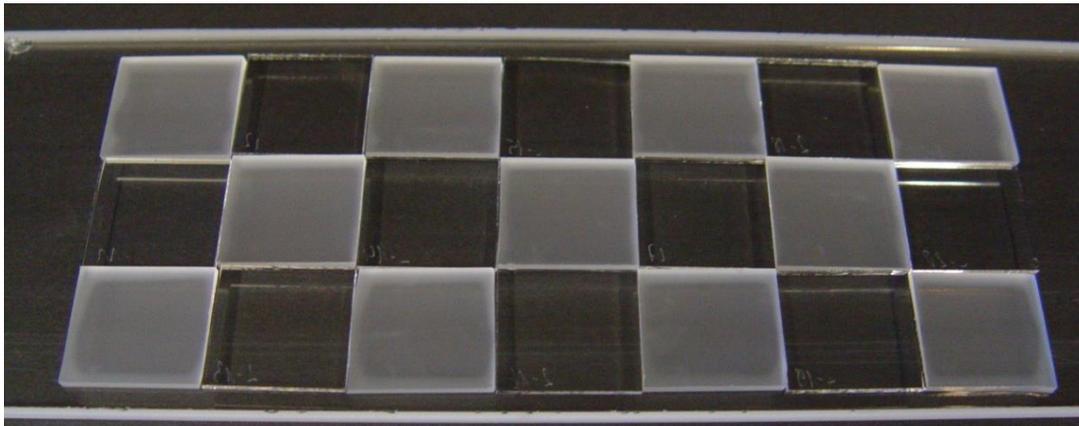
### Begasung #2

1-12	2-12	1-15	2-15	1-18	2-19	1-21
2-11	1-14	2-14	1-17	2-17	1-20	2-21
1-13	2-13	1-16	2-16	1-19	2-20	1-22

Auch bei diesen Versuchen war wie in den vorherigen Versuchen eine Haltezeit von 10 min eingestellt, bei einer Temperatur von 600 °C. Wie in

Abbildung 6 zu erkennen ist, erreicht man bei 600 °C eine deutlich erkennbare Na-Auslaugung, wie an der Trübung durch die entstandenen Salze sichtbar. Ebenfalls zeigt das Na-freie Glas keinerlei Trübung, d.h. benachbarte Glassubstrate, die Na-enthalten führen nicht zu einer Anreicherung im Na-freien Substrat.

Abbildung 6: Begasungsversuch #1 bei 600°C



Auch erkennbar ist, dass die Scheiben untereinander zumindest visuell sehr homogen sind. Das bedeutet, dass der Versuchsaufbau eine homogene Na-Auslaugung über den einzelnen Proben ergibt, und hierbei keinerlei Verfälschungen der Analyse zu erwarten sind.

In Abbildung 7 ist das Ergebnis eines weiteren Auslaugversuches dargestellt. Man erkennt hier, dass es auch zu einer Salzbildung auf der Rückseite des Substrates kommen kann. Liegt das Substrat nicht perfekt auf dem Trägermaterial, oder weist eine leichte Wölbung auf, so kann während des Versuchs auch Gas auf der Rückseite zu einer Na-Auslaugung führen.

Abbildung 7: Begasungsversuch #2 bei 600 °C



Die Ergebnisse aus Abbildung 7 haben dazu geführt, dass die Analyse auf der Ober- und Unterseite getrennt durchgeführt wurden. Da durch die Auflage der Proben auf dem Trägermaterial nicht sicher ausgeschlossen werden kann, dass eine Na-Auslaugung auch auf der Rückseite stattgefunden hat, wurden die Proben zu Anfang auf der Rückseite so präpariert, dass keine Na-Auslaugung durch die Begasung möglich ist. Damit ist sichergestellt, dass nur die Oberseite der Glasprobe eine Na-Auslaugung ausgesetzt ist. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse für die Messung des Na-Gehalts an der kompletten Probe (Ober- und Unterseite) und an der Oberseite alleine zusammengefasst.

*Tabelle 4: Na-Auslaugung gemessen an der kompletten Probe(Ober- und Unterseite) und nur an der Oberseite, sowie die resultierenden Mittelwerte in a.U.*

Proben #	C (Na)	C (Na)
	komplette Probe	Oberseite
1	2,9	2,4
2	2,8	2,5
3	2,9	2,4
4	3,0	2,5
5	2,9	2,4
6	-	2,5
Average	2,9	2,45

Man erkennt an den Werten in Tabelle 4 zwei Dinge: Zum einen ist die Verteilung der Einzelwerte sehr gering, was zeigt, dass in der Versuchsanlage die thermische Verteilung und die Gasströmungsverhältnisse zu einer homogenen Na-Auslaugung führen und keine Abhängigkeit vom Ort der Probe innerhalb des Ofens zu erkennen ist. Zum anderen ist, wie zu erwarten, bei der Messung nur auf der Oberseite der Probe eine geringere Konzentration an Na vorhanden.

Die entscheidende Frage ist nun, ob sich diese Versuche so gut reproduzieren lassen, dass sich Unterschiede aus unterschiedlichen Bereichen einer Substratscheibe im typischen Produktionsformat von ca. 120 cm x 60 cm nachweisen lassen (falls vorhanden). Dazu wurden aus einem kleinen Bereich einer Substratscheibe Proben im Format 30 mm x 30 mm

geschnitten, um sicher zu gehen, dass die Proben aus praktisch dem gleichen Bereich des Substrates stammen. Dabei wird natürlich davon ausgegangen, dass in diesem kleinen Bereich von ca. 200 cm<sup>2</sup> (22 Proben à 9 cm<sup>2</sup>) keine Schwankungen in der Glasoberfläche vorliegen.

In zwei verschiedenen Runs, die an zwei aufeinanderfolgenden Tagen vermessen wurde zeigen sich allerdings Abweichungen von bis zu 20 %. Die Ergebnisse der beiden Versuche sind in Tabelle 5 dargestellt.

*Tabelle 5: Na-Konzentrationen von zwei verschiedenen Versuchsruns in a.U.*

<b>Proben #</b>	<b>C (Na) Run 1</b>	<b>C (Na) Run 2</b>
1	2,4	2,1
2	2,5	2,0
3	2,4	2,0
4	2,5	2,0
5	2,4	2,0
6	2,5	2,1
Average	2,45	2,03

Man erkennt auch hier wieder, dass die Homogenität der einzelnen Runs sehr gut ist. Allerdings weichen die Mittelwerte (wie auch die Einzelmessungen) bis zu 20 % voneinander ab. Eine Abweichung von 20% erlaubt keine Aussage über tatsächliche Na-Schwankungen in der Glasoberfläche da nicht davon auszugehen ist, dass innerhalb des Glases eine Na-Variation von 20% vorliegt. Dieser Befund zeigt, dass sich die gewünschte Homogenität der Na-Abgabe über die Substratfläche eines Produktionsformats mit dieser Methode nicht bestimmen lässt. Offenbar sind kleine Schwankungen in der Gasatmosphäre, wie zum Beispiel der Wassergehalt, der eine große Rolle spielt bei der Na-Auslaugung, schon ausreichend, um diese Abweichungen zu bewirken. Der gegenwärtige Aufbau der Versuchsanlage erlaubt keine genauere Analyse der Na-Auslaugung, insbesondere ist die Zusammensetzung des Gasflusses nicht erfasst.

### 5.3. Substrat/Funktionsschicht (AP 5.2)

Neben der Untersuchung der Na-Mobilität und Na-Abgabe im System Substrat mit Funktionsschicht war geplant auch das Korrosionsverhalten der Funktionsschicht, speziell hier Substrat/Mo-Schicht, zu untersuchen. Die verwendete Methode der Korrosionsuntersuchung für die reinen Substrate war allerdings nicht anwendbar auf das System Substrat/Mo-Schicht, da dabei die Mo-Schicht zerstört wurde. Schwerpunkt der Arbeiten in diesem Arbeitspaket waren daher in Abstimmung mit den Verbundpartnern die temperaturabhängige Na-Abgabe durch die Mo-Schicht von Na-Ionen aus dem Substrat heraus. Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit dem HZB durchgeführt. Dort wurden XPS-Messungen zur Bestimmung des Na durchgeführt.

Für die CIGS Solarzellen ist die ausreichende Bereitstellung aus dem Substrat während des CIGS-Kristallwachstums wesentlich. Daher ist es wichtig zu analysieren, wie die Na-Bereitstellung eines Substrates mit einer Funktionsschicht funktioniert. Da auf dem Substrat eine Mo-Schicht als Rückkontakt aufgebracht ist, ist die Na-Abgabe des Systems Substrat-Mo-Schicht relevant für die Na-Zufuhr während des CIGS-Wachstums. Aus diesem Grund wurde in diesem Arbeitspaket das System Substrat-Mo-Schicht untersucht. Diese Arbeiten sind in enger Zusammenarbeit mit dem Projektpartner HZB durchgeführt worden.

Für die Untersuchungen wurden Proben des Substrat-Glases bei Schott präpariert. Formate und Dicken sind in folgender Tabelle dargestellt:

Substrat	Anzahl	Format	Dicke
Schott	50	25 mm x 25 mm	2 mm

Die Versuchspläne für die Arbeiten wurden von Schott entsprechend der Substratuntersuchungen aufgestellt. Ziel war es die gleichen Temperaturen zu verwenden wie für die Untersuchung der Na-Abgabe an den reinen Substraten, zur besseren Vergleichbarkeit. Dazu wurden folgende Versuchsparameter gewählt:

Probe	Temperatur/°C	Haltezeit/min
1	280	10
2	420	10
3	480	10
4	530	10
5	600	10
6	650	10
7	700	10

Folgende Reinigungsprozesse wurden vor der Molybdän-Besputterung durchgeführt:

- Reinigung mit destilliertem Wasser
- Reinigung mit Isopropanol
- Trocknen in N<sub>2</sub> Atmosphäre

Als Referenzglas diente eine Soda-Lime-Substrat, welches beim HZB standardmäßig für die Zellentwicklung verwendet wird.

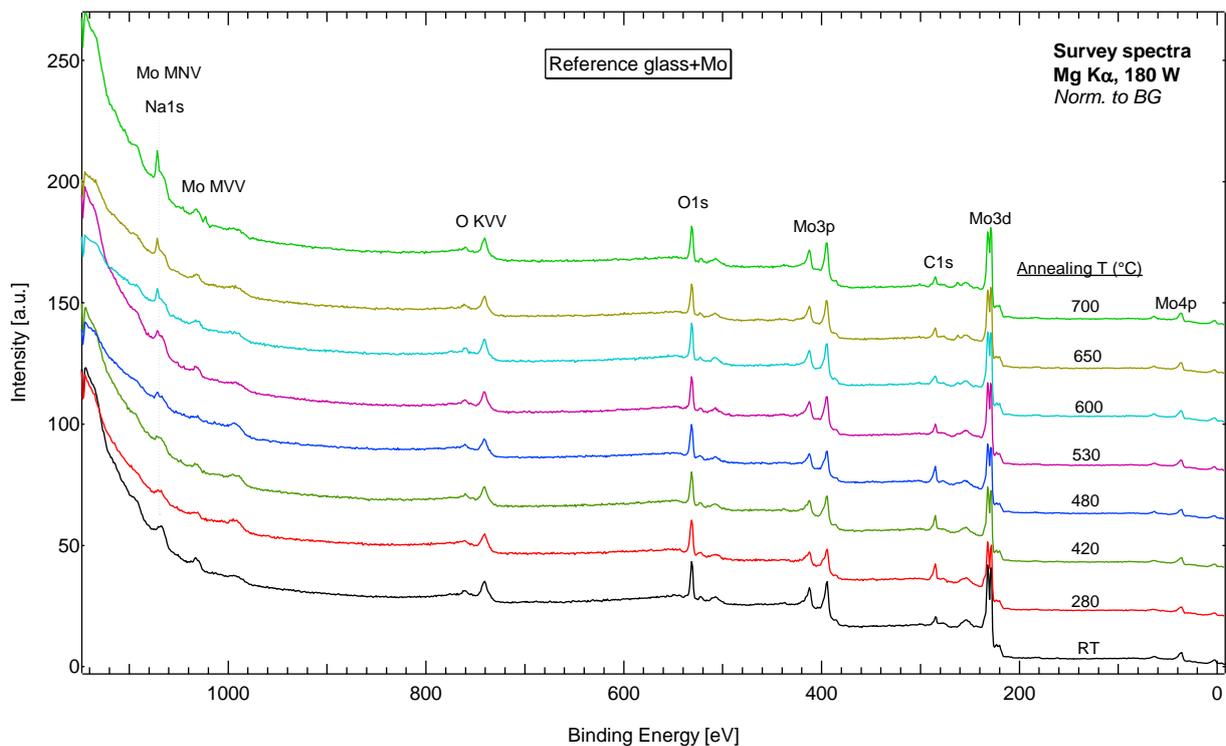
Beide Substrate wurden zusammen an der Anlage am HZB mit einer 900 nm dicken Mo-Schicht versehen. Danach wurde die Proben einem Annealing Prozess unterzogen. Alle Versuche wurden hierbei unter UHV Bedingungen an der neu entwickelten Anlage „Energy Materials In-Situ Laboratory“ (EMIL) am BESSY durchgeführt. Die Proben wurden in 1 x 1 cm<sup>2</sup> Stücke geschnitten. Die Probenparameter und Prozessschritte sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

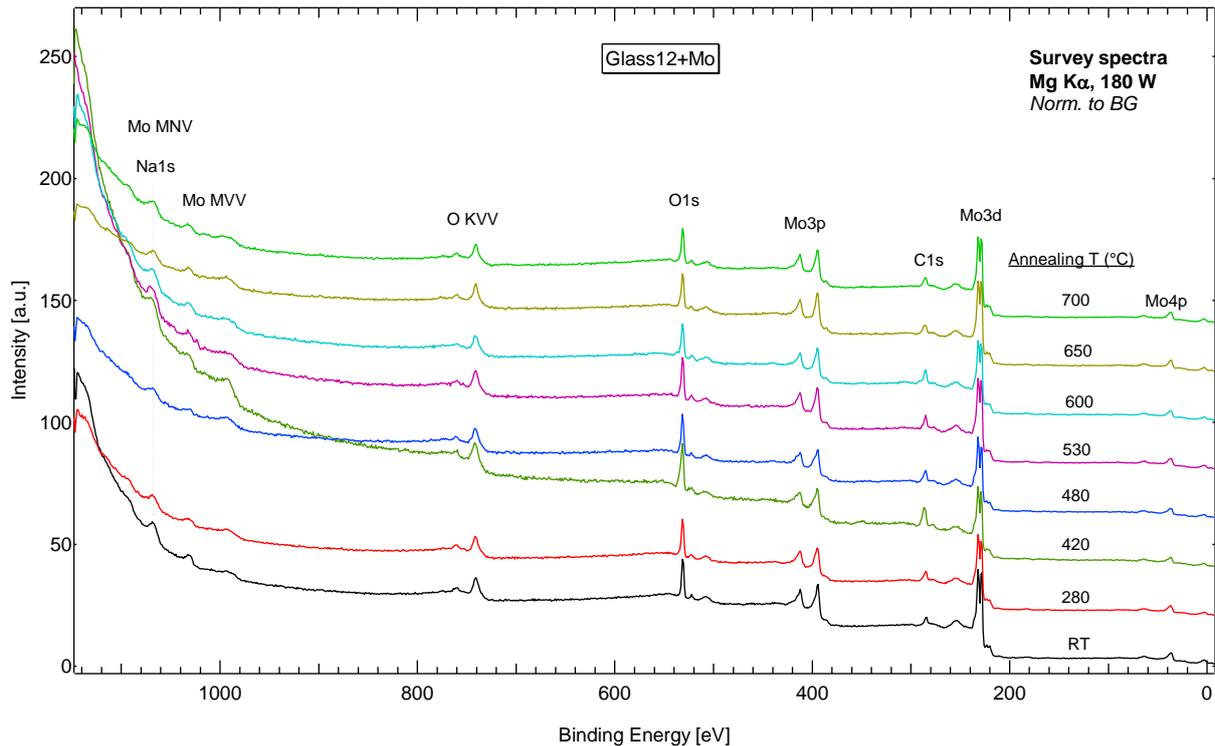
Prozess	Prozessbedingung	Prozesszeit	Probengröße	Mo-Schicht
Annealing	UHV	100°C/min	1cm x 1cm	900 nm
Haltezeit Prozess @T-	UHV	10 min	1cm x 1cm	900 nm
Cooling	UHV	Ohne gemessene Rate	1cm x1cm	900 nm

Die Proben wurden anschließend mittels XPS untersucht, mit dem Ziel eine quantitative Aussage über die Na-Abgabe des Substrat-Mo-Systems zu erhalten. Die XPS Messungen sind ebenfalls am HZB durchgeführt worden. Dazu wurden die Proben vom EMIL-Labor am BESSY zum CISSY Labor transferiert.

Im Folgenden sind die Ergebnisse der XPS Untersuchungen dargestellt. Dabei bezeichnet „Glas12“ in den Abbildungen das Schott-Substrat und „Reference“ das Soda-Lime-Substrat. In Abbildung 8 sind für das Reference Substrat und das Substrat Glas12 die XPS Übersichtsspektren dargestellt.

Abbildung 8: XPS Peaks als Funktion der Bindungsenergie für die verschiedenen Prozesstemperaturen, für das Reference Substrat (oben) und das Glas 12 (unten)

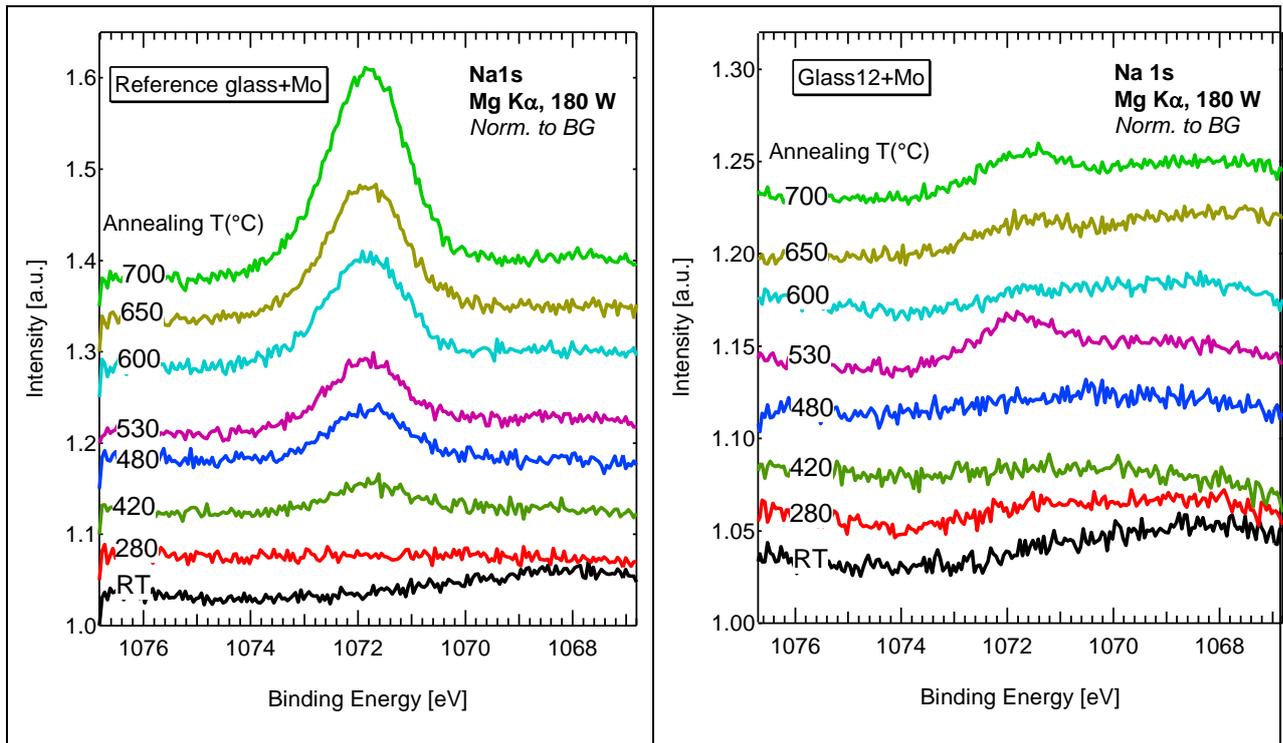




In beiden Fällen ist deutlich zu erkennen, dass neben Mo-Peaks und O-Peaks (sowie C-Peaks) eben auch Na-Peaks auftreten, was ein Hinweis darauf ist, dass Na an der Oberfläche der Molybdänschicht vorhanden ist. Dies ist allerdings nur ein Übersichtsspektrum, die Detailanalyse ist im Folgenden dargestellt. Der Messspot für die XPS-Analysen hat einen Durchmesser von ca. 2 mm und erfasst damit einen relativ großen Bereich der Probe. Damit ist sichergestellt eine repräsentative Na-Analyse zu ermöglichen.

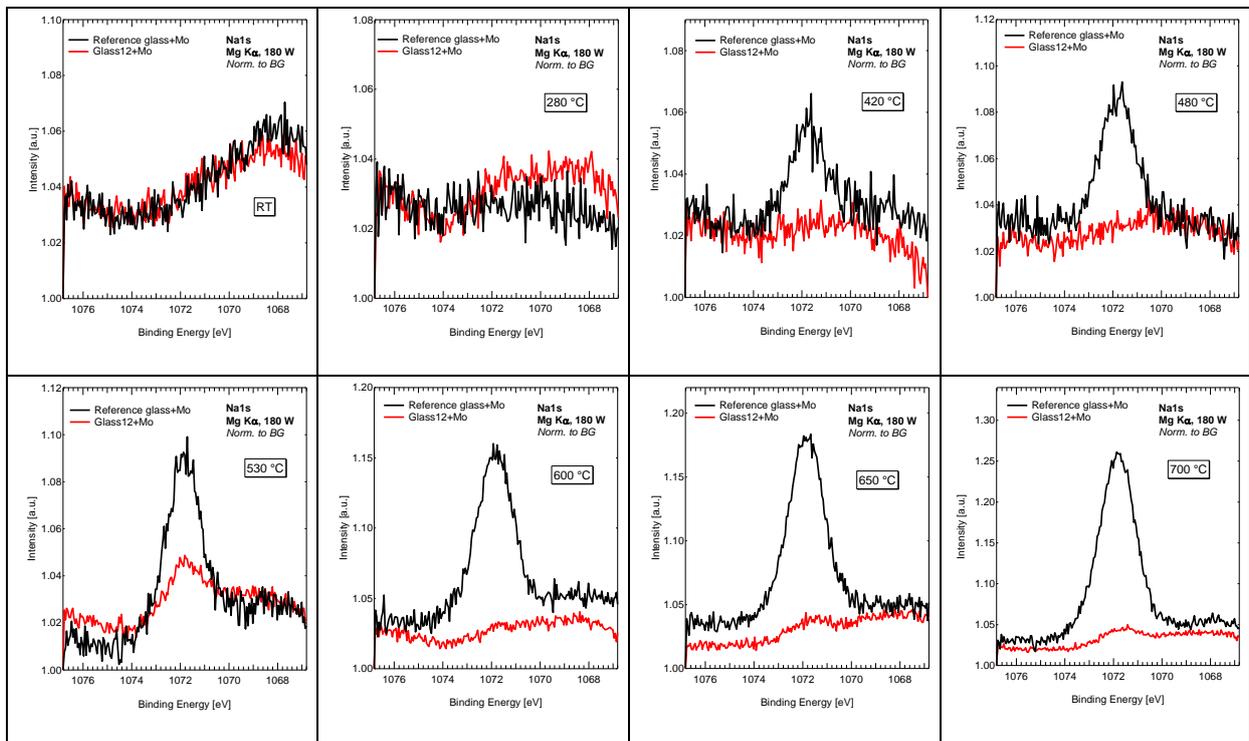
In Abbildung 9 sind für beide Substrate jeweils detailliert die Na-1s Peaks als Funktion der Annealing-Temperatur des Schichtsystems Substrat-Mo dargestellt. Man erkennt im linken Bild der Abbildung 9 für das Reference Glas, dass mit wachsender Temperatur der Na-1s Peak herauswächst, also zunehmend mehr Na auf der Oberfläche zu finden ist. Im Gegensatz dazu ist das Verhalten bei Glas 12 gänzlich anders. Es wächst kein Na-1s Peak mit größer werdender Annealing-Temperatur. Zwar ist ein Peak bei 530 °C zu erkennen, dieser wächst allerdings mit steigender Temperatur nicht weiter heraus bzw. scheint sogar wieder zu verschwinden.

Abbildung 9: Na 1s Peak als Funktion der Annealing-Temperatur, links Reference Glas, rechts Schott Glas 12

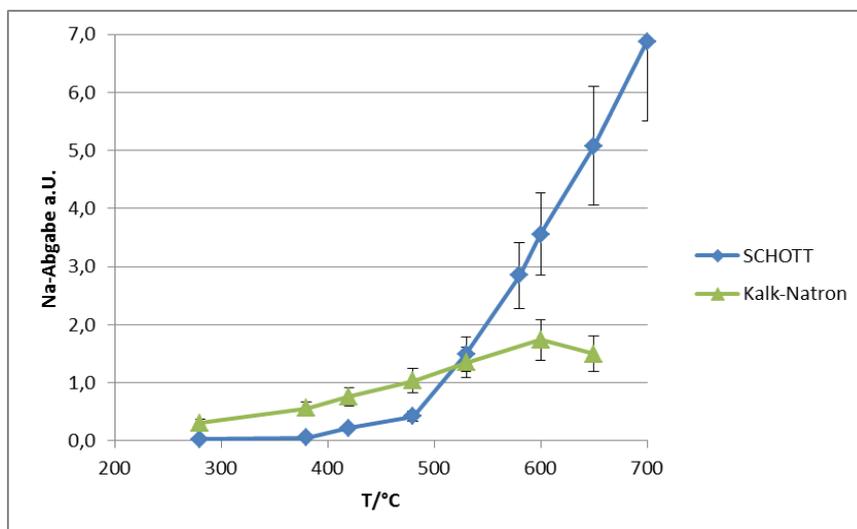


In Abbildung 10 ist für jede Annealing-Temperatur das Na-1s Signal aus den XPS-Messungen der beiden Gläser gemeinsam in einem Plot dargestellt. Dadurch ist ein direkter Vergleich der beiden Substrate möglich.

Abbildung 10: Direkter Vergleich Na-1s Peak des Reference Glases und des Glas 12 jeweils für die gewählte Annealing-Temperatur



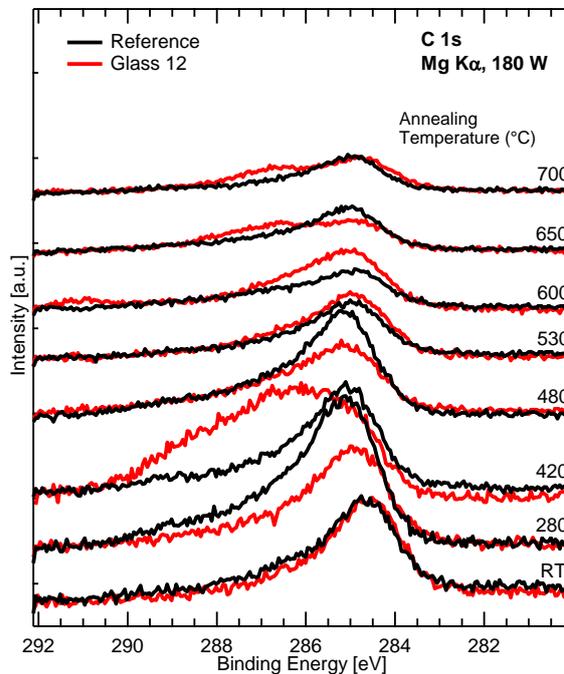
Man erkennt in Abbildung 10 noch deutlicher, dass bei Glas12 offenbar insgesamt weniger Na vorzufinden ist als beim Reference Glas, bei allen Temperaturen, die untersucht wurden. Insbesondere scheint nur bei 530 °C eine Na-Anreicherung an der Oberfläche der Mo-Schicht von Glas 12 vorzuliegen, bei kleineren und bei größeren Temperaturen aber nicht. Das ist ein überraschendes Ergebnis. Das reine Substratglas verhält sich dazu entgegengesetzt. Mit steigender Temperatur insbesondere oberhalb von 500 °C zeigte Glas 12 in vorherigen Untersuchungen gegenüber einem Soda-Lime-Glas eine deutlich erhöhte Na-Abgabe. Zu Erinnerung ist hier nochmals das Ergebnis aus dem vorherigen Bericht dargestellt:



Die Ergebnisse des reinen Substrates hätten erwarten lassen, dass auch mit einer Funktionsschicht, wie der des Molybdäns, die Na-Abgabe auf Glas 12 höher liegt als bei einem Soda-Lime Glas. Von daher ist das Ergebnis unerwartet.

Für ein detailliertes Verständnis dieses Ergebnisses sind weiter Untersuchungen notwendig. Zum einen ist zu untersuchen, ob sich strukturelle Veränderungen bei den Proben ergeben haben. Dies lässt sich beispielsweise mittels REM-Aufnahmen klären. Gründe für dieses unerwartete Resultat könnten einerseits auch das Aufwachsen der Molybdänschicht selbst sein oder die unterschiedlichen thermischen Eigenschaften der Substrate. Ein möglicher Erklärungsansatz wäre die unterschiedliche Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Gläser. So liegen diese bei Glas 12 deutlich höher als beim Soda-Lime Glas. Bei Gläsern steigt oberhalb von  $T_g$  der thermische Ausdehnungskoeffizient deutlich an, was zu Spannungen an der Grenzschicht Glas-Mo führen könnte. Ein weiteres Ergebnis der XPS Untersuchungen

bezieht sich auf den C-Peak im Spektrum. Dieser ist für die beiden Substrate im folgenden Bild dargestellt:



Man erkennt sehr deutlich, dass der C-Peak auf der Mo-Oberfläche der beiden Systems sich zum Teil sehr unterschiedlich verhält. Liegen diese bei Raumtemperatur noch übereinander, so sind die Peaks bei höheren Temperaturen stark verschoben und die Peakbreite variiert. Welchen Einfluss dieses Ergebnis auf den Na-Peak hat ist noch zu klären. Es zeigt jedoch einen möglicherweise weiteren Unterschied der beiden System Substrat-Mo-Schicht, der für das Ergebnis der Na-Abgabe relevant sein kann. Daher wären weitere Analysen notwendig, um dieses Ergebnis zu interpretieren und die Konsequenzen für die Na-Bereitstellung beim CIGS Prozess zu bewerten. Diese sind allerdings im laufenden comCIGS II Projekt nicht durchgeführt worden, da sowohl das Budget als auch der Zeitrahmen erschöpft waren.

## **6. Der Projektpartner Robert Bosch GmbH**

Von Seiten der Robert Bosch GmbH ist die zentrale Forschung (Corporate Research and Advanced Engineering – CR) am Projekt beteiligt, um den Übergang von Forschungsergebnissen an Universitäten und Forschungsinstituten auf die industrielle Fertigung bei der Bosch Solar CISTech GmbH zu erleichtern. Die Arbeitspakete werden daher alle gemeinsam mit der Entwicklung verantwortet.

### **6.1. Präparation (AP 6.1)**

Die zwei Schwerpunkte im Arbeitspaket Präparation sind zum einen der Natrium-Haushalt und zum anderen die Gallium-Verteilung über die Schichtdicke des Absorbers.

Die Präparation der Zellen (AP 6.1) in der Forschung findet auf dem kleineren Format (100x100 mm<sup>2</sup>) – AP 6.1.1 statt, während bei Bosch Solar CISTech Zellen bzw. Module mit 300x300 mm<sup>2</sup> und größer hergestellt werden – AP 6.1.2 und 6.1.3.

#### **6.1.1. Präparation von Zellen auf 100x100mm (AP 6.1.1)**

Im folgenden Kapitel werden kurz die Ergebnisse in Bezug auf Glasstabilität und Prozessumstellung vorgestellt. Alle weiteren Ergebnisse werden dann im Kapitel Analytik diskutiert.

##### **6.1.1.1. Glas- und Rückkontaktstabilität**

Für die Präparation der Zellen ist die Temperatur ein entscheidender Faktor, der im Laufe des Projektes näher untersucht werden soll. Dafür ist die Glas- und die Rückkontaktstabilität sehr entscheidend. Daher werden im Folgenden unterschiedliche Substrate und darauf abgeschiedene Molybdänrückkontakte verglichen. Außer Standardglas (A) stand ein Hochtemperaturglas von SCHOTT (B) zur Verfügung.

Die Proben wurden einem Temperaturverlauf ausgesetzt, der dem normalen Selenisierungsprozess entspricht. Dabei wurden die erreichten Maximaltemperaturen variiert (575 °C bis 650 °C).

Lichtmikroskopaufnahmen der Rückseite (Abbildung 1) zeigen deutlich, dass ab 625°C das normale Glas keine ausreichende Stabilität bieten kann, während bei Hochtemperaturglas auch nach 650 °C noch keine Risse im Rückkontakt sichtbar sind.

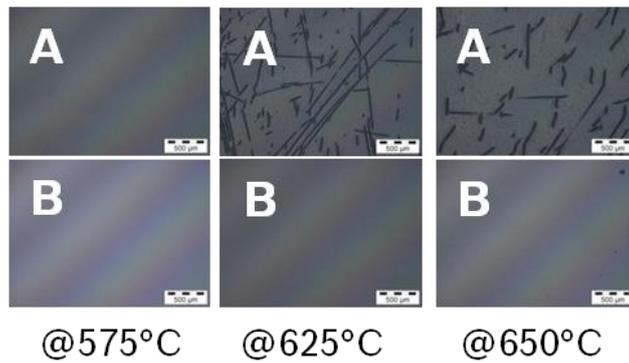


Abbildung 1: Lichtmikroskopbilder: Rückkontakte auf Standardglas (A) und SCHOTT-Glas (B)

### 6.1.1.2. Prozessumstellung Rohrtargets

Im Laufe des Projektes wurde die Precursor-Präparation bei der zentralen Forschung der Robert Bosch GmbH zunächst in einer Sputteranlage von Planartargets (CuGa und In) gesputtert. Da Rohrtargets diesen gegenüber einige Vorteile bieten, die vor allem für die industrielle Umsetzung der Herstellungsprozesse relevant sind, erfolgte ein Umstieg auf Rohrtargets. Schichten, die mit Rohrtargets hergestellt wurden, bieten potentiell eine höhere Homogenität, welche zu höheren Modulwirkungsgraden führt. Außerdem ist die Materialausnutzung bei Rohrtargets höher, was sich positiv auf die Kosten auswirkt. Diese neue Herstellungsmethode wurde in der zentralen Forschung getestet, bevor größere Umstellungen in der Produktion überlegt werden sollten.

Für diese Erprobung musste außerdem die Anlage gewechselt werden, da nur die große Sputteranlage die Möglichkeit bietet, Rohrtargets zu sputtern. Durch diese Umstellung mussten alle Prozesse neu erarbeitet und definiert werden.

Besonders die Indiumschicht stellte eine große Herausforderung dar, welche hier deshalb exemplarisch etwas näher betrachtet wird. Zunächst war die Homogenität der Schicht inakzeptabel, die Schichtdicke wies Unterschiede von mehr als 50% auf. Durch verschiedene Maßnahmen konnten diese Unterschiede auf unter 10% verringert werden (s. Abbildung 2: Schichtdickengradienten bei von Rohrtargets gesputterten Indiumschichten).

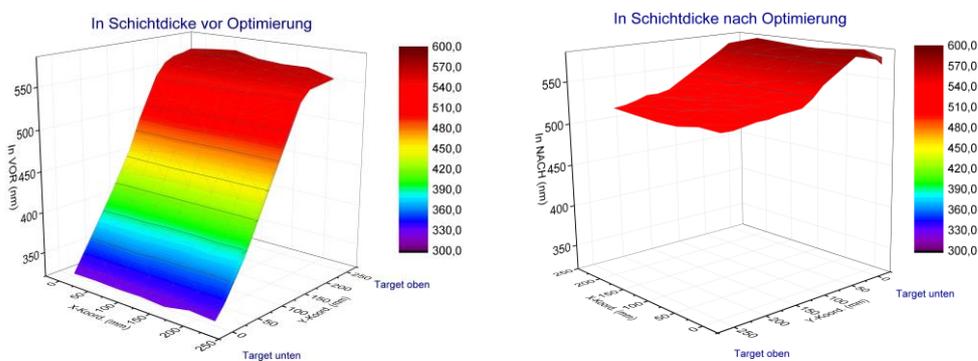


Abbildung 2: Schichtdickengradienten bei von Rohrtargets gesputterten Indiumschichten

Letztlich konnten komplette Precursorstapel mit den neu erarbeiteten Prozessen hergestellt werden. Die daraus prozessierten Solarzellen zeigen Wirkungsgrade deutlich über 10% (siehe Abbildung 3). Für die Umsetzung in der industriellen Fertigung muss dieser weiter gesteigert werden und Homogenität und Reproduzierbarkeit erhöht werden.

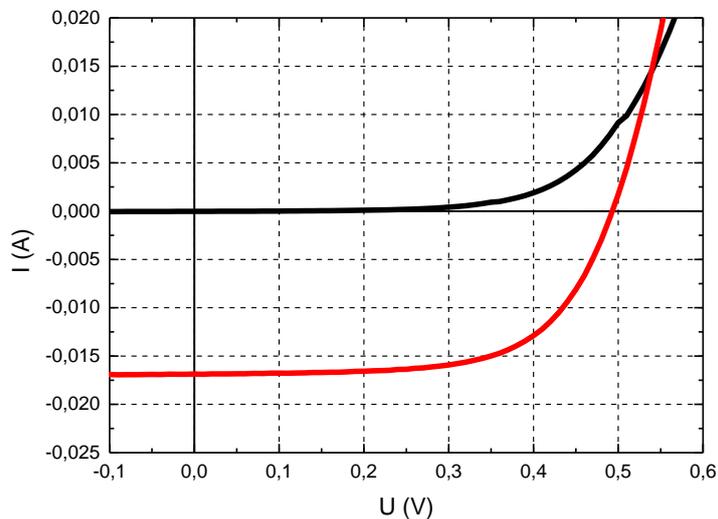


Abbildung 3: I-V-Kennlinien einer Solarzelle mit über 10% Wirkungsgrad

## 6.2. Analytik (AP 6.2)

In der zentralen Forschung können für die Analytik der Schichten und fertigen Zellen viele unterschiedliche Methoden eingesetzt werden. Innerhalb der Fachabteilung gibt es Photolumineszenz, Ramanspektroskopie, in-situ Röntgendiffraktometrie sowie I-V- und Quanteneffizienz-Messplätze.

Für das Projekt wurden vor allem unterschiedliche Selenisierungstemperaturen getestet und die Auswirkungen auf Elementverteilung und Effizienz untersucht.

Im Laufe eines Selenisierungsprozesses wurden auf 100x100 mm<sup>2</sup> jeweils 3 Proben für Solarzellen und eine Probe zur ex-situ Absorberanalyse hergestellt. Weiterhin wurde eine weitere Probe mittels in-situ Phasenbildung analysiert. Die Abmessung der einzelnen Probenstücke beträgt 25x100 mm<sup>2</sup>. Die weitere Prozessierung der 3 Absorber erfolgte mittels chemischer Badabscheidung (CBD) von 50 nm CdS und 50 nm gesputtertem i-ZnO

(RF) sowie 400 nm Al:ZnO (DC) durch das Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung Baden-Württemberg (ZSW). Die Absorber wurden durch Raman, Photolumineszenz und Röntgendiffraktometrie analysiert, um die optische Bandlücke ( $E_g$ ) und das Ga/(Ga+In) Verhältnis zu bestimmen. Abbildung 4 zeigt die erwartete Verschiebung der  $E_g$  mit zunehmender Temperatur, welche sich für 675°C bei ca. 1.14 eV und für 575°C knapp unter 1 eV befindet.

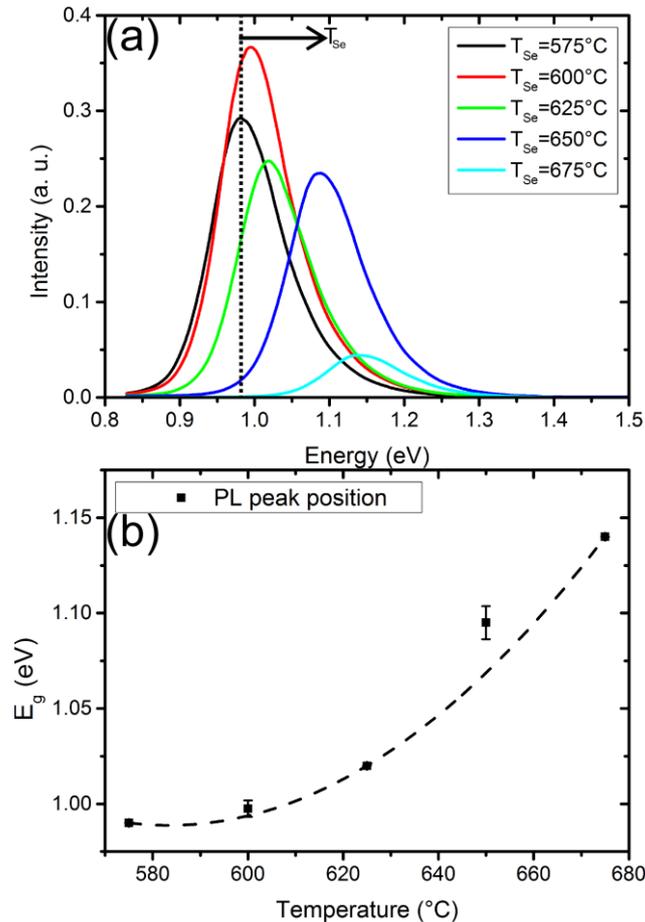


Abbildung 4 (a): PL Spektren von Absorberproben bei unterschiedlichen  $T_{Se}$ , von 575°C bis 675°C. (b): Ermitteltes  $E_g$  aus den Spektren mittels zwei Voigt Funktionen in Abhängigkeit von  $T_{Se}$ .

Die Ramanuntersuchungen in Abbildung 5 bestätigen den für die  $E_g$  Verschiebung verantwortlichen ansteigenden Ga/(Ga+In) Gehalt mit  $T_{Se}$ , welcher durch eine Verschiebung der A1 Mode identifiziert werden konnte.

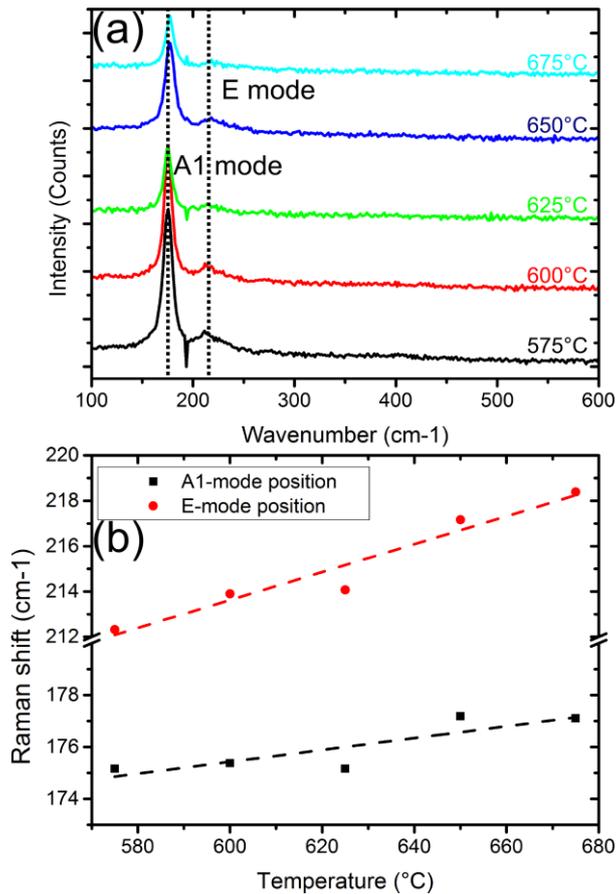


Abbildung 5 (a): Ramanspektren im Wellenlängenbereich von 100 bis 600 cm<sup>-1</sup>. Die A1 und E Mode sind gut aufgelöst im Bereich 175 cm<sup>-1</sup> und 220 cm<sup>-1</sup>. (b): Ermittelte A1 und E Modenposition mittels einer Voigt Funktion in Abhängigkeit von  $T_{Se}$ .

Für die strukturellen Untersuchungen wurden sowohl Standardglas als auch Hochtemperaturglas verwendet. Hier zeigt sich, dass die Homogenisierung der Ga/In Verteilung mit steigender Selenisierungstemperatur für das ST Glas zunimmt (siehe Abbildung 6(a), Linie). Die Ga/In Homogenisierung bzw. den Grad der Asymmetrie beschreibt hier den Zustand in wie weit sich die Gitterkonstanten der beiden „Phasen“ (In-reiches und Ga-reiches CIGS) unterscheiden. Im Gegensatz dazu bleibt der Grad der Asymmetrie des Absorbers (Unterschied zwischen beiden Reflexmaxima) auf dem HT Glas zwischen 575-625°C konstant. Jedoch ändert sich die Reflexstruktur des CIGS 112 abrupt bei 650°C. Die beiden Maxima rücken näher aufeinander zu, was auf eine verstärkte Interdiffusion zu schließen lässt. Dieses unterschiedliche Verhalten in Bezug auf die Ga/In Verteilung innerhalb des Absorbers lässt sich auf den Einfluss von Na zurückführen, welches die Interdiffusion kinetisch unterdrückt. Hierbei müssen nun die beiden Effekte Temperatur/Diffusion und Na Anteil/kinetische Hemmung gesondert betrachtet werden.

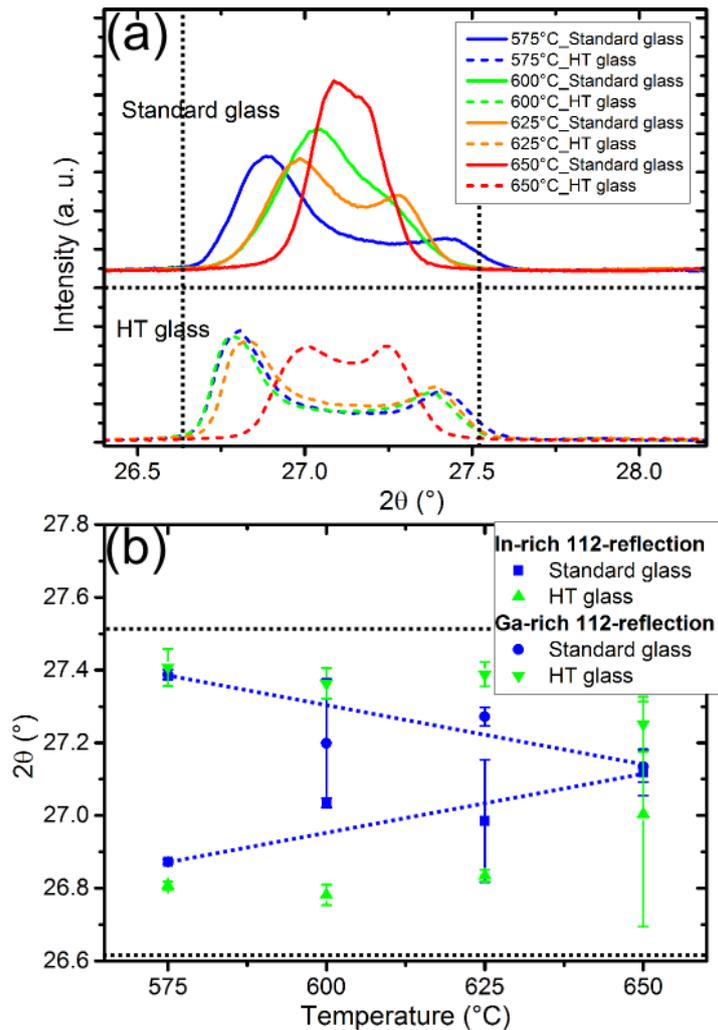


Abbildung 6: CIGS 112 Reflex der Absorber auf ST (Linie) und HT Glas (gestrichelt) (a). Position des 112 Reflexes für In- und Ga-reichere Phasen auf ST (blau) und HT Glas (grün) (b).

Auch an diesen Proben wurden wieder PL und Raman-Messungen durchgeführt. Die optoelektronischen Eigenschaften des CIGS Absorbers, besonders der  $E_g$  Energie, werden analysiert um die bessere Anpassung an das Sonnenspektrum zu kontrollieren. Es ist möglich bei Prozesstemperaturen um 650°C ein  $E_g$  von 1.12 eV zu realisieren (siehe Abbildung 7(a)), welches nahe am Maximum des Shockley-Queisser-Limits liegt ( $E_{g,max}=1.1$  eV). Die breite Streuung der  $E_g$ -Werte besteht in den Ga/In Inhomogenitäten und den  $E_g$  Fluktuationen des Absorbers. Mit Hilfe des Vergleiches der relativen GGI Änderungen aus den PL (oberflächennah) und RFA (Volumenmaterial) Untersuchungen (siehe Abbildung (b)) wird deutlich, ob die temperaturinduzierten Einflüsse relevant sind. Zunächst muss aber der Zusammenhang zwischen dem  $E_g$  und der  $Cl_{1-x}G_xS$  Materialkomposition ( $x=GGI$ ) hergestellt werden, welches von zahlreiche Gruppen untersucht wurde [11, 12, 13, 14, 15]:

$$E_g(x) = E_g^{CuInS}e_2(1 - x) + E_g^{CuGaS}e_2x - \underbrace{0.15x(1 - x)}_{\text{bowing parameter}} \quad (1)$$

Der Verlauf des  $\Delta GGI$  vom ST Glas zeigt einen moderaten Temperatureinfluss, welcher beim HT Glas nicht sofort ersichtlich ist.

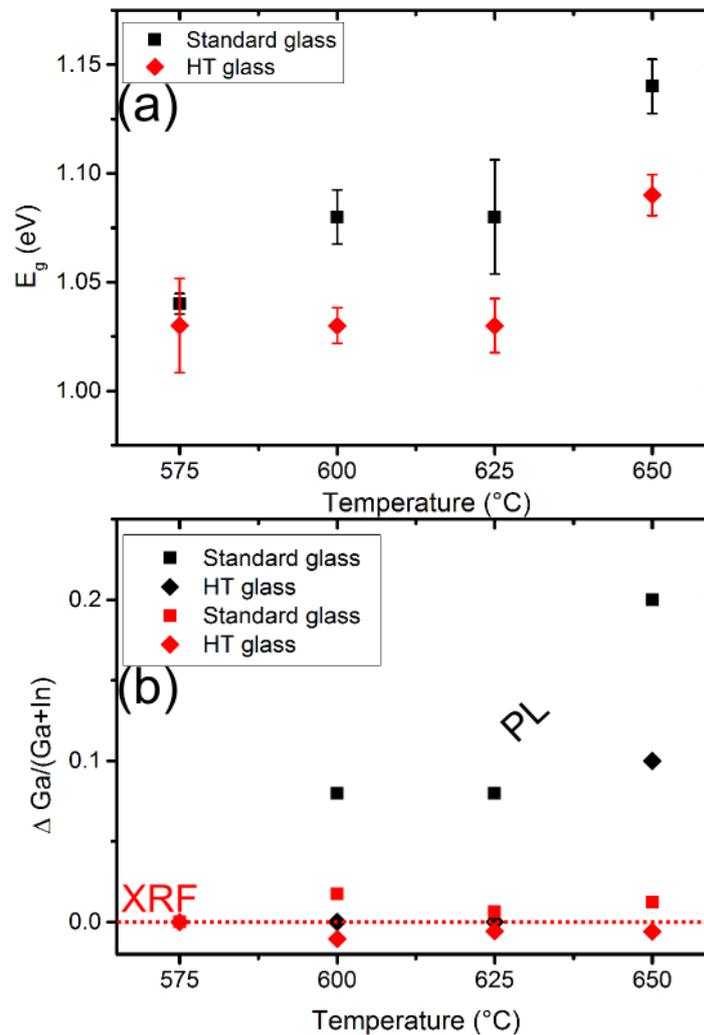


Abbildung 7: Verlauf des  $E_g$  aus PL Untersuchungen auf ST und HT Glas Substraten bei unterschiedlichen Temperaturen (a). Relevante GGI Änderungen mit der Temperatur beim Vergleich des RFA und PL GGI Wertes (b).

Um die Ga/In Profile der Absorber tiefaufgelöst zu untersuchen, wurden SIMS Messungen an ausgewählten Proben durchgeführt. Um festzustellen, wo die Grenzfläche zum Rückkontakt anzusiedeln ist, wird diese bei einem Anstieg des Mo Signals auf 50% der Intensität festgesetzt. In Abbildung 8(a) nimmt das Ga-Angebot an der Oberfläche mit der Temperatur von nahezu 0% auf ca. 17% Ga zu. Dies führt zu einer Erhöhung des  $E_{g,SCR}$ , was einen starken Einfluss auf das  $V_{oc}$  besitzt und damit eine Möglichkeit zur Erreichung höherer Wirkungsgrade darstellt. Weiterhin flacht das GGI Profil zum Rückkontakt hin ab, was zu einer reduzierten Defektdichte - induziert durch einen Überschuss an Ga auf den Gruppe III Gitterplätzen- führt. Beim Vergleich des Temperatureffektes auf ST und HT Glas für 575°C und 650°C wird schnell deutlich, dass die Interdiffusion von Ga/In durch den Absorber hinweg geringer ausfällt (siehe Abbildung).

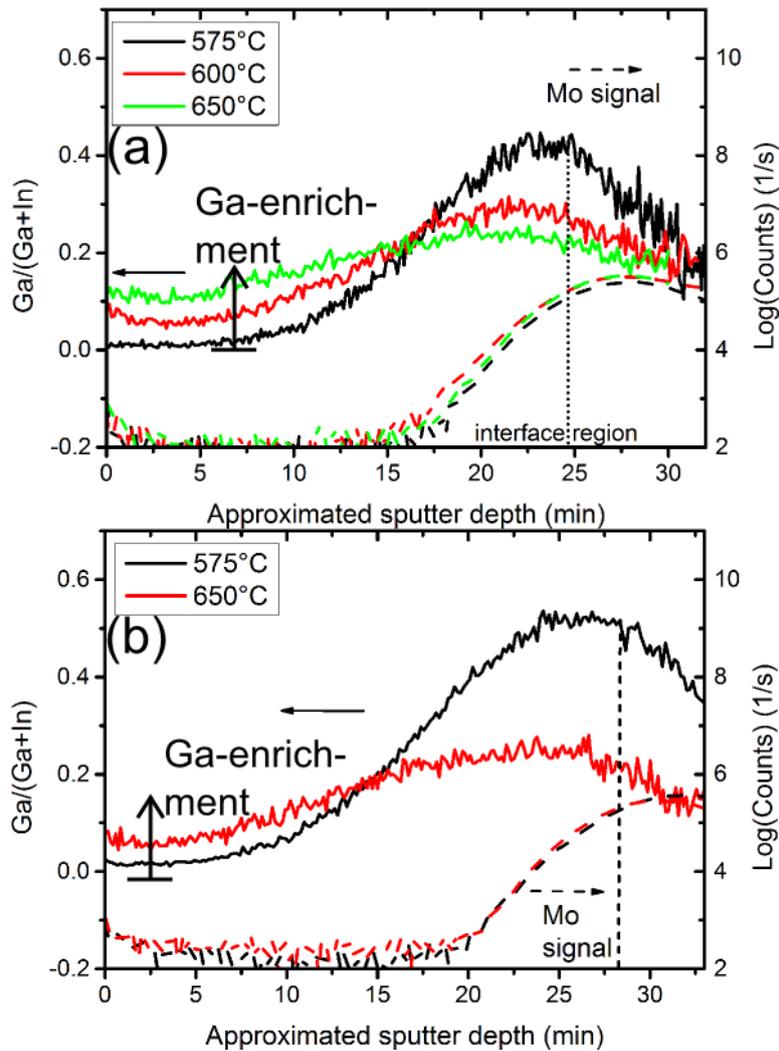


Abbildung 8: GGI Verhältnis der SIMS Untersuchungen der Absorber auf ST Glas (575°C, 600°C und 650°C) (a) und auf HT Glas für 575°C und 650°C. Der Grad des Ga Gradienten ist in beiden Fällen mit steigender Temperatur vermindert.

Um den Einfluss des  $T_{Se}$  auf die elektronischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden jeweils 3 Solarzellen hergestellt, auf zwei Standard Gläsern (STG) und dem Hochtemperatur Glas von Schott (HTG) bei fünf verschiedenen Temperaturen. Hierbei muss erwähnt werden, dass die Solarzellen gerade in der Leerlaufspannung ( $V_{oc}$ ) um ca. 150 mV schlechter als Vorgänger/Standardzellen sind. Dieser immense Verlust im  $V_{oc}$  kann nur durch einen schlechten p-n Übergang verursacht worden sein, dessen Ursache nicht geklärt werden konnte. Nichtsdestotrotz zeigen diese Solarzellen eine starke lineare  $T_{Se}$  Abhängigkeit der  $V_{oc}$  (siehe Abbildung 9(b)). Die  $J_{sc}$  Verluste sind nicht rein durch Absorptionsverluste aufgrund einer vergrößerten  $E_g$  mit  $T_{Se}$  zu begründen, da für kleine relative Temperaturänderungen ein leicht verbessertes  $J_{sc}$  zu erkennen ist (siehe Abbildung 9(a)). Der FF bleibt nahezu unbeeinflusst und es wurde kein signifikanter Trend mit  $T_{Se}$  festgestellt.

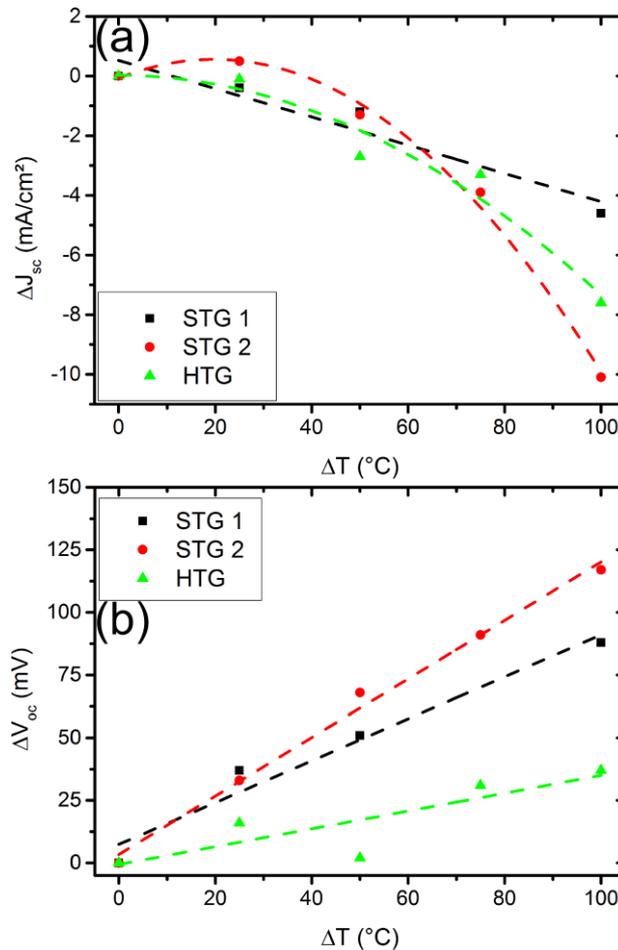


Abbildung 9: Relative Veränderung des  $J_{sc}$  und des  $V_{oc}$  mit der Temperaturänderung in (a) bzw. (b), welches zum größten Teil mit der  $E_g$  Veränderung zu erklären ist.

Die Zusammenstellung aller Solarzellen Leistungsparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Bei den gezeigten Versuchen konnte nicht deutlich gezeigt werden, dass die Solarzellen auf HTG im Vergleich zu STG verbesserte Eigenschaften besitzen.

Tabelle 1: Leistungsparameter der Solarzellen auf STG und HTG bei verschiedenen TSe.

T (°C)	$\eta$ (%)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)
Standard Glas	Substrat 1			
575	8.3/7.79±0.41	381/374.89±4.93	35.6/35.2±0.39	61.1/59±1.98
600	8.9/8.5±0.6	418/408.56±7.15	35.2/35.27±0.16	49.9/47.59±3.1
625	9.2/8.58±0.5	432/415.7±11.63	34.4/34.25±0.2	62.1/60.22±1.81

675	8.8/8.03±0.81	469/457.9±17.59	31/30.4±0.67	60.8/57.52±3.11
Standard Glas	Substrat 2			
575	6.6/3.44±1.42	382/242.8±63.21	35.1/32.8±2.03	49/41.33±4.27
600	7.9/6.31±1.14	415/369.2±37.66	35.6/34.48±0.92	53.7/49.08±3.3
625	8/6.48±1.21	450/406.2±39	33.8/32.21±1.33	52.8/48.92±3.29
650	7.4/6.23±1	473/425.33±40.11	31.2/30.53±1.02	55.8/49.09±4.75
675	5.9/3.56±1.03	499/400.89±49.75	25/20.51±1.78	47.5/42.4±5.25
Hochtemperatur	Glas Substrat			
575	7.9/4.36±2.14	386/282.3±78.42	34.7/32.76±1.58	59.1/44.07±8.31
600	8/5.17±1.89	402/305.7±70.48	34.6/33.84±0.83	57.5/48.08±6.84
625	6.8/4.93±0.84	388/307.33±43.1	32/32.88±1.83	54.9/48.76±2.88
650	7.6/7.23±0.27	417/404.78±11.82	31.4/30.68±0.5	58.1/58.21±1.02
675	6.6/5.63±0.57	423/387.89±26.13	27.1/27.02±0.56	57/53.74±4.5

Um einen besseren Einblick in die in-situ Phasenbildung des CIGSe zu gewährleisten, wurden in-situ XRD Aufnahmen von Absorbern auf HTG temperatur- und zeitabhängig analysiert, speziell im Hinblick auf die Ga/In Interdiffusion. Hierbei zeigt sich eine unterschiedlich stark ausgeprägte Veränderung der Gitterkonstante zeitabhängig und am Ende des Annealings (siehe Abbildung 10).

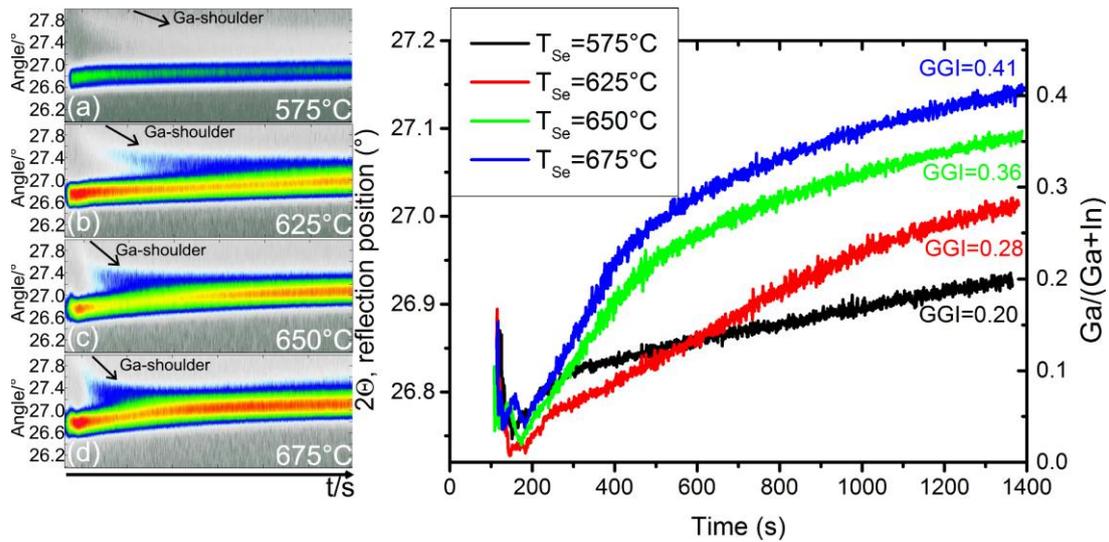


Abbildung 10: In-situ XRD Analyse der Proben mit unterschiedlichen  $T_{Se}$  für den 112 Reflex. In (a)-(d) sind die Rohdaten für die Bestimmung des  $2\theta$  vs. Zeit-Verlauf im farbcodierten Plot gezeigt.

Der abgeschätzte Ga Gehalt, anhand der  $2\theta$  Winkel Position und der Vegard'schen Regel, ist leicht überschätzt und zeigt einen abnehmenden Ga-Einbau vom 112 Reflex in Richtung des 220/204 und 312/116 Reflexes (siehe Abbildung 11).

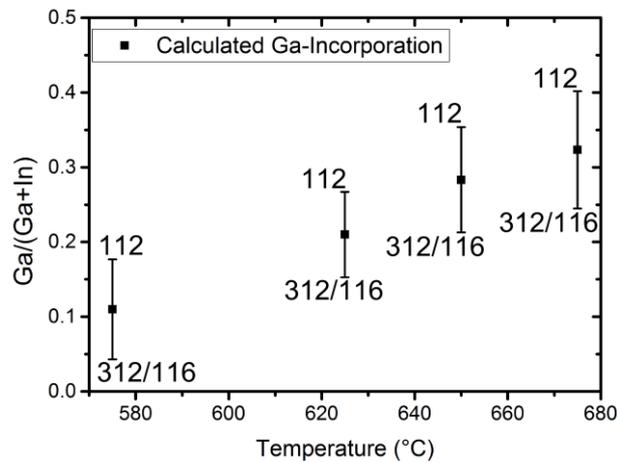


Abbildung 11: Berechneter gemittelter Ga-Einbau anhand der  $2\theta$  Winkel Position und der Vegard'schen Regel für die Hauptreflexe 112, 220/204 und 312/116.

Die Temperaturserie auf HT-Glas (Abbildung 10) wurde durch eine auf Standardglas mit kontrollierter Natriumzugabe ergänzt (s. Abbildung 12). Auch dabei treten die Interdiffusions-effekte auf Standardglas früher auf als bei HT-Glas. Es zeigen sich also auch mit kontrollierter Natriumzugabe keine wesentlichen Unterschiede zu den anderen Experimenten.

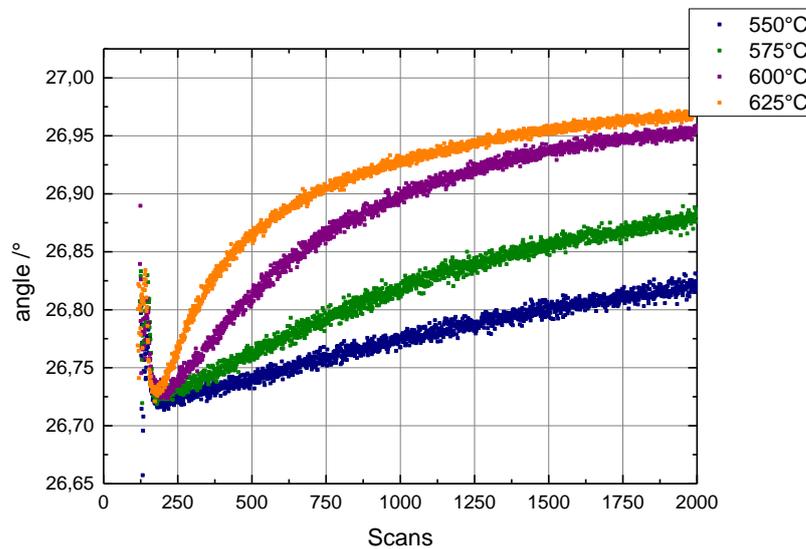


Abbildung 12: Peakshift der 112-Reflexion bei unterschiedlichen Temperaturen auf Standardglas mit kontrollierter Na-Zugabe

Vergleiche zwischen natriumfreien Proben und natriumhaltige Proben zeigen dagegen deutlich den starken Einfluss von Natrium auf die Interdiffusion der galliumreichen CGS- und indiumreichen CIS-Phase (s. Abbildung 13). Während Proben mit einer Barriere gegen Natriumdifusion eine relativ starke Interdiffusion zeigen, ist diese bei Natriumzugabe deutlich gehemmt.

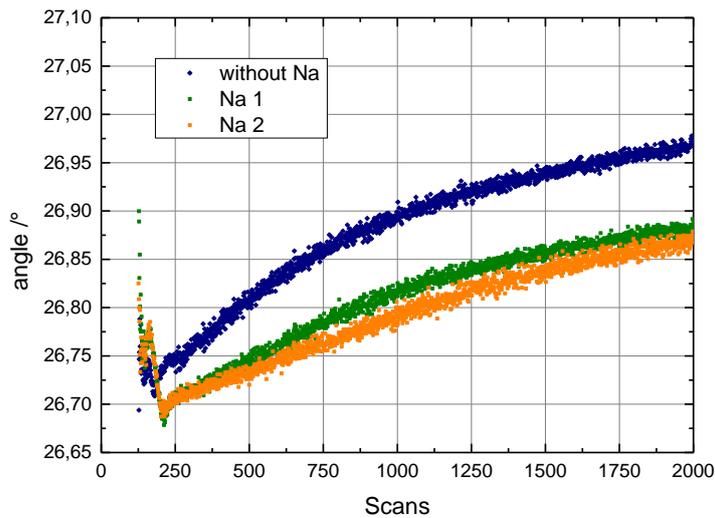


Abbildung 13: Peakshift der 112-Reflexion bei unterschiedlicher Na-Versorgung

Insgesamt zeigen die Untersuchungen deutlich, dass eine erhöhte Selenisierungstemperatur zu einer Verbesserung der Schichten und somit der Zellen führen kann. Dennoch muss immer berücksichtigt werden, dass die damit erforderlichen Substratwechsel auch andere Folgen hat. Der Natriumhaushalt ändert sich durch einen Wechsel zu Hochtemperaturglas und die Kristallbildung ist deutlich verändert.

Es zeigt sich einmal mehr, dass eine Optimierung immer auf Selenisierung, Substrat und Materialsystem angepasst sein muss und nicht pauschal erfolgen kann.

## 7. Der Projektpartner Bosch Solar CISTech GmbH

Während der Laufzeit des comCIGS II Projekts wurde bei Bosch eine Kampagne zu einem innovativen neuen Diffusionsprozess, der sich nicht auf Hydridgase stützt, sondern auf Elementarstoffen beruht, durchgeführt. Ziel war es, Erfahrungen mit diesem Prozess zu sammeln und die erzielbaren Wirkungsgrade zu ermitteln, um zu sehen, ob der Hydridgasprozess ersetzt werden kann. Dabei steht der Elementarstoffprozess den in comCIGS II vereinbarten Zielstellungen und Arbeitspaketen nicht entgegen, da viele Themen wie etwa der Ga-Gradient oder die Auswirkungen bei hohen Prozesstemperaturen auch im Elementarstoffprozess ein wichtiges Thema sind. Viele der geplanten Untersuchungen wurden daher sowohl im Hydridgasprozess, als auch im Elementarstoffprozess durchgeführt. Zu beachten ist, dass die Modul- und Zelleffizienz im Elementarstoffprozess bis zum Ende der Projektlaufzeit noch nicht den gleichen Stand wie im Hydridgasprozess erreicht hat. Die Versuchsergebnisse sollten daher jeweils im Vergleich zum Elementarstoff-Referenzprozess gesehen werden. Die Zusammenstellung der Ergebnisse erfolgt thematisch. Wenn Versuchsreihen mit Elementarstoffen durchgeführt wurden, so wird darauf in der Beschreibung eingegangen.



Abbildung 6.1.1: Elementares Selen (l.) und Schwefel (r.)

Der Elementarstoffprozess wurde bei der Bosch Solar CISTech ab Sommer 2014 in einer mehrmonatigen Kampagne zur Entwicklung des neuen Prozesses durchgeführt. Ziel der Kampagne war es, einen Prozess zu entwickeln, der im sequenziellen forced convection (FC) Prozess auf Linienequipment läuft und ausschließlich elementares Selen und Schwefel verwendet. Durch die höhere Reaktivität der Elementarstoffe entstehen mehr Freiräume bei der Prozessentwicklung, zudem können Kosten eingespart werden. In diesem Zeitraum waren jedoch aus technischen Gründen keine Hydridgasversuche möglich. Im Rahmen des comCIGS-Projekts wurde untersucht, welchen Einfluss der neue Prozess auf die Ga-Interdiffusion hat und welche Veränderungen in Hochtemperaturprozessen stattfinden.

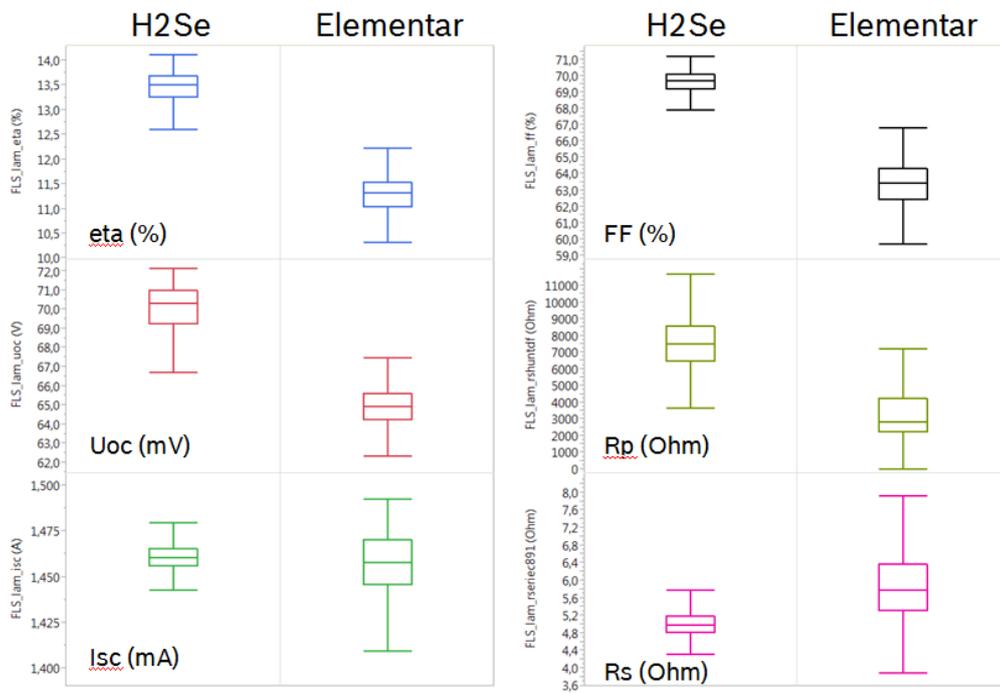
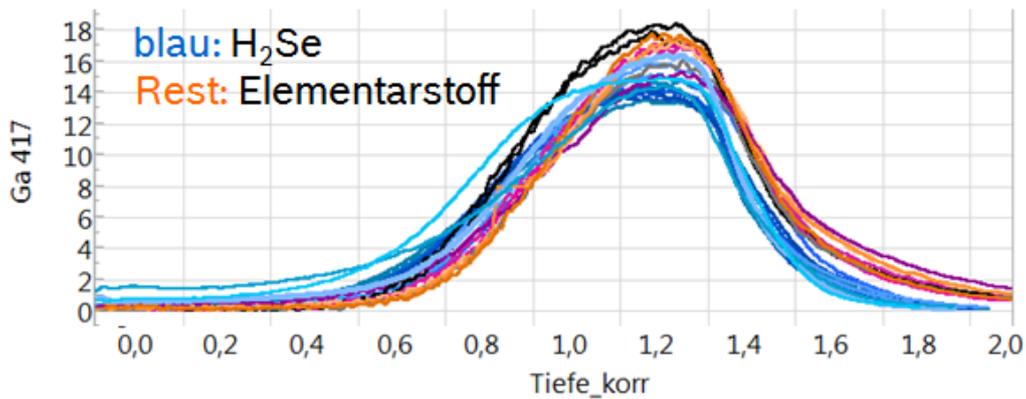


Abbildung 6.1.2: Vergleich der elektrischen Parameter zwischen Modulen aus dem H2Se/H2S-Prozess (linke Spalte) und dem Elementarstoffprozess (rechte Spalte)

Es haben sich folgende Unterschiede zwischen einem H2Se/H2S- und dem Elementarstoffprozess gezeigt:

- Deutlich rauere Oberfläche im Elementarstoffprozess mit geringerer/diffuserer Reflexion
- Deutlich größere CIS-Kristalle an der Absorberoberfläche
- Zellen: Wirkungsgrade ca. 2% abs. niedriger, vor allem bedingt durch ca. 70mV niedrigere Spannungen. Der Kurzschlussstrom liegt auf einem sehr ähnlichen Niveau, die Quanteneffizienz stimmt erstaunlich gut überein.
- Module: Wirkungsgrade ca. 2% niedriger als im Hydridgas-Prozess, Hauptursache: Verlust in Leerlaufspannung und Füllfaktor (s. Abb. 6.1.2)
- Tiefenprofile zeigen ein leicht zum Rückkontakt verschobenes Ga-Profil, das evtl. für niedrigere Spannungen mit verantwortlich ist. (s. Abb. 6.1.3)



**Abbildung 6.1.3:** Vergleich GDOES-Tiefenprofile von Absorbern aus dem H<sub>2</sub>Se-Prozess (bläulich) mit Absorbern aus dem Elementarstoffprozess (rot/orange)

## 7.1. Präparation von hocheffizienten Zellen (AP 6.1.1)

### a) Optimierung der Na-Diffusion aus dem Glas in den Absorber

Bosch Solar CISTech war im comCIGS1-Projekt kein offizieller Projektpartner. Eine der ersten Aufgaben im comCIGS2-Projekt ist es daher, die Gläser einzusetzen, mit denen im comCIGS1-Projekt im Co-Verdampfungsprozess Championzellen gefertigt wurden. Ziel ist es, einen Wirkungsgrad zu erreichen, der größer/gleich dem unseres Referenzprozesses ist. Da die Gläser einen hohen Strain-Point aufweisen und auch die Championszellen aus dem comCIGS 1-Projekt bei erhöhten Prozesstemperaturen erzielt wurden, bietet sich zudem der Vergleich der Performance bei unterschiedlich stark erhöhten Prozesstemperaturen an. Ein Schlüssel zu einer höheren Zellperformance ist die Beeinflussung des Ga-Gradienten, der in sequenziellen Prozessen typischerweise zum Rückkontakt steil ansteigt. Eine ausgeglichene Ga-Verteilung kann dazu beitragen, die Spannung der Zellen ( $U_{oc}$ ) und damit die Gesamtperformance zu erhöhen. Zudem beeinflusst die Prozesstemperatur auch die Na-Abgabe aus dem Glas. Je höher die Prozesstemperatur, desto mehr Na wird vom Spezialglas freigegeben. Das Schottglas wurde auf eine hohe Natrium-Abgabe oberhalb von ca. 500°C ausgerichtet.

Die ersten Versuchsreihen auf Schott-Glas bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen (Temperatur des Se-Plateaus) ergeben folgende Zellergebnisse:

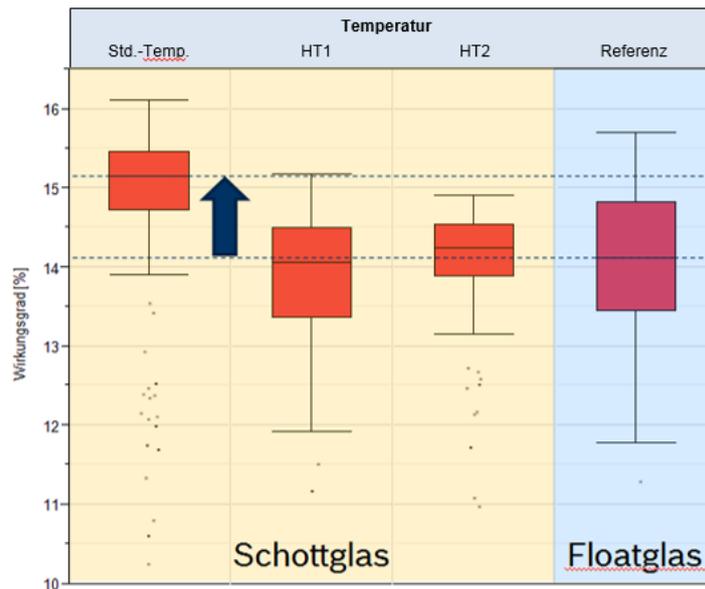


Abbildung 6.1.4: Zellwirkungsgrade auf Schottglas bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen im Vergleich zur Referenz auf Floatglas.

In der Grafik sind die drei Temperaturen des Se-Plateaus gezeigt, dabei stimmt die Std.-Temp. mit der Temperatur im Referenzprozess überein, HT1 ist gegenüber der Std.-Temp. erhöht und HT2 nochmals weiter erhöht. Die drei Versuche sind ausschließlich auf Schottglas prozessiert worden, die Referenz verwendet Floatglas als Substrat.

Erfreulicherweise erreichen die Zellen auf Schottglas bei der Std.-Temp. höhere Zellwirkungsgrade als die Referenz. Der Median liegt ziemlich genau einen Prozentpunkt oberhalb der Referenzzellen. Bei höheren Temperaturen erreicht der Wirkungsgrad zwar in etwa das Referenzniveau, liegt aber deutlich unterhalb des Prozesses bei Std.-Temp.

Die Ursachen für die Wirkungsgradunterschiede können mit einem Blick auf die elektrischen Daten näher untersucht werden:

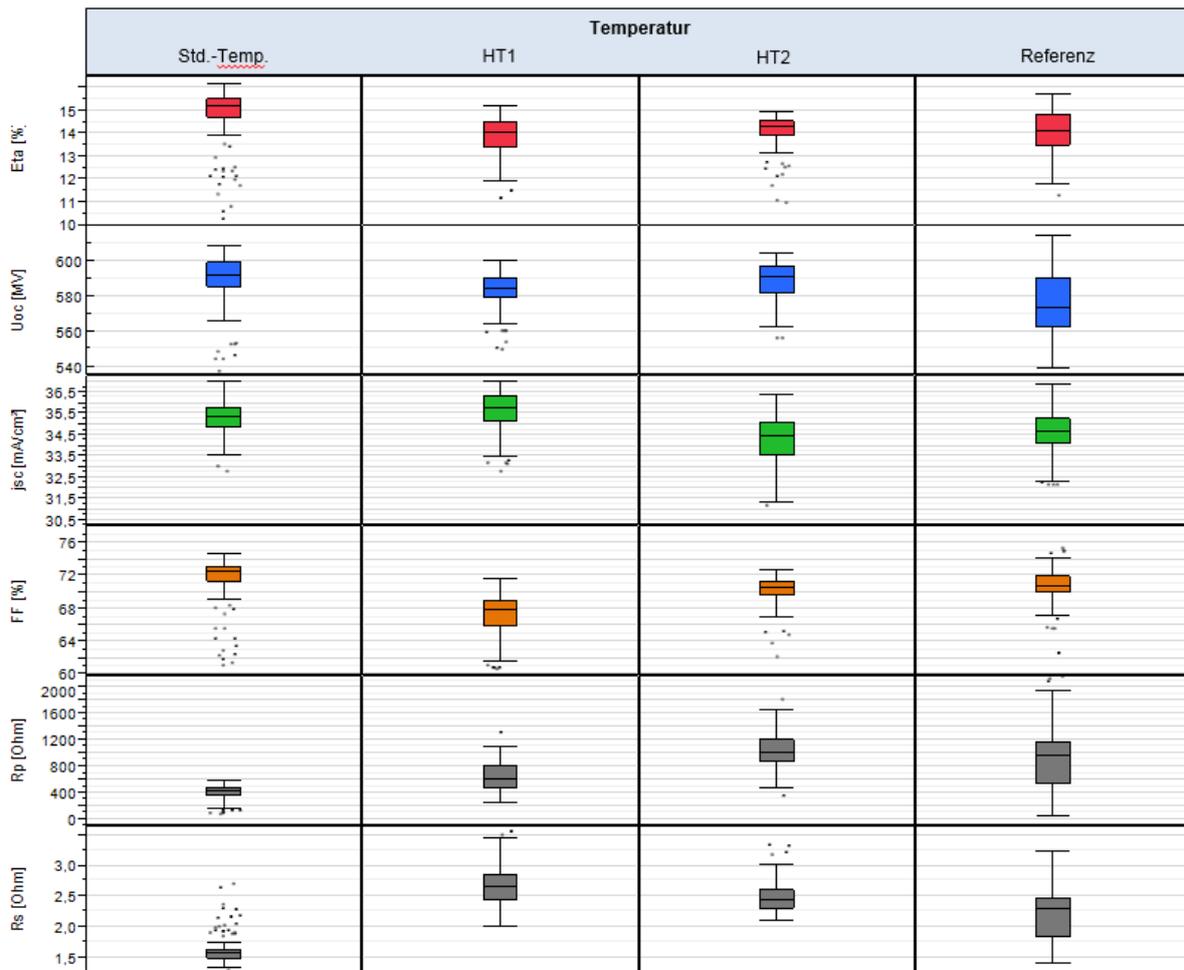


Abbildung 6.1.5: Elektrische Daten der Zellkennlinienmessung auf Schottglas bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen im Vergleich zur Referenz auf Floatglas.

Alle drei Prozesse auf Schottglas zeigen eine ggü. der Referenz um ca. 10-20mV erhöhte Spannung auf ähnlichem Niveau. Auch der Strom auf den Schottgläsern erreicht vergleichbare Werte wie der Referenzprozess. Die Zellen bei Std-Temp. auf Schottglas profitieren auch von einem recht hohen Füllfaktor und niedrigen Serienwiderstand. Allerdings steigt der Serienwiderstand bei den Zellen mit HT1 und HT2 stark an und dürfte die Hauptursache für den niedrigeren Wirkungsgrad im Vergleich zum Prozess bei Std-Temp. sein. Eine mögliche Ursache für den Anstieg des Serienwiderstands könnte eine Na-Übersorgung des Absorbers sein.

Die Wirkungsgrade auf Schottglas sind im Vergleich zum Referenzprozess sehr gut und übertreffen ihn bei Std-Temp. sogar deutlich.

**Damit wurde der erste Meilenstein des comCIGS 2 – Projekts erreicht, bei dem vergleichbare oder bessere Wirkungsgrade auf den Championgläsern von Schott gezeigt werden sollten.**

## b) Prozessierbarkeit von Schott-Hochtemperaturgläsern in der Linie

Auf Schott-Hochtemperaturgläsern konnten in allen Fällen Zellmessungen vorgenommen werden. Wirkungsgrade auf der gesamten Modulfläche konnten bei höheren Temperaturen leider nicht erzielt werden, da sich im CdS-Prozess starke Cd-Verbindungen auf den Substraten gebildet haben, von denen eine starke Gesundheitsgefahr ausgeht. Daher konnten die Substrate nicht weiterprozessiert werden. Die Bildung von Cd-Ablagerungen wird unter anderem vom Na beeinflusst. Möglicherweise ist die Na-Abgabe aus dem HT-Glas von Schott bei hohen und langen Selenisierungen zu stark, so dass es zu den Problemen im Folgeprozess kommt.



**Abbildung 6.1.6:** CdS-Ablagerungen auf einem Schottglas-Substrat.

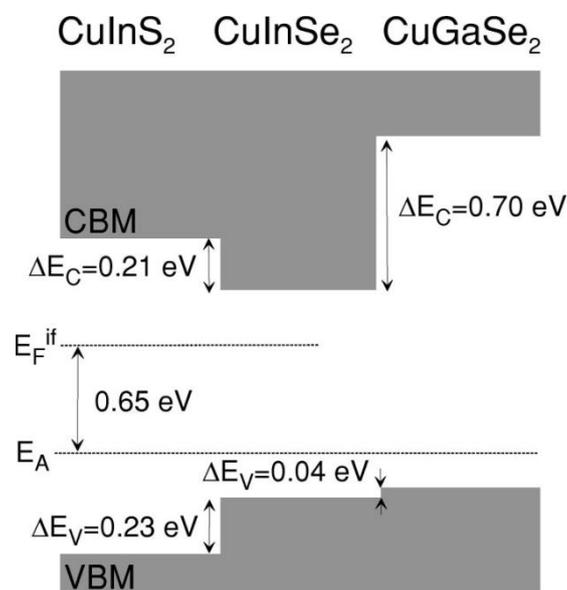
Um dennoch weitere Hochtemperaturversuche durchführen zu können, wurden Hochtemperaturgläser anderer Hersteller getestet. Dabei konnte ein Glas gefunden werden, dass eine Prozessierung bei hohen Temperaturen ermöglicht. Die Na-Abgabe dieses Glases fällt bei erhöhten Temperaturen deutlich niedriger aus, als beim Glas des Projektpartners Schott. CdS-Ablagerungen konnten auf diesen Substraten nicht oder nur in sehr viel geringeren Umfang festgestellt werden. Um die in der Projektskizze vorgesehenen Arbeitspakete dennoch abarbeiten zu können, wurde innerhalb des comCIGS-Projekts beschlossen, auf die Gläser eines anderen Herstellers auszuweichen. Nachteilig wirkt sich bei diesen jedoch aus, dass die Temperaturbeständigkeit im Vergleich nicht so hoch ausfällt und es zu Scheibenverbiegungen im Diffusionsprozess kommt. Trotzdem konnten die Substrate dieses Herstellers in größeren Stückzahlen durch die Fabrik laufen. Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

## c) Beeinflussung des Ga-Profiles im sequenziellen Prozess

### **Einfluss von Gallium und Schwefel auf die Bandlücke**

Im Laufe der Projektlaufzeit wurden eine Reihe von Hochtemperaturversuchen durchgeführt, mit dem Ziel, das Gallium-Profil so zu beeinflussen, dass mehr Ga an den Frontkontakt gelangt. In der ersten Hochtemperatur-Versuchsreihe konnten erfolgreich Zellen und Module

prozessiert werden, allerdings hat die erhöhte Prozesstemperatur keinen Einfluss auf das Ga-Profil gezeigt. Daher wurde in einer zweiten Versuchsreihe die Selenisierungsdauer verlängert. Tiefenprofile haben gezeigt, dass es dadurch möglich ist, den Ga-Gehalt an der Absorbervorderseite zu erhöhen. Allerdings konnten die Substrate nach CdS aus Sicherheitsgründen nicht weiterprozessiert werden, da sich giftige CdS-Ablagerungen auf den Substraten gebildet haben. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Ursache vermutlich in einer Natrium-Übersorgung des Absorbers liegt, der den CdS-Prozess beeinflusst. Das HT-Glas von Schott ist auf eine hohe Na-Abgabe bei hohen Temperaturen optimiert worden, allerdings scheint die Na-Versorgung in den getesteten Prozessen mit langer Selenisierung bereits zu stark zu sein. Da bei Bosch Solar CISTech Erfahrungen mit Hochtemperaturgläsern eines anderen Herstellers vorliegen, die auch bei längerer Selenisierung prozessierbar sind, wurde mit dem Projektträger angesprochen, zukünftige HT-Prozesse auch mit diesem Glas durchführen zu können.



**Abbildung 6.1.7:** Bandlücken in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

Quelle: Composition dependence of defect energies and band alignments in the  $\text{CuIn}(1-x)\text{Ga}x(\text{Se}(1-y)\text{S}y)_2$  alloy system, M. Turcu, I. M. Kötschau, and U. Rau, JAP, 91, 2002, 1391

Die Bandlücke des CIS-Halbleiters wird unter anderem durch das Gallium- und Schwefel-Profil festgelegt und hat direkten Einfluss auf die elektrischen Parameter der Solarzellen. Ga hat dabei großen Einfluss auf das Leitungsband, S auf das Valenzbandniveau (s. Abb. 6.1.7).

Zur Beeinflussung des Ga-Profiles wurde eine Versuchsreihe mit drei ansteigenden Prozesstemperaturen durchgeführt. Zur Analyse des Ga-Gradienten wurden tiefenaufgelöste GDOES durchgeführt.

In dieser ersten Versuchsreihe mit unterschiedlichen Selenisierungstemperaturen zeigt sich kein Einfluss auf das Ga-Profil:

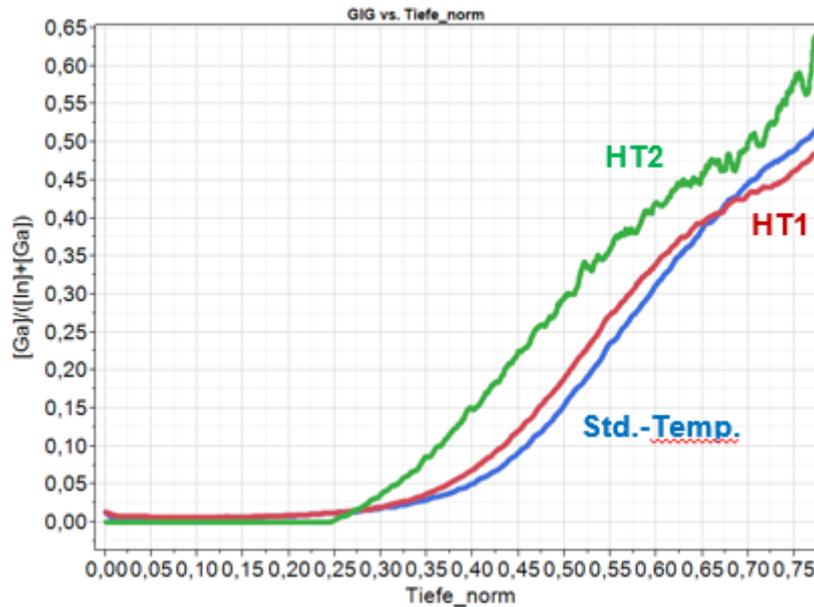


Abbildung 6.1.8: Gezeigt ist das Ga-Profil des Absorbers (GDOES-Messung) in Abhängigkeit von der Tiefe (Oberfläche links, Grenzfläche zum Rückkontakt auf der rechten Seite). Der Einfluss der Prozesstemperaturen auf das Ga-Profil ist eher gering.

Ob es bei HT2 zu einer Erhöhung des Ga-Gehalts zur Mitte des Absorbers gekommen ist, kann nicht sicher gesagt werden, da man bei einer erhöhten Ga-Diffusion eine niedrigere Anstiegsrate zum Rückkontakt erwarten würde. Es ist nicht auszuschließen, dass es einen Offset in der Messung gibt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde daraufhin das Se-Plateau in zwei Schritten verlängert. Diesmal zeigt sich eine deutliche Veränderung in Ga-Profil, dass nun in der vorderen Hälfte des Absorbers und bei 60 Minuten Plateaudauer auch an der Oberfläche deutlich zunimmt.

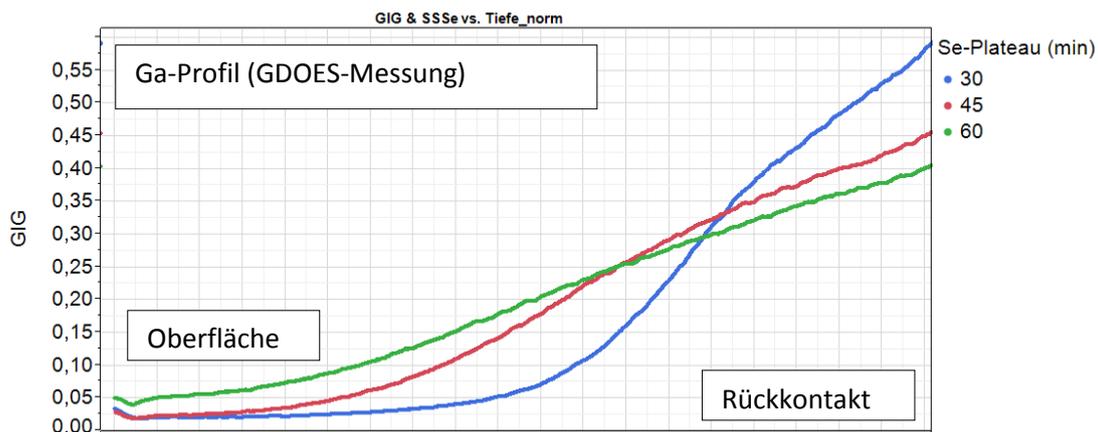
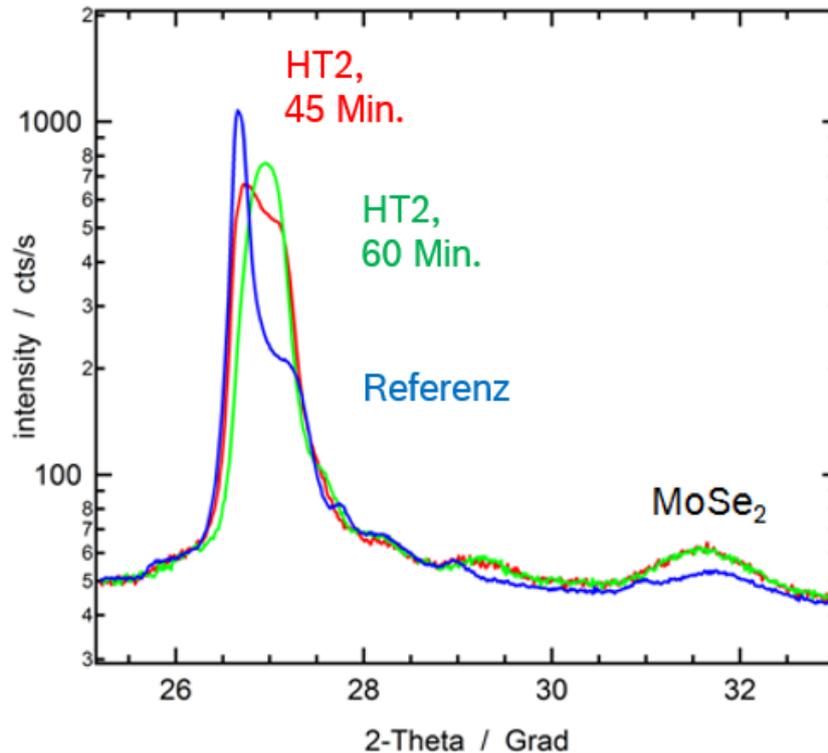


Abbildung 6.1.9: Die Abbildung zeigt das Ga-Profil des Absorbers in Abhängigkeit von der Tiefe in Abhängigkeit von der Se-Plateaulänge. Mit zunehmender Prozesszeit des Se-Plateaus bei hohen Temperaturen (HT2) verschiebt sich die Ga-Verteilung in Richtung Oberfläche.

Die XRD-Messung des Absorbers zeigt eine deutliche Homogenisierung. Die Reflexe von  $\text{CuInSe}$ ,  $\text{CuGaSe}$ ,  $\text{CuInS}$  und  $\text{CuGaS}$  liegen bei unterschiedlichen Beugungswinkeln um  $27^\circ$ , wobei Verbindungen mit Ga und S ggü. In und Se zu höheren Winkeln verschoben sind.



**Abbildung 6.1.10:** XRD-Aufnahme von drei Absorbern mit unterschiedlicher Prozesstemperatur und -dauer im Se-Plateau. Mit steigendem Temperaturbudget erkennt man eine Homogenisierung des Absorbers: Statt zwei Peaks bei der Referenz (blaue Kurve) ist nur noch ein Peak, erkennbar, der zu höheren Winkeln verschoben ist.

Ohne weiteres lässt sich mit Hilfe der XRD-Messung allein nicht ermitteln, ob eine Verschiebung durch S oder Ga hervorgerufen wird. Die Sulfurisierung wurde jedoch in der Versuchsreihe nicht variiert und auch XRF-Messungen zeigen, dass sich die Gesamtmenge des eingebauten Schwefels nicht stark unterscheidet. Die Messung bei Std.-Temp. zeigt zwei Reflexe bei  $26,7^\circ$  und  $27,2^\circ$ , die darauf hindeuten, dass sich der Absorber an der Vorderseite (Ga-arm) anders zusammensetzt als an der Rückseite (Ga-reich)<sup>1</sup>. Die Verschiebung des Ga-Profiles in Richtung Oberfläche sorgt daher für eine Homogenisierung des Absorbers, die auch im XRD- Diffraktogramm sichtbar wird: Beim Prozess mit einem 60 Min. Selenplateau ist nur noch ein Reflex bei  $27,0^\circ$  erkennbar.

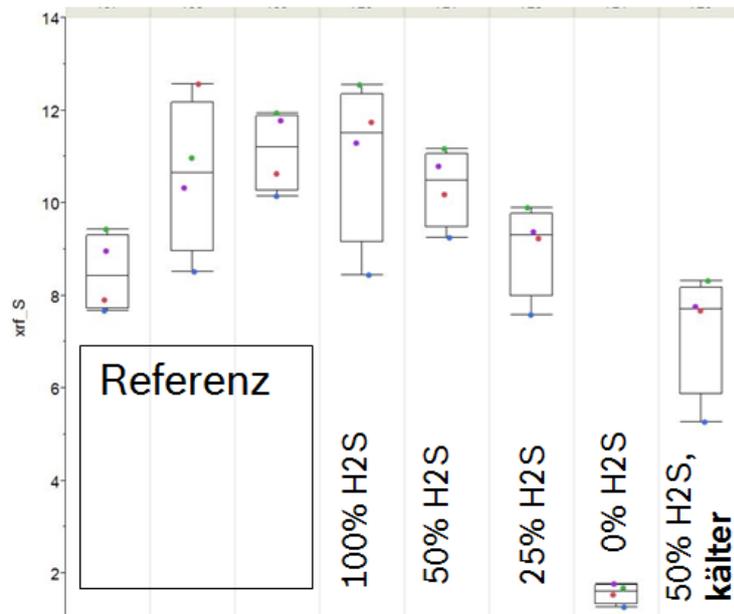
### Anpassung der Sulfurisierung

Im sequenziellen Prozess mit Schwefel müssen Gallium und Schwefel aufeinander abgestimmt werden um einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen. Wie in Vorversuchen gezeigt wurde, ist die Beeinflussung des Ga-Profiles im sequenziellen Prozess über die Temperatur möglich.

<sup>1</sup> Die Zusammensetzung des Absorbers geht nicht alleine aus einer XRD-Messung hervor, sondern basiert auch auf GDOES-Messungen und weiteren Analysen

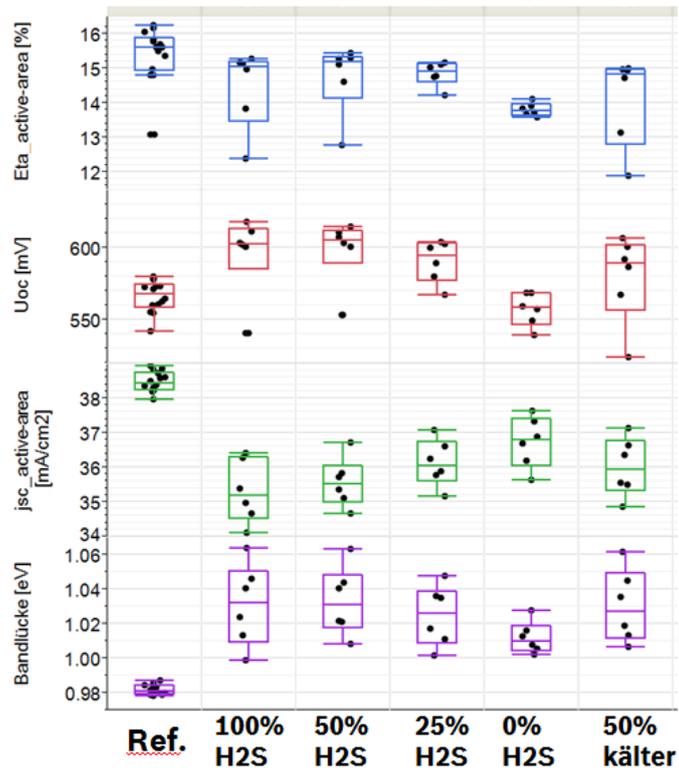
Die Beeinflussung des S-Profiles erfolgt über H<sub>2</sub>S-Konzentration und das Temperaturprofil während der Sulfurisierung.

Da die Vorversuche darauf hingewiesen haben, dass die Sulfurisierung eher zu stark ist, wurde der Schwefelgehalt in der aufgesetzten Versuchsreihe schrittweise von 100% auf 50%, 25% und 0% der üblichen H<sub>2</sub>S-Menge reduziert (100% entspricht also der Menge in Referenzprozessen und entspricht nicht der Gasmenge in der Atmosphäre). Außerdem wurde testweise die Sulfurisierungstemperatur bei 50% der H<sub>2</sub>S-Menge reduziert.

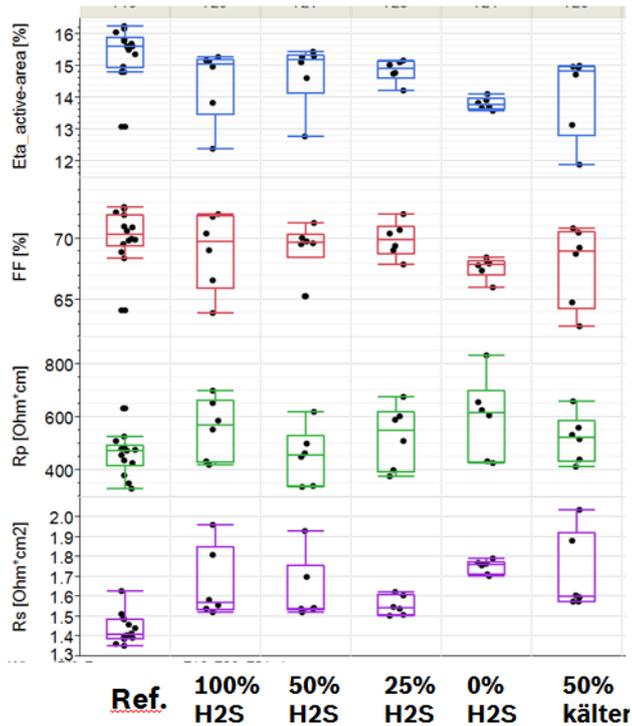


**Abbildung 6.1.11:** Per XRF gemessener Schwefelgehalt von Referenzproben im Vergleich zur Versuchsreihe

Die XRF-Messung an Proben der Versuchsreihe im Vergleich zur Referenz zeigt, dass es in der Versuchsreihe gelungen ist, den integralen Schwefelgehalt der Absorber zu reduzieren. Die folgenden Abbildung 6.1.3 und 6.1.4. zeigen die Auswirkungen auf die elektrischen Parameter der Zellen:

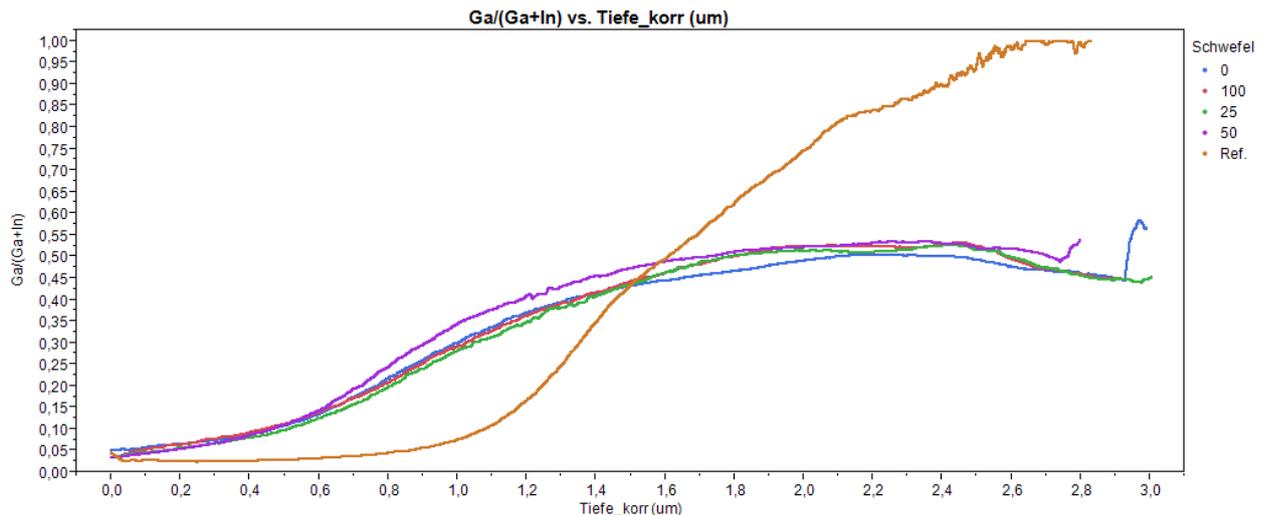


**Abbildung 6.1.12:** Wirkungsgrad, Spannung, Strom und Bandlücke von Zellen aus der Versuchsserie und der Referenz im Vergleich.



**Abbildung 6.1.13:** Wirkungsgrad, Füllfaktor,  $R_p$  und  $R_s$  von Zellen aus der Versuchsserie und der Referenz im Vergleich.

Es ist eine deutliche Zunahme der Leerlaufspannung für die Hochtemperatur-Prozesse zu sehen, die auf eine Erhöhung des Ga-Gehalt an der Absorberoberfläche hinweist. Zusätzlich ist der Einfluss der H<sub>2</sub>S-Menge sichtbar, mit geringeren H<sub>2</sub>S-Konzentrationen nimmt die erreichte Leerlaufspannung (Median) von ca. 600mV auf 570mV ab, ein Wert der für einen schwefelfreien Prozess aber immer noch recht hoch liegt und auf den Einfluss des Ga-Profiles hinweist. Der Gewinn in der Spannung wird jedoch durch vergleichsweise geringe Kurzschlussströme erkauft (Median: max. 36,8 mA), die sich umgekehrt proportional zur Spannung verhalten, aber generell unterhalb der Referenz liegen (Median: ca. 38,4 mA). Diese Ergebnisse passen sehr gut zur beobachteten Aufweitung der Bandlücke von ca. 0,98 eV auf ca. 1,03 eV, die mit einer Erhöhung der Spannung, aber geringerer Ladungsträgersammlung einhergeht. Insgesamt ist das Wirkungsgradniveau etwas schlechter als bei der Referenz.



**Abbildung 6.1.14:** GDOES-Daten zeigen  $Ga/(Ga+In)$ -Verhältnis über die Probertiefe für Hochtemperaturprozesse mit unterschiedlichen  $H_2S$ -Konzentrationen (0%, 25%, 50%, 100%) im Vergleich zu einer Referenz bei Standard-Temperaturen.

GDOES-Messungen bestätigen, dass es gelungen ist, das Ga-Profil durch die höheren Prozesstemperaturen zu beeinflussen. Abbildung 6.1.14 zeigt die Ga-Tiefenprofile für die Absorber mit unterschiedlichen Sulfurisierungsbedingungen. Im Vergleich zur Referenz bei Normaltemperatur zeigt sich, dass sich das Ga-Profil deutlich nach vorne verschiebt und nur über die Temperatur aber nicht über die Sulfurierung beeinflusst wird.

Wie bereits im Zwischenbericht dargestellt, haben wir eine Hochtemperaturserie (HT) durchgeführt, bei der die Gallium-Verteilung beeinflusst werden konnte. Ziel der Versuchsreihe war es, zu untersuchen, ob die Sulfurierung angepasst werden muss, da sowohl Ga als auch S Einfluss auf die Bandlücke und damit vor allem auf die Leerlaufspannung und den Kurzschlussstrom der Zellen haben.

Bei unserem Diffusionsprozess handelt es sich um einen Batch-Prozess, bei dem in jedem Prozess eine größere Zahl an Modulen gleichzeitig in einem Ofen prozessiert wird. Da die Prozessierung von Hochtemperaturscheiben einen sehr hohen Aufwand in der Linie verursacht, führen wir Hochtemperaturversuche mit einer reduzierten Anzahl an Substraten im Batch durch (Teilbeladung). Aus unserem Referenzprozess (Vollbeladung) wissen wir, dass eine Reduktion der Substratanzahl sich negativ auf den Wirkungsgrad der Module auswirkt. Hochtemperaturversuche mit reduzierter Substratzahl sind untereinander gut vergleich- und reproduzierbar, ein direkter Vergleich mit der Referenz ist allerdings nur bedingt möglich. Für diese Hochtemperaturserie haben wir einmalig eine Hochtemperatur-Vollbeladung testen können.

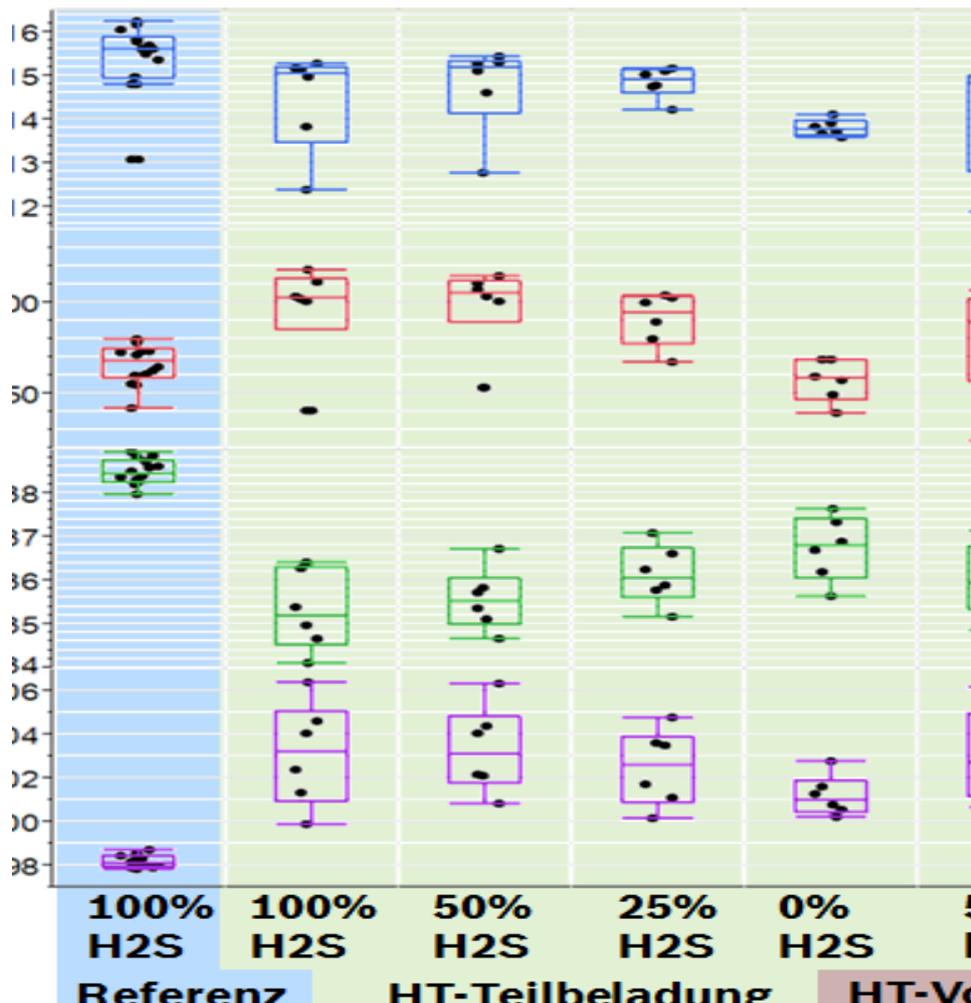


Abbildung 6.1.15: Vergleich der elektrischen Daten von Hochtemperaturprozessen mit unterschiedlicher H<sub>2</sub>S-Konzentration und Beladung im Vergleich zum Referenz-Prozess.

Die Ergebnisse der HT-Teilbeladungen zeigen, dass die Leerlaufspannung der Zellen mit mehr Gallium im vorderen Bereich des Absorbers gegenüber der Referenz um bis zu 30 mV erhöht ist, wobei der Strom um ca. 4 mA/cm<sup>2</sup> sinkt. Insgesamt ist der Wirkungsgrad bei Hochtemperaturprozessen mit Teilbeladung geringfügig schlechter bei der Referenz. Es ist deutlich erkennbar, dass sich die Variation der zugeführten H<sub>2</sub>S-Menge und Prozesstemperaturen auf die Leerlaufspannung und den Kurzschlussstrom auswirken. Dabei wird der Gewinn durch die höhere Spannung jedoch durch den geringeren Strom kompensiert, so dass die Wirkungsgrade zwischen 100% und 25% der eingesetzten H<sub>2</sub>S-Menge vergleichbar sind. Interessant ist auch, dass die Spannung im HT-Prozess ohne H<sub>2</sub>S etwa auf dem gleichen Niveau der Referenz liegt, was auf den Einfluss des modifizierten Ga-Profiles zurückzuführen ist.

Der Hochtemperaturprozess mit Vollbeladung ist ansonsten identisch zum HT-Prozess mit Teilbeladung und 100% H<sub>2</sub>S, zeigt aber deutlich höhere Wirkungsgrade. Diese liegen auch oberhalb der Referenz, was auf die nochmals um 20mV höhere Spannung und den nur geringfügig weiter gesunkenen Strom von ca. 1 mA/cm<sup>2</sup> zurückzuführen ist. Das Ergebnis zeigt, dass bei Vollbeladung die Wirkungsgrade durch den Einsatz von hohen Prozesstemperaturen gegenüber der Referenz verbessert werden können.

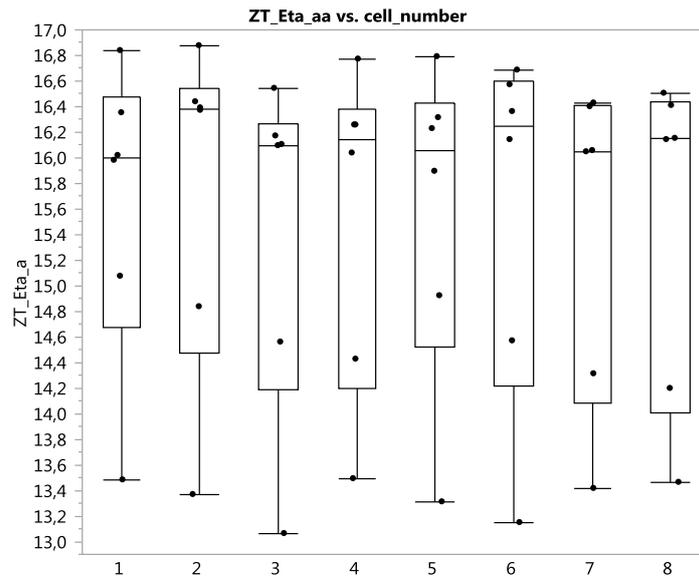


Abbildung 6.1.16: Übersicht über Zellwirkungsgrade aus dem Hochtemperaturprozess mit Vollbeladung. Auf jeder Substratposition wurden 8 Zellen gemessen.

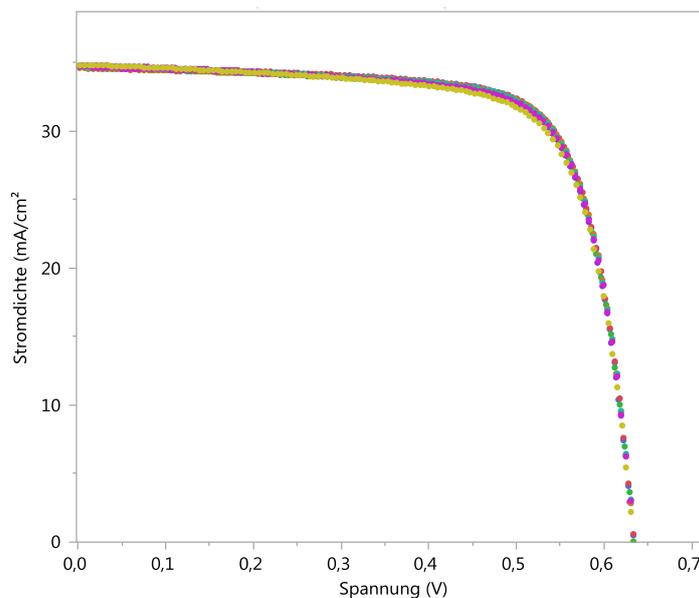


Abbildung 6.1.17: IV-Kurven der besten Zellen aus dem Hochtemperaturprozess mit Vollbeladung

Zellmessungen vom besten Substrat zeigen sehr gute Wirkungsgrade bis knapp 17%, obwohl sie mit Standard-ZAO und ohne Anti-Reflex-Schicht gemessen wurden. Damit konnte eine Verteilung von >16%-Zellen über die Fläche eines Moduls gezeigt werden. Auch der erzielte Maximalwirkungsgrad liegt sehr nahe am Meilensteinziel von 17% Zellwirkungsgrad. Die hohe Streuung ist bei Zellmessungen üblich und auf Kontaktierungsprobleme bei einzelnen Zellmessungen zurückzuführen. Daher ist bei der Auswertung auch der Median statt des Mittelwertes eingezeichnet.

Im Rahmen von Experimenten ist es darüber hinaus gelungen, die Meilensteine auch auf Substraten aus Prozessen mit Standardtemperatur zu erzielen. Da Hochtemperaturprozesse in der Ausführung sehr Aufwändig sind – da unsere Anlagen nicht auf Dünngläser ausgelegt sind – konnten nicht viele Hochtemperaturprozesse durchgeführt werden. Dies muss beim Vergleich von Wirkungsgraden zwischen Prozessen mit normaler und erhöhter Temperatur berücksichtigt werden. In beiden Fällen werden zwar ähnliche Wirkungsgrade erreicht, aber die experimentelle Basis ist im Falle der Normaltemperaturversuche deutlich höher. Das Wirkungsgradpotenzial wird in Hochtemperaturprozessen als höher eingeschätzt. Bei weiteren Versuchen und weiteren Optimierung dürften noch höhere Wirkungsgrade erzielbar sein.

### 16%-Zellen verteilt auf 30cm x 30cm Mini-Modul

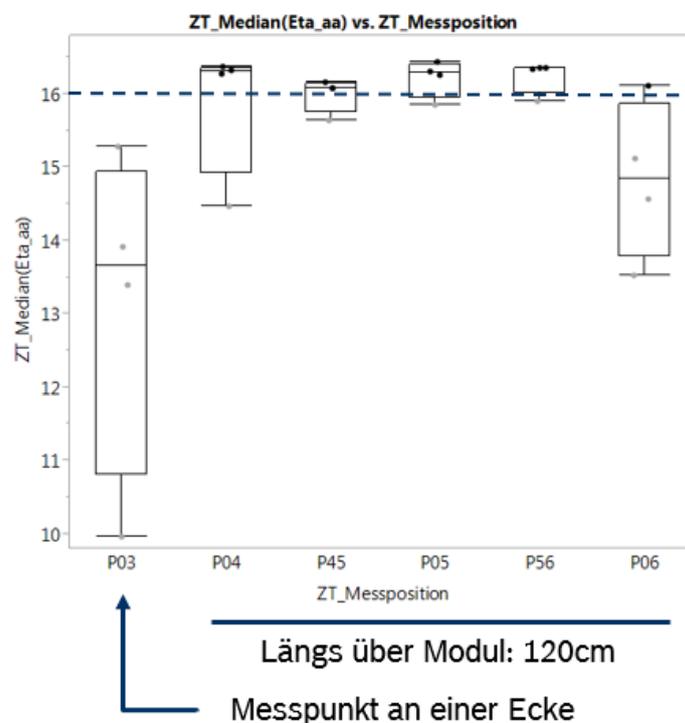
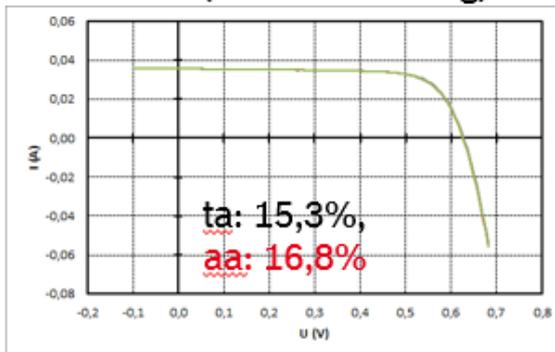


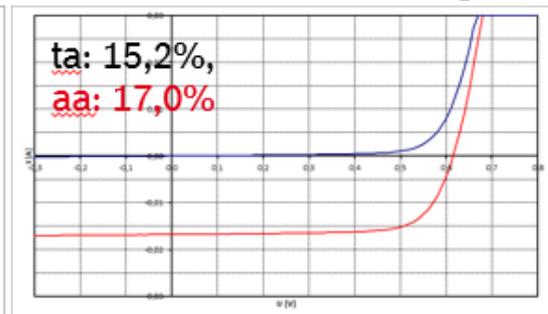
Abbildung 6.1.18: Modul aus einem Normaltemperatur-Versuch mit 16%-Zellen verteilt über einen Großteil der Modulfläche von 120cm x 50cm. Lediglich an den Ecken des Moduls (Messpunkt P03) ist die Leistung geringer.

## 17%-Rekordzellen

Zelle 1 (interne Messung)



Zelle 2 (interne Messung)



Zelle 1 (externe Messung ISE)

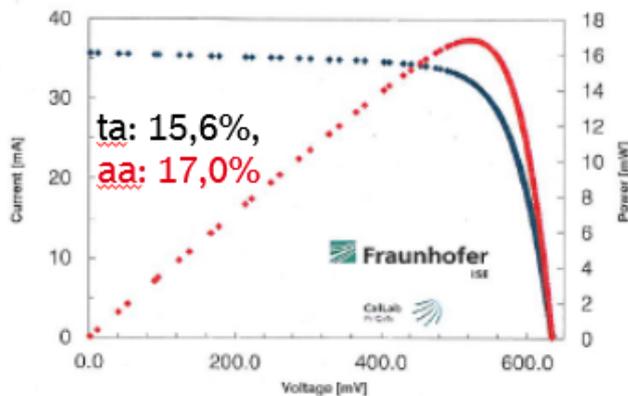


Abbildung 6.1.19: Gezeigt werden die Kennlinien von zwei Zellen, die im Bosch Solar CISTech Zelltechnikum mit einem Aperturwirkungsgrad von ca. 17% gemessen werden. Zelle 1 wurde zudem extern beim Fraunhofer ISE gemessen und erzielte dort einen Aperturwirkungsgrad von 17,0%.

Während der Laufzeit des comCIGS-Projekts konnten die beiden weiteren Meilensteine sowohl im Hochtemperatur-Prozess mit geringer Probenanzahl – als auch im Normaltemperatur-Prozess mit höherer Probenzahl erreicht werden. Zu zeigen war eine Verteilung von 16%-Zellen über die gesamte Modulfläche und Spitzenzellen mit 17,0% Wirkungsgrad.

Zu beachten ist, dass bei der Zellmessung weder dünnes Zell-ZAO verwendet wurde, noch eine Anti-Reflexschicht aufgebracht wurde. Im Vergleich zu speziell präparierten CIS-Rekordzellen mit diesen Optimierungen kann also noch von einer Wirkungsgradsteigerung auf über 18% ausgegangen werden.

### Elementarstoffprozesse

Aufgrund von Umbaumaßnahmen im Ofenbereich stand ab Sept. 2014 bis Febr. 2015 unser Referenzprozess technisch bedingt nicht zur Verfügung. In dieser Zeit wurde daher an einem anderen Grundprozess entwickelt. Die Ergebnisse während dieser Zeitspanne sind nur bedingt mit den Ergebnissen aus der Zeit davor vergleichbar, da das Wirkungsgradniveau

dieser Prozessvariante generell niedriger ist. Trotzdem wurde erneut ein Hochtemperatur-Versuch durchgeführt, um die Auswirkungen des modifizierten Ga-Profiles auch in diesem Regime zu untersuchen.

Die Referenzprozesse mit unserem neuen Prozess zeigen deutlich niedrigere Wirkungsgrade, insbesondere die Spannung liegt ca. 40-50mV niedriger und auch der Strom verliert ca. 2mA/cm<sup>2</sup>.

### Beeinflussung des Ga-Gradienten im Hochtemperaturprozess mit Elementarstoffen

Im Rahmen des comCIGS-Projekts wurde untersucht, ob eine Beeinflussung des Ga-Profiles und der Leerlaufspannung durch Erhöhung der Prozesstemperatur auch im Elementarstoffprozess möglich ist. Die folgenden beiden Darstellungen zeigen einen Vergleich der Referenzprozesse mit dem Hochtemperaturprozess:

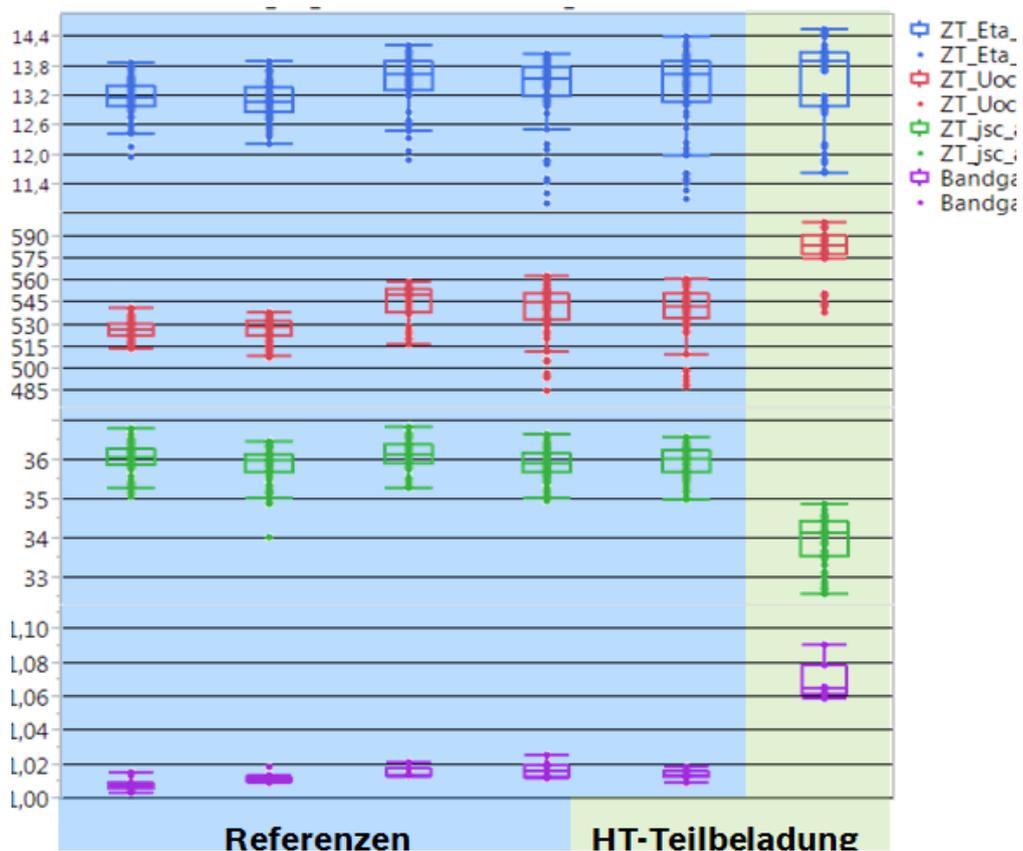


Abbildung 6.1.20: Elektrische Daten eines Ende 2014 durchgeführten Hochtemperaturprozesses im Vergleich zu einigen Referenz-Prozessen.

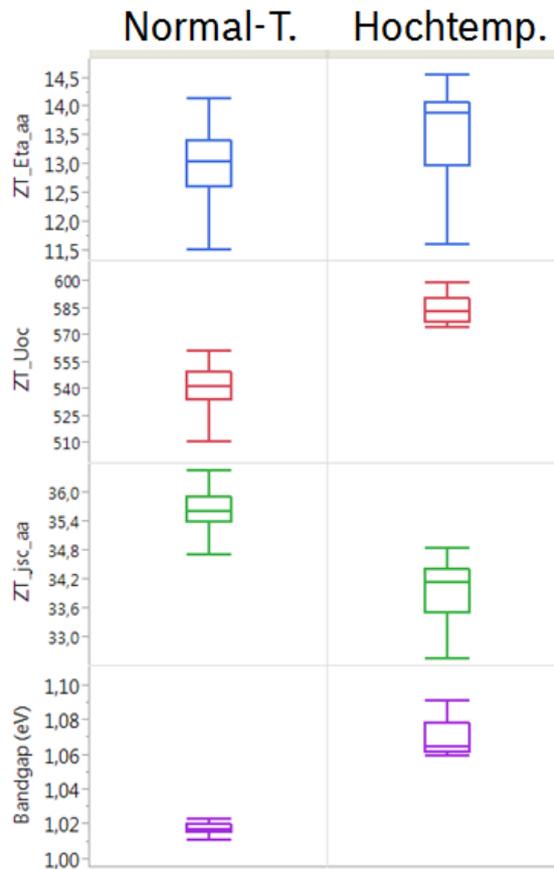


Abbildung 6.1.21: Elektrische Zell-Parameter von zwei Elementarstoffprozessen im Vergleich: Prozess bei Standard-Temperatur (l.) mit Hochtemperaturprozess (r.)

Zellen aus dem Hochtemperaturprozess zeigen dabei folgende Abweichungen vom Elementarstoffprozess bei Normaltemperatur:

- Leerlaufspannung steigt um ca. 50-60mV und erreicht in etwa das Niveau des H<sub>2</sub>Se/H<sub>2</sub>S-Prozesses
- Kurzschlussstrom sinkt um ca. 2mA/cm<sup>2</sup>
- Tiefenprofile zeigen eine deutliche Verschiebung des Ga-Gradienten in Richtung Frontkontakt (s. Abb. 6.1.22.) und mehr Schwefel an der Oberfläche
- Quanteneffizienz zeigt geringere Empfindlichkeit im Infraroten-Bereich. Die Bandlücke steigt von 1,02eV auf 1,07eV
- Insgesamt steigt der Zellwirkungsgrad um ca. 1% abs. an

Diese deutlichen Unterschiede in den elektrischen Parametern finden sich auch in den GDOES-Tiefenprofilen wieder. Hier ist eine deutliche Beeinflussung des Ga-Gradienten zu beobachten, der Galliumanteil in der Mitte des Absorbers ist deutlich erhöht, es hat also eine Gallium-Diffusion in Richtung Absorberoberfläche stattgefunden. Bei der Analyse der Ga- und GIG-Profile ist zu beachten, dass die Normierung der einzelnen Signale nicht identisch ist und damit der Integral der Kurven nicht direkt miteinander verglichen werden kann. Die Lage des Wendepunktes ist aber relevant und verschiebt sich für die Hochtemperaturproben in Richtung Oberfläche.

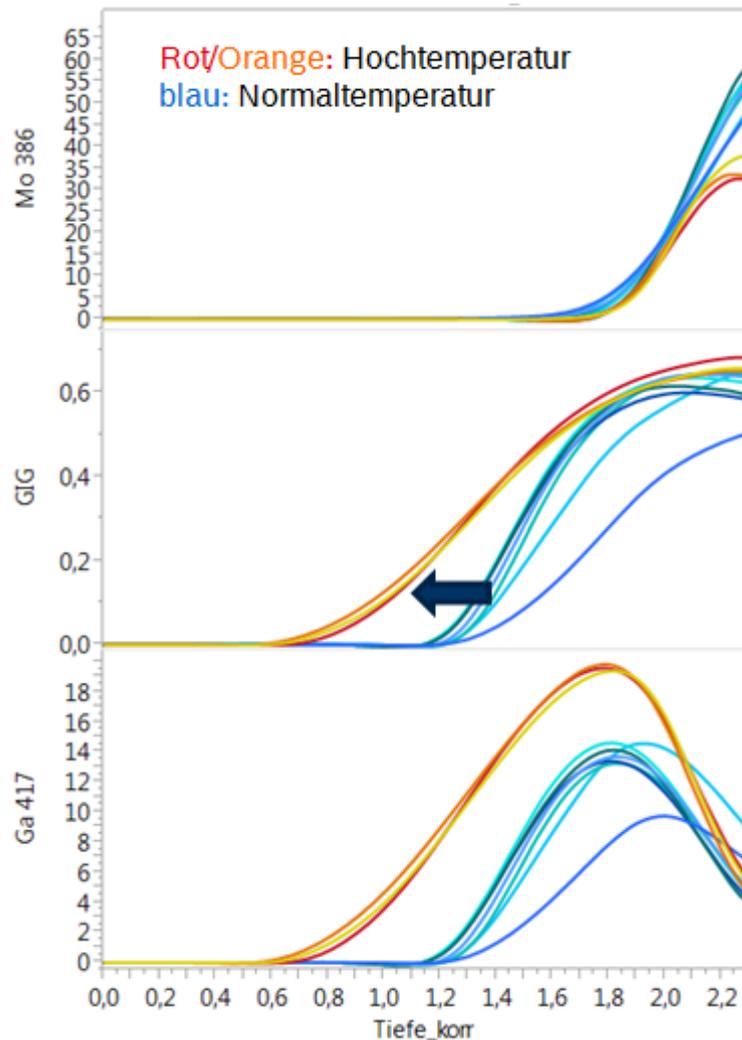


Abbildung 6.1.22: GDOES-Profile von Absorbern aus dem Elementarstoffprozess bei Standard-Temperatur (blau) und Hochtemperatur (rot/orange). Im Hochtemperaturprozess ist eine deutliche Verschiebung des Galliums Richtung Frontkontakt erkennbar. Achtung: Signale sind nicht gleich normiert.

### Beeinflussung des Ga-Gradienten über ein Zwischen-Plateau zu Beginn der Selenisierung

Unser Projektpartner Uni Jena hat im Projektverlauf Ergebnisse vorgestellt, die zeigen, dass mit einem Zwischenplateau im Selenisierungsschritt das Ga-Profil deutlich beeinflusst werden kann. Statt das Substrat, wie üblich, direkt auf eine recht hohe Prozesstemperatur von ca. 620°C (Heizertemperatur, Proben temperatur niedriger) zu heizen, wurde ein Zwischenplateau bei ca. 360°C – 400°C eingefügt, das zur Homogenisierung des Ga-Profiles geführt hat. Nach diesem Zwischenplateau wird das Substrat weiter bis zur üblichen Selenisierungstemperatur aufgeheizt. Dieses Ergebnis der Uni Jena ist für uns interessant, da es neben der Hochtemperatur einen zweiten Weg aufzeigt, wie der Ga-Gradient im sequenziellen Prozess beeinflusst werden kann.

In einer größeren Versuchsreihe haben wir versucht die Ergebnisse der Uni Jena auf unseren Prozess zu übertragen. Dazu haben wir verschiedene Temperaturverläufe untersucht und dabei die Temperatur und Länge des Zwischenplateaus variiert, sowie Variationen im Temperaturverlauf und H<sub>2</sub>Se-Einlass mit eingebracht um den Se-Einbau möglichst homogen zu gestalten.

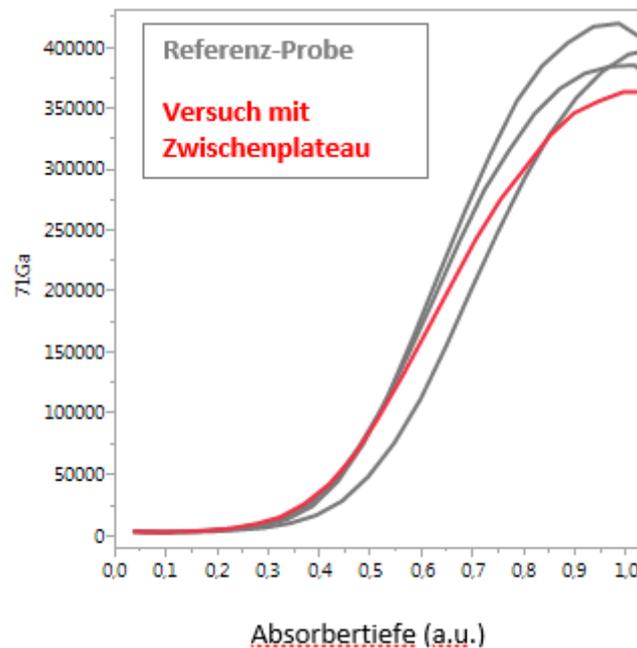
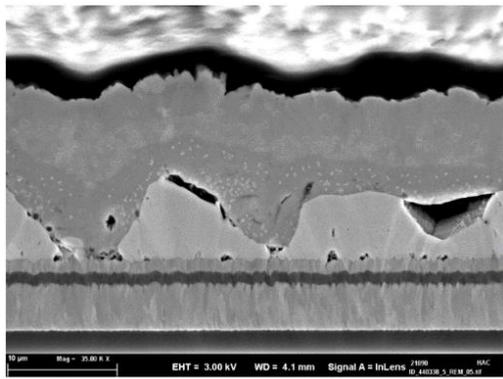


Abbildung 6.1.23: Vergleich von Tiefenprofilen eines Prozesses mit Zwischenplateau bei niedrigen Selenisierungstemperaturen mit Referenzprozessen.

Die Wirkungsgrade der Versuchsserie waren sehr gut und mit der Referenz vergleichbar. Allerdings konnte keine Auswirkung auf das Ga-Profil beobachtet werden. Abb. 6.1.23 zeigt das GDOES-Tiefenprofil von Gallium eines Versuchs mit Zwischenplateau im Vergleich zur Referenz. Eine Beeinflussung des Ga-Profils ist nicht erkennbar.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden jedoch die Prozessbedingungen noch einmal angepasst. Nach einer initialen Selenisierung des Precursors auf einem Plateau bei < 400°C wurde der Se-Gehalt in der Atmosphäre stark reduziert und anschließend bis zur Standard-Plateautemperatur hochgeheizt. Hierbei kann man im REM-Querschnitt und den EDX-Analysen (Abb. 6.1.24) sehen, dass der Absorber noch nicht voll durchreagiert ist. Stattdessen können drei Phasen unterschieden werden: Cu-Ga nahe des Rückkontakts, In(-Cu)-Se im mittleren Bereich und CuInSe<sub>2</sub> nahe der Absorberoberfläche.



CuInSe<sub>2</sub>  
In(-Cu)-Se  
Cu-Ga

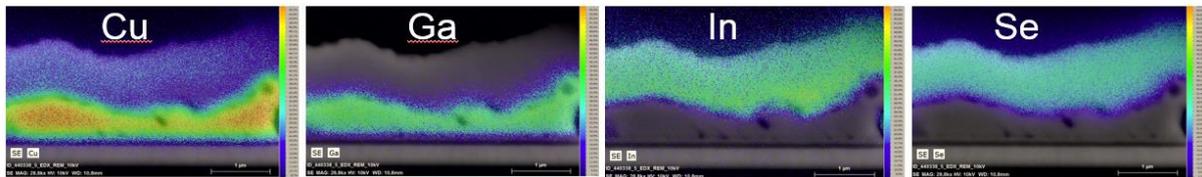
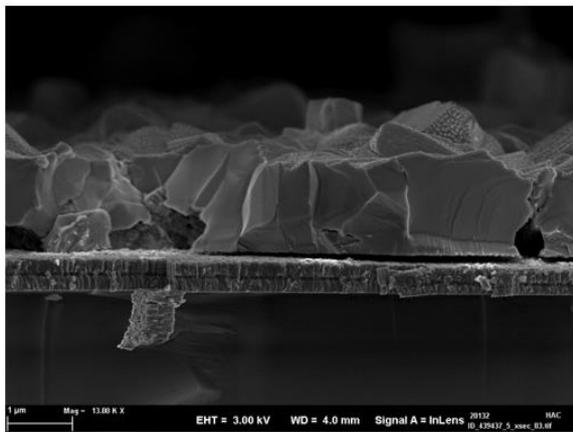
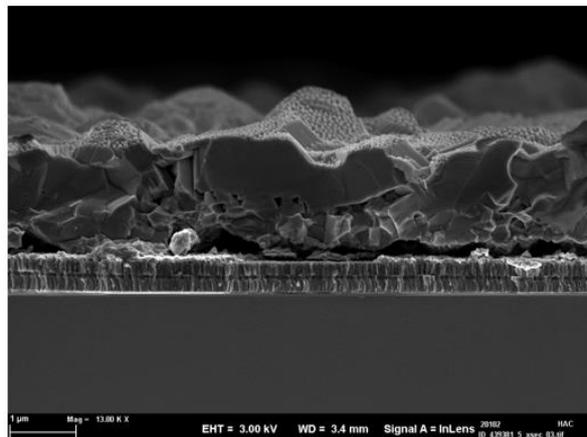


Abbildung 6.1.24: REM-Bild des Absorbers am Ende des ersten Selenisierungsplateaus bei < 400°C. Man kann erkennen, dass der Absorber noch nicht durchgereagert ist und noch drei Phasen aufweist: Cu-Ga nahe des Rückkontakts, In(-Cu)-Se im mittleren Bereich und CuInSe<sub>2</sub> nahe der Absorberoberfläche.

Erst auf dem zweiten Plateau erfolgte eine erneute Zugabe von Selen, um den Absorber durchzureagieren. Dieser Prozessansatz zeigte deutliche Auswirkungen auf das Wachstum des Absorbers, wie in Abb. 6.1.25 zu sehen ist:



Absorber mit 2-Plateau-Prozess



Standard-Absorber

Abbildung 6.1.25: Vergleich des Standard-Absorbers mit dem Absorber aus dem 2-Plateau-Prozess. Dieser zeigt ein deutlich anderes Wachstum mit großen Kristallen, die bis zum Rückkontakt reichen. Dieses Wachstum deutet auf ein modifiziertes und ausgeglicheneres Ga-Profil hin.

Die Bildung von großen Kristallen, die sich über die gesamte Absorbertiefe bis zum Rückkontakt erstrecken, deutet auf ein modifiziertes und ausgeglicheneres Ga-Profil hin. Von diesen Proben wurden GDOES-Tiefenprofile angefertigt, die eine deutliche Auswirkung auf das Gallium-Profil bestätigen:

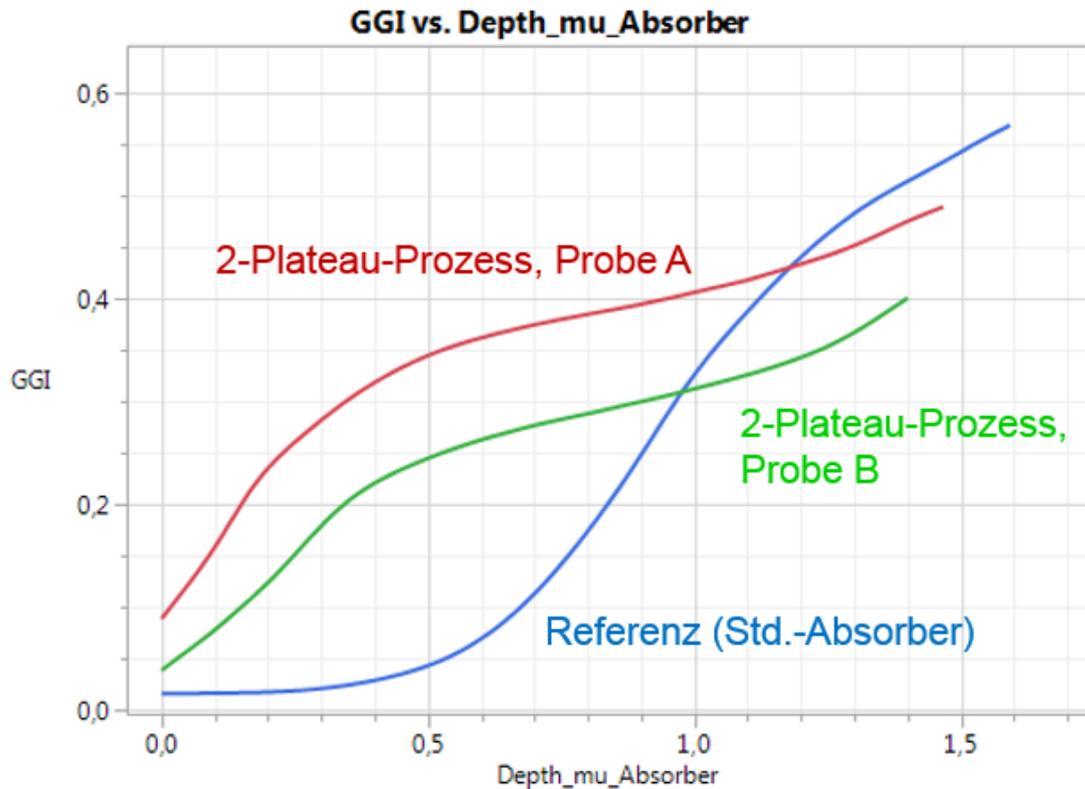


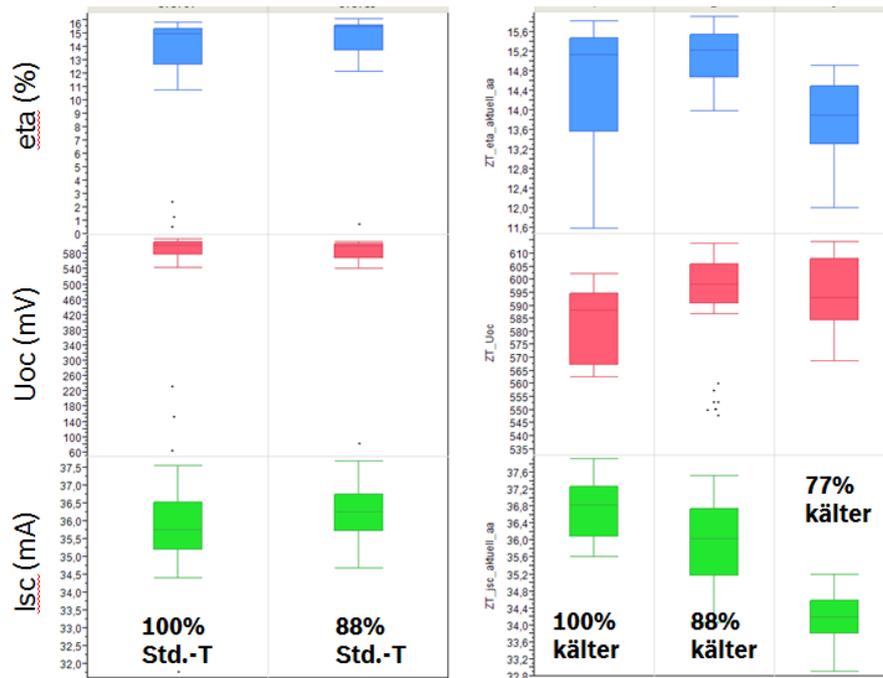
Abbildung 6.1.26: Vergleich der GDOES-Tiefenprofile von Gallium für zwei Proben aus dem 2-Plateau-Prozess mit modifiziertem Absorberwachstum und einer Referenzprobe eines Standardprozesses. Es ist eine ausgeprägte Verlagerung von Gallium an die Absorberoberfläche erkennbar

Die beiden Proben aus dem 2-Plateau-Prozess zeigen ein deutlich verändertes Ga-Tiefenprofil im Vergleich zur Referenz aus einem Standard-Prozess. Der Ga-Anteil nahe der Absorberoberfläche ist deutlich erhöht im Vergleich zum Standardprozess. Die REM-Bilder und Tiefenprofile zeigen, dass es tatsächlich gelungen ist, das Ga-Profil zu beeinflussen, ohne hohe Prozesstemperaturen zu verwenden. Diese Ergebnisse konnten erst kurz vor Ende der Projektlaufzeit erzielt werden. Die Experimentserie beinhaltet noch keine Effizienzmessungen an Zellen oder Modulen. Eine weitere Optimierung des Ga-Profiles und die Untersuchung des Einflusses auf die Zelleffizienz müssen zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

### Reduzierung CIG-Schichtdicke

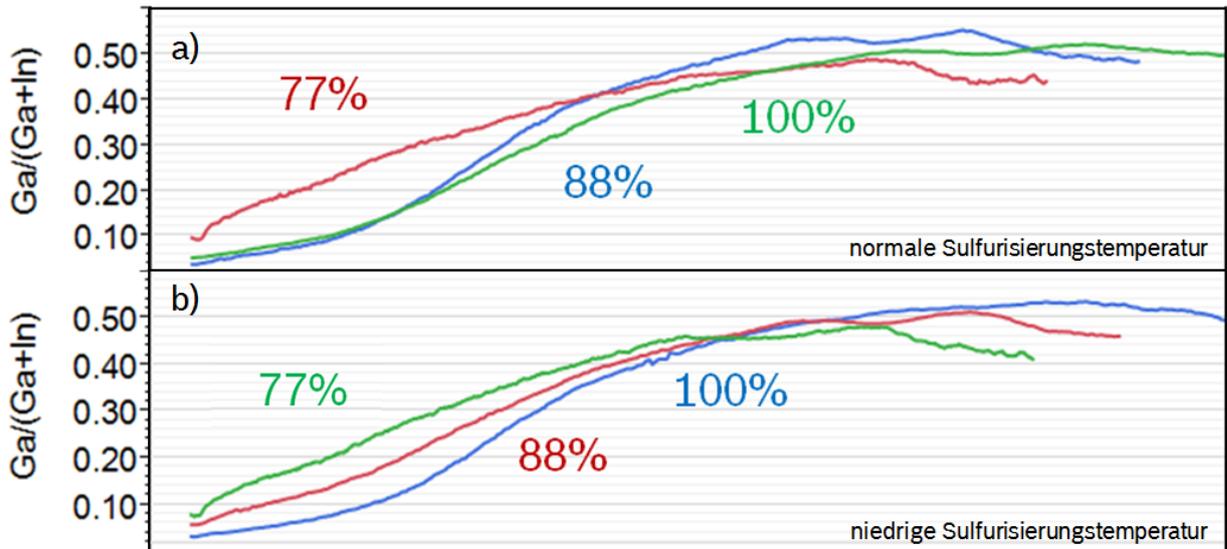
Eine weitere untersuchte Einflussmöglichkeit auf das Ga-Profil stellt die CIG-Schichtdicke dar. In einer Versuchsreihe wurde diese reduziert, da das Ga-Profil im Absorber auch von der Schichtdicke abhängig ist, da sich das vorhandene Ga auf eine geringere Tiefe verteilt. Wenn vergleichbare Wirkungsgrade erzielt werden können, dann kann eine reduzierte CIG-Schichtdicke zudem zur Kostenersparnis beitragen. Es wurde eine Versuchsreihe mit 3

verschiedenen CIG-Schichtdicken (Std.-Dicke, -12% und -23%), bei Std.-Temp. und kälterer Sulfurisierung, jeweils mit 50% H<sub>2</sub>S durchgeführt.

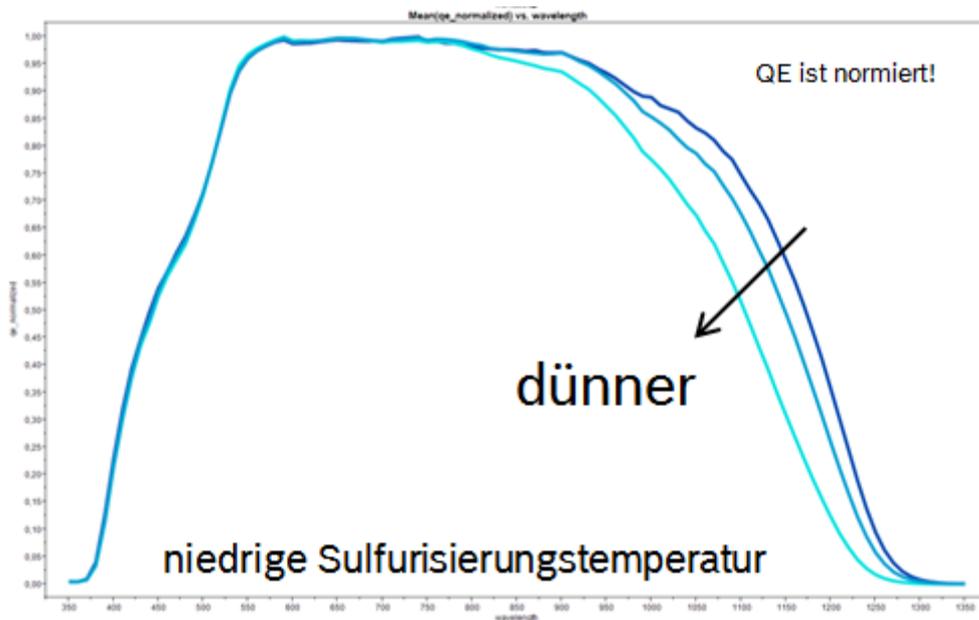


**Abbildung 6.1.27:** Wirkungsgrad, Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom von Zellen aus der Versuchsserie mit reduzierter CIG-Schichtdicke

Die Ergebnisse für die Versuchsserie bei normaler Sulfurisierungstemperatur zeigen, dass die Schichtdicke keinen großen Einfluss auf el. Werte hat, leider fehlen jedoch die Werte für die geringste Schichtdicke, da das Substrat bei der Prozessierung zerstört wurde. Bei niedrigerer Sulfurisierungstemperatur sieht man größere Einflüsse auf die elektrischen Parameter: Die Spannung steigt mit sinkender Schichtdicke an - Ursache ist der höhere Ga-Gehalt im vorderen Bereich des Absorbers (s. Abb. 6.1.28b). Der Strom nimmt wie zu erwarten ab, da sich die Quanteneffizienz im Infrarotbereich in Abhängigkeit der Schichtdicke ändert (s. Abbildung 6.1.29). Dabei ist der Wirkungsgrad bei beiden Sulfurisierungstemperaturen bei 88% der Standard-Precursor-Schichtdicke vergleichbar, fällt jedoch bei einer weiteren Reduzierung auf 77% der Schichtdicke deutlich niedriger aus.



**Abbildung 6.1.28:** GDOES-Daten zeigen  $Ga/(Ga+In)$ -Verhältnis über die Probertiefe für Hochtemperaturprozesse mit unterschiedlichen Precursorschichtdicken, a) bei normaler Sulfurisierungstemperatur, b) bei niedrigerer Sulfurisierungstemperatur.



**Abbildung 6.1.29:** Quanteneffizienz in Abhängigkeit der CIG-Schichtdicke bei niedriger Sulfurisierungstemperatur

### CIG-Mehrfachschichten

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung des Ga-Profiles könnte die Zusammensetzung des Precursors sein, der sich aus einzelnen CuGa und In Schichten zusammensetzt. Die Abzahl

der Einzelschichten könnte einen Einfluss auf die Ga- und In-Verteilung haben. Allerdings ist die Durchmischung der Metalle schon bei Raumtemperatur möglich, so dass nicht mit einem allzu deutlichen Einfluss dieses Parameters auf die Ga-Homogenisierung gerechnet wird.

In Zusammenarbeit mit der Uni Jena wurden bei uns zehn Proben mit Rückkontakt- und CIG-Variationen weiterprozessiert. Alle Proben wurden von der Uni Jena auf Soda-Lime-Glas mit einem Molybdän-Rückkontakt mit zwei verschiedenen Dicken (400nm und 600nm) prozessiert, wobei auch der Druck in der Sputterkammer variiert wurde (0,002 mbar und 0,005 mbar). Acht der zehn Proben haben auch einen CIG-Precursor erhalten, vier mit jeweils 20 In/CuGa-Schichten und vier mit 30 Schichten. Die übrigen zwei Proben haben den Standard-CISTech-Precursor bekommen, der nur 3 In/CuGa-Schichten aufweist. Alle Proben hatten das Format 10cm x 10cm und wurden in den Sputtern und im Ofen mit Hilfe von Adaptern prozessiert.

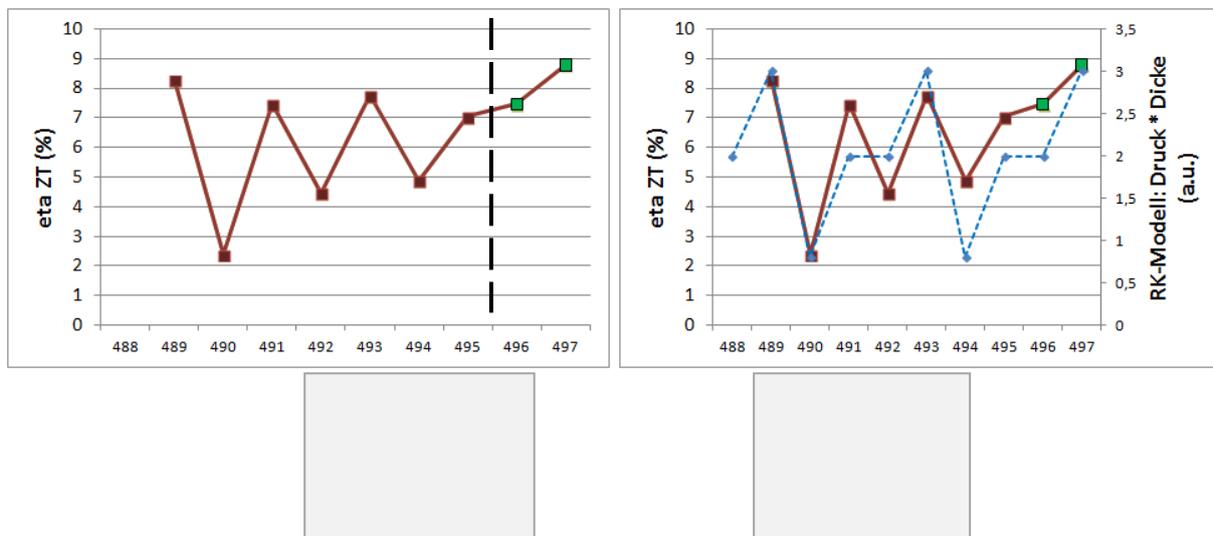


Abbildung 6.1.30: Vergleich der elektrischen Moduldaten von Rückkontakt- und Precursor-Proben der Uni Jena.

Die Wirkungsgrade der einzelnen Proben scheinen stark zu schwanken. Wenn die Ergebnisse jedoch mit den eingestellten Parametern verglichen werden, gibt es einen recht eindeutigen Zusammenhang mit den Parametern des Rückkontakts. Der Wirkungsgrad korreliert gut mit dem Druck im Mo-Sputter und der Dicke des Rückkontakts. Ein hoher Druck und ein dicker Rückkontakt sind für den Wirkungsgrad förderlich. In der rechten Grafik ist ein sehr einfaches „Modell“ gezeigt, welches das Produkt aus Druck und Schichtdicke (blau gestrichelt) dem Wirkungsgradverlauf (weinrot) gegenüberstellt. Schon diese einfache Herangehensweise zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Wirkungsgraden. Die Variation der CIG-Schicht, ja selbst die vergleichsweise großen Unterschiede zwischen den Precursoren aus Jena und von der CISTech scheinen keinen großen Einfluss auf den Wirkungsgrad zu haben. Damit scheint im untersuchten Diffusionsprozess die Anzahl der In/CuGa-Schichten im Absorber keinen großen Einfluss auf den Wirkungsgrad zu haben. Die Wirkungsgradunterschiede in Bezug auf die Rückkontaktparameter können evtl. über die Natrium-Menge erklärt werden, die den Absorber zur Verfügung steht. Ein höherer Sputterdruck sorgt für eine bessere Diffusionsbarriere und auch eine dickere Mo-Schicht trägt dazu bei, dass weniger Na in den Absorber gelangt. Zwar ist bekannt, dass Na sich im Allgemeinen positiv auf die elektrischen Kenndaten des Absorbers auswirkt, aber ein

Überangebot an Na unbedingt zu vermeiden ist, da dieses sich negativ auf das Absorberwachstum auswirken kann.

Insgesamt ist das Wirkungsgradniveau bei dieser Versuchsreihe recht niedrig, was damit zusammenhängen kann, dass die Proben über mehrere Wochen in Stickstoff-Atmosphäre gelagert wurden und zuvor aus Jena nach Brandenburg transportiert werden mussten. Außerdem sind die Strömungsverhältnisse von Adapter-Proben im Ofen anders, so dass für kleine Proben auch in der Vergangenheit schon geringere Wirkungsgrade beobachtet wurden. Trotzdem zeigt die recht klare Abhängigkeit von den Parametern, dass der Versuch aussagekräftige Ergebnisse geliefert

Die Möglichkeiten bei der CISTech selbst Multilagen-CIG herzustellen sind durch unseren Sputter stark begrenzt. Es ist nicht möglich die Substrate nach dem Sputtern unseres normalen Schichtstapels innerhalb des Sputters zurückzufahren. Mehr Schichten können nur hergestellt werden, indem die Substrate nach der ersten CIG-Beschichtung an Luft auszuschleusen und anschließend erneut einzuschleusen. Nur auf diese Weise konnten bei uns Versuche mit einer doppelten Anzahl an CIG-Lagen (bei gleicher Gesamtschichtdicke) hergestellt werden.

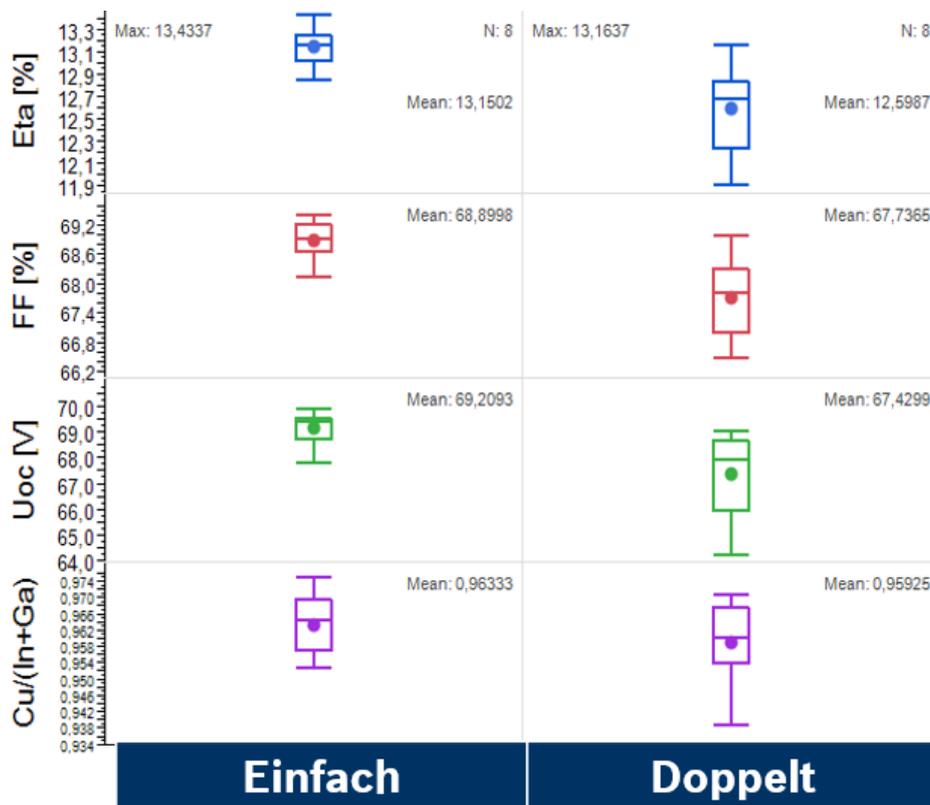


Abbildung 6.1.31: Vergleich der elektrischen Parameter von Modulen mit unserem Std.-CIG-Schichtstapel und Modulen mit doppeltem Umlauf im CIG-Sputter und damit der doppelten Anzahl an Einzellagen.

Leider zeigen die Module mit doppeltem Umlauf keine Verbesserung – sondern schlechtere elektrische Parameter. Insbesondere die Leerlaufspannung und der Füllfaktor sind reduziert. Außerdem zeigt sich eine deutlich höhere Streuung der elektrischen Parameter bei den Modulen, die zweimal durch den CIG-Sputter gefahren sind. Der Kurzschlussstrom und

Serienwiderstand sind bei beiden Gruppen vergleichbar (hier nicht gezeigt). Das CIG-Verhältnis ändert sich durch die doppelte Schichtfolge auch nur wenig.

Die Ergebnisse der Versuche mit Proben der Uni Jena und eigenen Proben weisen nicht darauf hin, dass es möglich ist, das Ga-Profil durch eine größere Anzahl an In/Ga Einzellagen zu beeinflussen. Es ist bekannt, dass schon bei Raumtemperatur durch die auftretende Vermischung nicht mehr von In/Ga-Einzellagen gesprochen werden kann. Die Separation von Indium und Gallium im Diffusionsprozess ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass während der Diffusionsprozesses zuerst Se in der Atmosphäre angeboten wird. Da Selen bevorzugt mit Indium reagiert, wird diese Reaktion bevorzugt. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich Indium und Gallium im CIG-Precursor vermischen, wobei dann Indium und Gallium an der CIG-Oberfläche mit Selen reagieren können. Da diese Reaktion aber bevorzugt zwischen den Reaktionspartnern Indium und Selen stattfindet, wird das Gallium nach hinten gedrängt. Durch die Vermischung und Interdiffusion spielt die Lage der Ausgangsmaterialien zu Prozessbeginn nur eine untergeordnete Rolle.

## **7.2. Präparation von Zellen auf 30cm x 30cm (AP 6.1.2)**

Bei Antragstellung des Projekts konnte vom Projektpartner Schott nicht zugesagt werden, Substrate in der Größe des bei Bosch Solar CISTech verwendeten Standardformats (120cm x 50nm) zu liefern. Auch bei Variationen der Glaszusammensetzung – und damit bei Kleinserien – konnte nur das Format 30cm x 30cm zugesagt werden. Dabei handelt es sich um eine typische Größe für eine Pilotfertigung. Um diese Formate verarbeiten zu können, wurde bereits im Antrag die Anschaffung von entsprechenden Adaptern für die Sputter und den Diffusionsprozess vorgesehen. Im Projektverlauf hat sich jedoch gezeigt, dass es möglich ist, Hochtemperaturgläser auch in unserem Format zu liefern, so dass die Verwendung von Adaptern nicht notwendig ist.

Im Rahmen des Arbeitspakets 6.1.2 wurde der Diffusionsadapter beantragt, gebaut und auch im Prozess getestet. Außerdem wurden 30cm x 30cm Mini-Module hergestellt. An vielen Stellen, wurden jedoch Module im Vollformat hergestellt und für den Erkenntnisgewinn eingesetzt. Die ursprüngliche Beschränkung auf 30cm x 30cm ist aus unserer Sicht nur auf die Verfügbarkeit der Spezialgläser zurückzuführen. Gute Ergebnisse sind in der Regel auf größeren Formaten eher schwieriger zu erzielen. Außerdem liegen die Vollformate deutlich näher an einer Serientauglichkeit und lassen sich in der Fertigung in deutlich größeren Stückzahlen verarbeiten. Daher wurden die Experimente und Analysen in Rücksprache mit dem comCIGS II – Konsortium nicht künstlich auf eine Größe von 30cm x 30cm beschränkt, sondern der Schwerpunkt auf die inhaltlichen Themen gelegt. Dazu zählt in diesem Arbeitspaket die Übertragung von Ideen der Kooperationspartner – insbesondere der zentralen Forschung bei Bosch (CR) und der Universität Jena.

Die Uni Jena und die zentrale Forschung (CR) von Bosch haben weitere Wege aufgezeigt, das Ga-Profil in den Absorbern zu beeinflussen. Eine Übertragung auf die Produktionsprozesse bei Bosch Solar CISTech ist jedoch nicht in allen Fällen möglich.

Bei Bosch CR wurde gezeigt, dass erst Temperaturen deutlich über 600°C zu einer starken Homogenisierung des Ga-Profiles führen. Eine Temperaturserie bis 650°C zeigt weitgehende Ga-Homogenisierung und erhöhte Korngröße; es konnte eine Bandlücke von ca. 1,12eV erreicht werden. Aufgrund der sehr hohen Prozesstemperaturen ist dieses Ergebnis jedoch leider nicht auf die Produktionslinie bei der CISTech übertragbar.

Ein anderer möglicher Weg wurde auf dem Projekttreffen am 10./11. April 2014 von der Uni Jena vorgestellt, bei dem eine zweistufige Selenisierung zu einem ausgeglichenen Ga-Profil geführt hat. Anfang Juli hat dazu ein Treffen der Projektpartner Uni Jena, Bosch CR und Bosch CISTech stattgefunden, bei dem vereinbart wurde, das Ergebnis noch einmal zu verifizieren und die Übertragbarkeit auf den Produktionsprozess zu überprüfen. Bis Projektende konnte die Idee mit einigen Modifizierungen auch bei Bosch CISTech erfolgreich umgesetzt werden. Wie bereits vorgestellt, ist es gelungen, das Ga-Profil durch die Verwendung von zwei Diffusionsstufen deutlich zu beeinflussen und über die Absorbertiefe anzugleichen.

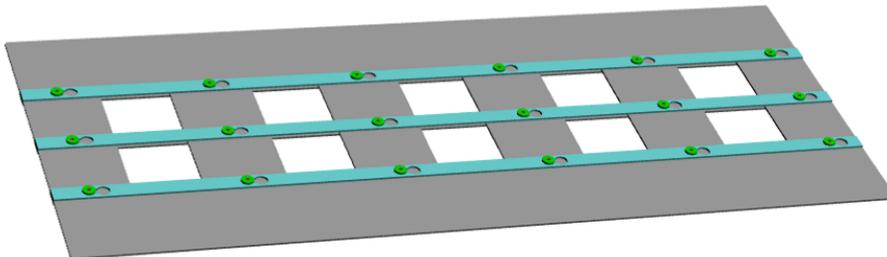
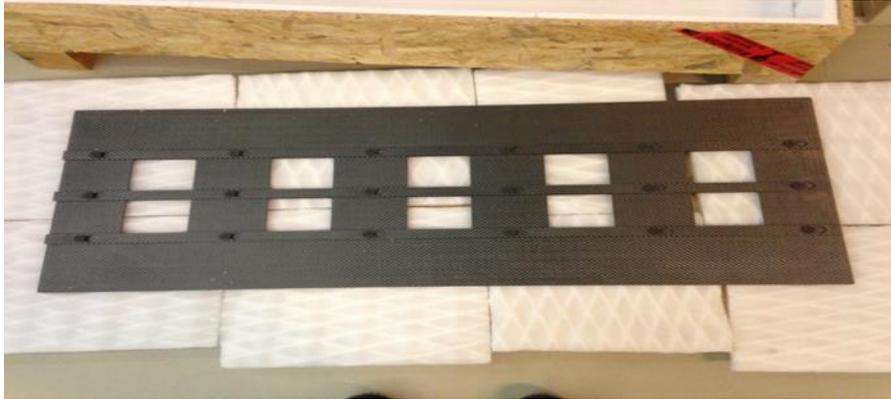
Experimente an der Uni Jena mit einem CIG-Target mit deutlich höherem Ga-Gehalt (70% Cu, 30% Ga) haben zu einer deutlichen Erhöhung des Wirkungsgrads geführt. Es bietet sich die Chance durch eine integrale Erhöhung des Ga-Gehalts auch bei normalen Prozesstemperaturen die Bandlücke zu beeinflussen. Daher wurden bei der CISTech zwei CuGa7030-Targets angeschafft um die Übertragbarkeit zu testen. Leider haben die Targets zwar gut funktioniert, es war jedoch keine Veränderung in den elektrischen Parametern nachweisbar.

### **7.3. Minimodule 30cm x 30cm (AP 6.1.3)**

Das Produktionsequipment am Standort Brandenburg ist auf eine Substratgröße von 1200mm x 500mm ausgelegt. Um Messungen auf den Hochtemperaturgläsern unseres Partners Schott herstellen zu können, die uns im Format 300mm x 300mm zur Verfügung stehen, werden Adapter benötigt. Für die Sputteranlagen und die CdS-Beschichtung sind bereits geeignete Adapter vorhanden. Um auch im Diffusionsofen Substrate mit 300mm Kantenlänge einsetzen zu können, ist die Neukonstruktion und Herstellung von Adaptern nötig. Da die Adapter im Diffusionsofen hohen Prozesstemperaturen bis 600°C ausgesetzt sind und die Prozesse den Einsatz von H<sub>2</sub>Se und H<sub>2</sub>S erfordern, ist die Materialauswahl für die Adapter stark eingeschränkt. Sämtliche Metalle sind nicht als Adaptermaterial einsetzbar, da sie die Anforderungen aufgrund von starker Korrosion nicht erfüllen. Die Adapter sollen möglichst oft für Diffusionsprozesse eingesetzt werden können und werden während des Prozesses ggf. auch mechanischen Belastungen ausgesetzt, so dass Adapter aus Quarzglas ein hohes Risiko darstellen. Daher haben wir uns für CFC als Adaptermaterial entschieden, da es hohe Prozesstemperaturen auch in Se- und S-haltiger Atmosphäre übersteht und auch die erforderliche mechanische Belastbarkeit aufweist.

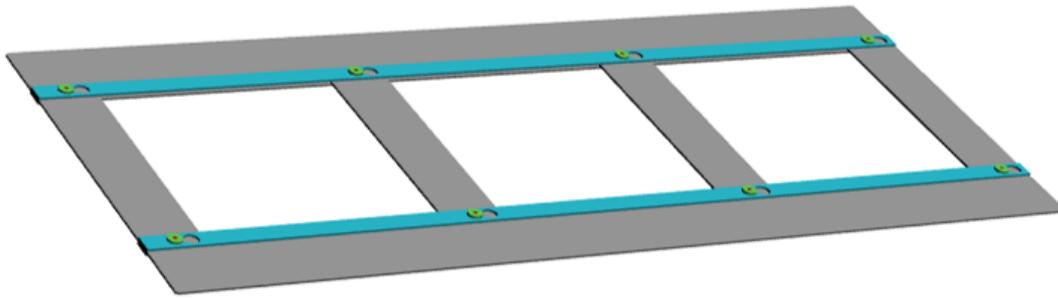
Bei der technischen Ausführung der Adapter sind vor allem zwei kritische Punkte zu beachten. Zum einen basiert der Diffusionsprozess in Brandenburg auf einem Forced-Convection-Ofen, so dass die Adapter so konstruiert sein müssen, dass der Gasfluss die Absorberoberfläche ungehindert passieren kann. Zum anderen ergibt sich daraus auch die Anforderung, dass die Absorberoberfläche bündig mit der Adapteroberfläche abschließen

muss. Die Glaskante sollte möglichst nicht hervorste­hen, da an der Glaskante Verwirbelungen auftreten könnten. Sie sollte auch nicht vertieft sein, da es sonst Abschattungen geben könnte, weil Gas nicht gleichförmig über die Oberfläche strömen kann. Diese Anforderungen werden zusätzlich dadurch erschwert, dass der Adapter für unterschiedliche Glasstärken ausgelegt sein sollte, da die Möglichkeit bestehen soll, sowohl normale Floatgläser einzusetzen, die häufig eine Stärke von 3mm haben, als auch Hochtemperaturgläser, die meistens dünner sind.



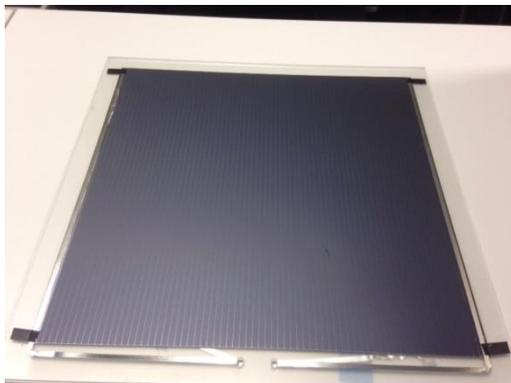
**Abbildung 6.1.32:** Die beiden Abbildungen zeigen die Prozessadapter für Proben im Format 100mm x 100mm. Die obere Grafik zeigt die Zeichnung und die untere den fertiggestellten Adapter.

Es wurden zwei verschiedene Typen von Adaptern konstruiert. Zum einen ein Adapter für die Substratgröße 300mm x 300mm, der bis zu 3 Substrate dieses Formats aufnehmen kann. Zum anderen ein Adapter für 10 Substrate der Größe 100mm x 100mm. Diese Größe eignet sich insbesondere für den Probenaustausch mit den Projektpartnern FSU Jena und der zentralen Forschung der Robert Bosch GmbH. So können z.B. speziell präparierte CIG-Precursor der Projektpartner auch in der Linie des Werks in Brandenburg eingesetzt werden.



**Abbildung 6.1.33:** Zeichnung des Prozessadapters für Proben im Format 300mm x 300mm.

Auch nach dem Diffusionsprozess können die 30cm x 30cm Proben nicht in allen Produktionsprozessen bearbeitet werden. Für die Sputteranlagen stehen Adapter zur Verfügung, zur Strukturierung müssen jedoch spezielle Laboranlagen verwendet werden. Diese wurden nun zur Herstellung von Mini-Modulen vorbereitet. Damit sind nun alle Produktionsprozesse nach der Diffusion auf das 30cm x 30cm Format eingerichtet, so dass Mini-Module hergestellt werden können:

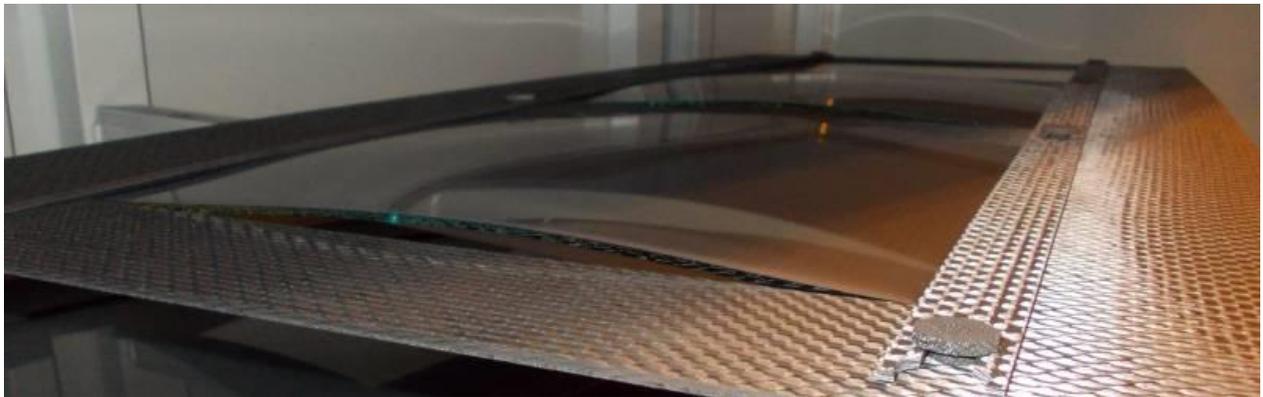


**Abbildung 6.1.34:** Proben im Format 300mm x 300mm mit Strukturierung und Kontaktierung.

In der Definition der Arbeitspakete ist die Fertigung von Minimodulen im Format 30cm x 30cm vorgesehen. Dieses Format wurde gewählt, da Schott Spezialglas-Proben nur auf diesem Format zusagen konnte. Es hat sich aber bereits am Anfang des Projekts ergeben, dass Schott auch Gläser im Format unserer Standardproduktion (120cm x 50cm) zur Verfügung stellen kann. Daher wurden die bisher erzielten Ergebnisse auf den großen Formaten prozessiert. Wir gehen davon aus, dass es im Sinne des Projekts ist, wenn die für 30cm x 30cm geplanten Ziele und Meilensteine auch auf 120cm x 50cm gezeigt werden können, da das größere Format deutlich näher an der Produktion ist, sich einfach

handhaben lässt und z.B. eine homogene Material- oder Wirkungsgradeverteilung schwieriger auf größerer Fläche zu realisieren ist.

Da es jedoch bis zum Projektende geplant ist, weitere Glasvariationen zu testen, die nur auf 30cm x 30cm zur Verfügung gestellt werden können, wurden erste Tests mit dem, im Rahmen des comCIGS II Projekts konstruierten, Adapter für den Diffusionsofen durchgeführt. Es sind Adapter für zwei unterschiedliche Formate vorhanden: 30cm x 30cm und 10cm x 10cm. Die Prozessierung der 10cm x 10cm Proben verlief problemlos und es konnten erste Zellergebnisse auf diesen Substraten erzielt werden. Bei der Prozessierung der 30cm x 30cm Proben im Adapter kam es im Ofen zu einer deutlichen Verbiegung der eingesetzten Floatglas-Substrate (s. Abb. 6.1.35). Die Verbiegung war so stark, dass die Proben nach dem Diffusionsprozess nicht weiterprozessiert werden konnten. Der CdS-Prozess und die Strukturierung nach iZnO können nicht auf stark verbogenen Substraten erfolgen. Eine Wiederholung der Versuche mit Hochtemperatursubstraten ist geplant, da bei diesen aufgrund ihres höheren Strain-Points weniger Verbiegung erwartet wird.



**Abbildung 6.1.35:** *Scheibenverbiegung von 30cm x 30cm Proben im Adapter nach dem Diffusionsprozess*

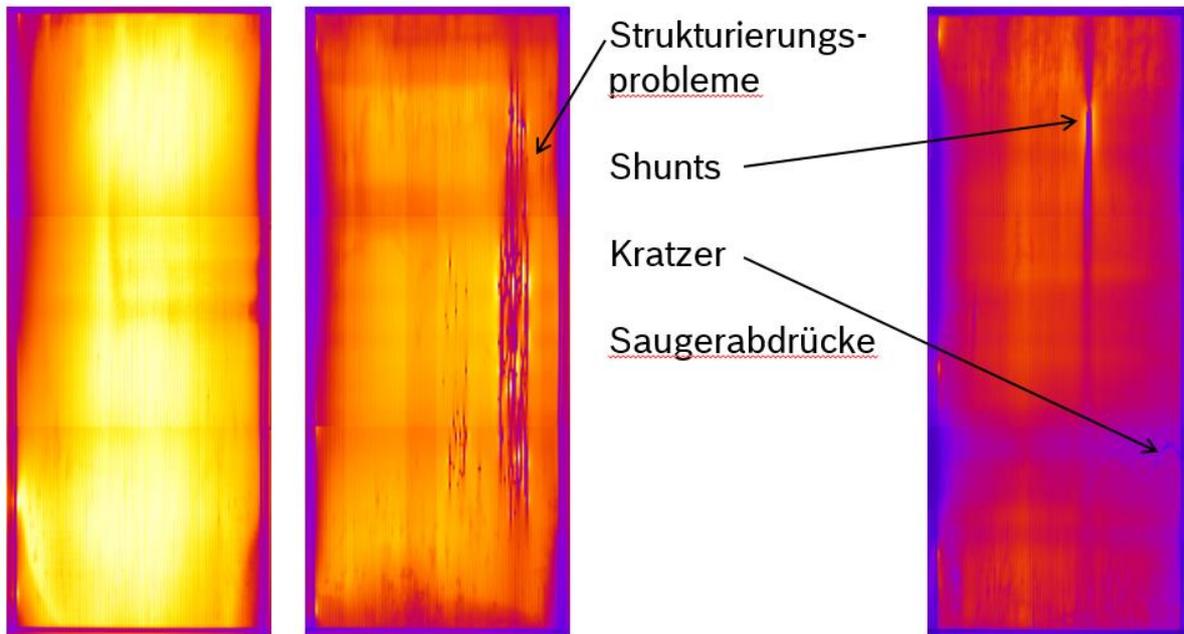
Um die weitere Prozessierbarkeit der Substrate dennoch zu testen wurden Substrate im Format 120cm x 50cm nach dem Diffusionsprozess geschnitten und mittels Adapter weiterprozessiert.

#### **7.4. Analytik (AP 6.2.1/2)**

Um vollständige Module störungsfrei zu charakterisieren stehen bei der Bosch Solar CISTech insbesondere Möglichkeiten zur Elektrolumineszenz und Thermographie zur Verfügung.

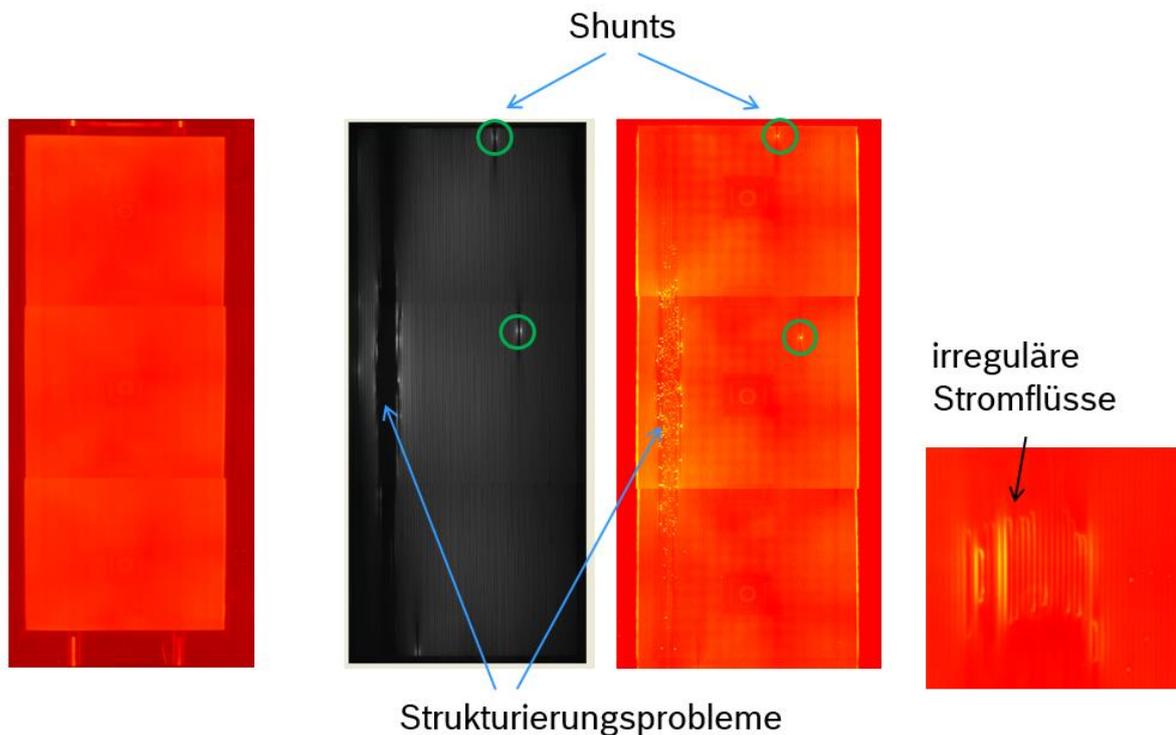
Bei der Elektrolumineszenz-Methode werden die Solarmodule kontaktiert und bestromt. Durch den erzwungenen Stromfluss wird das Prinzip der Solarzelle umgekehrt. Durch den Anschluss an eine externe Stromquelle wird das gesamte Modul von Ladungsträgern

„durchströmt“. Diese können rekombinieren und emittieren dann Photonen, deren Energie in der Regel der Aufspaltung der Bandlücke im CIS-Halbleiter entspricht und im IR-Bereich liegt. Mit einer entsprechenden Kamera ist es möglich das ausgestrahlte Licht aufzufangen und so ein hochauflösendes Bild zu bekommen. Diese Bilder zeigen die Homogenität des Absorbers auf und können viele Arten von Defekten sichtbar machen:



**Abbildung 6.2.1:** Bilder der Elektrolumineszenz-Messung. Diese dient der Inline-Kontrolle um defektfreie Module (links) von Modulen mit unterschiedlichen Defekten wie etwa Shunts oder Strukturierungsproblemen (Mitte und rechts) zu unterscheiden.

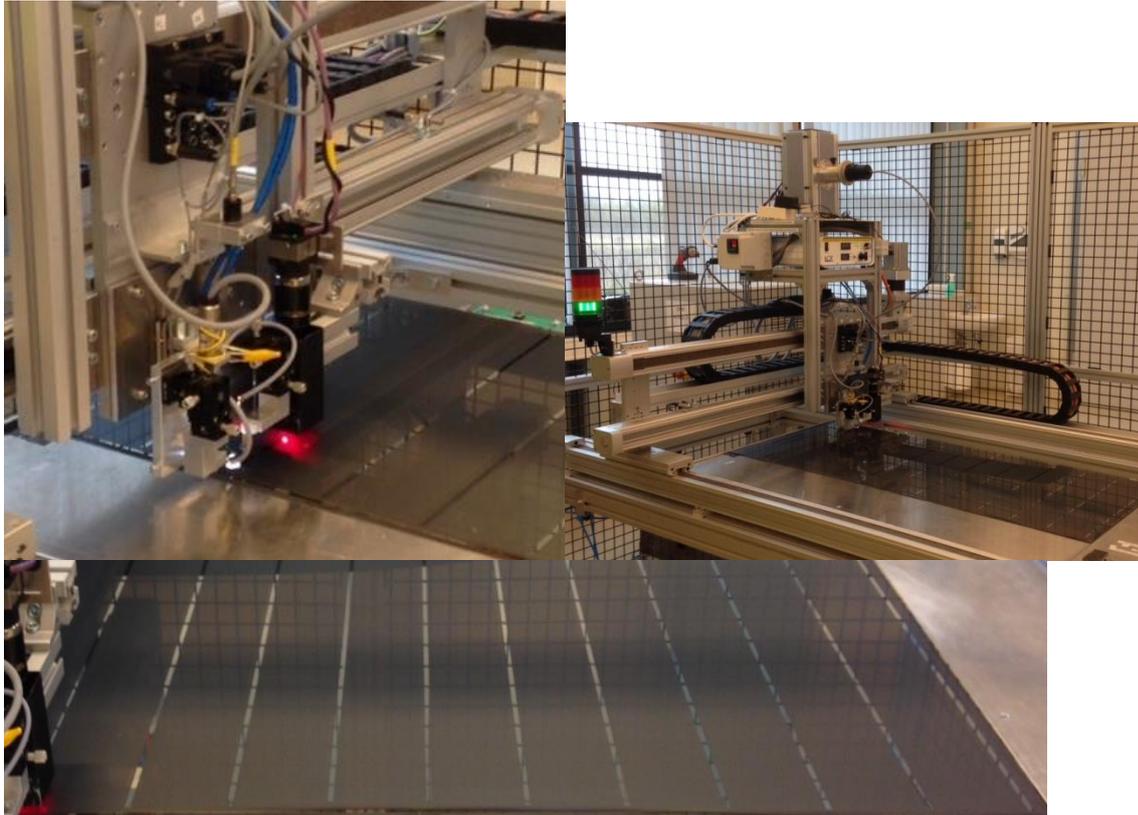
Zur Analyse von Shunts (Kurzschlüssen) ist auch eine weitere Methode geeignet, die in unserer Linie zur Verfügung steht: Die Thermographie-Messung. Dabei wird ausgenutzt, dass bestromte Module an Stellen mit einem Shunt punktuell eine höhere Temperatur aufweisen. Diese wird auf den Bildern der Thermographiekamera als heller Bereich sichtbar, wie die Auswahl an Beispielbildern zeigt:



**Abbildung 6.2.2:** Bilder der Thermographie-Messung. Diese dient der Inline-Kontrolle und hilft dabei Kurzschlüsse in Modulen zu finden.

Sowohl Elektrolumineszenz-, als auch Themographiemessungen können wichtige Hinweise auf Probleme bei der Fertigung geben, die z.B. durch eine fehlerhafte Strukturierung oder Kratzer hervorgerufen werden. Diese Methoden wurden auch eingesetzt, um Module im Rahmen der comCIGS-Experimente zu analysieren und zu bewerten.

Eine weitere Methode, um die Effizienz eines Moduls auf der gesamten Fläche abzuschätzen ist das Zellkennlinienmapping. Diese Methode wurde vor allem angewendet, um die Zusammenhänge zwischen Zell- und Modulwirkungsgraden zu verstehen. Dabei wurde der Einfluss der Verschaltung auf die Modulperformance untersucht. Grundlage sind Module in unserer Standardgröße von 120cm x 50cm. Da es nicht möglich ist die Absorbereigenschaften über eine so große Fläche in allen Aspekten konstant und homogen zu halten, stellt sich die Frage, welche Verluste durch eine Verschaltung von Zellen entsteht, die geringfügig andere elektrische Kenndaten haben.



*Abbildung 6.2.3: Automatisierte Messung von Zellkennlinien (Zellkennlinienmapping)*

Um eine Aussage über die Homogenität der Zellen unserer Module zu bekommen, wurde unser Zellkennlinienmapping-Messplatz verwendet. Durch eine spezielle Strukturierung und automatisierte Zellmessung können jeweils 78 Zellen pro Modul vermessen werden. Die Qualität der Messungen reicht nicht ganz an die manuelle Zellmessung mit aufgedampftem Grid heran, ist jedoch gut genug, um Abweichungen auf dem Substrat zu detektieren. Der Wirkungsgrad sollte nicht mehr als 10% vom manuell gemessenen abweichen. Die größten Abweichungen ergeben sich über das Spektrum der eingesetzten Xenon-Lampe und Abweichungen in der Zellgröße durch die Strukturierung.

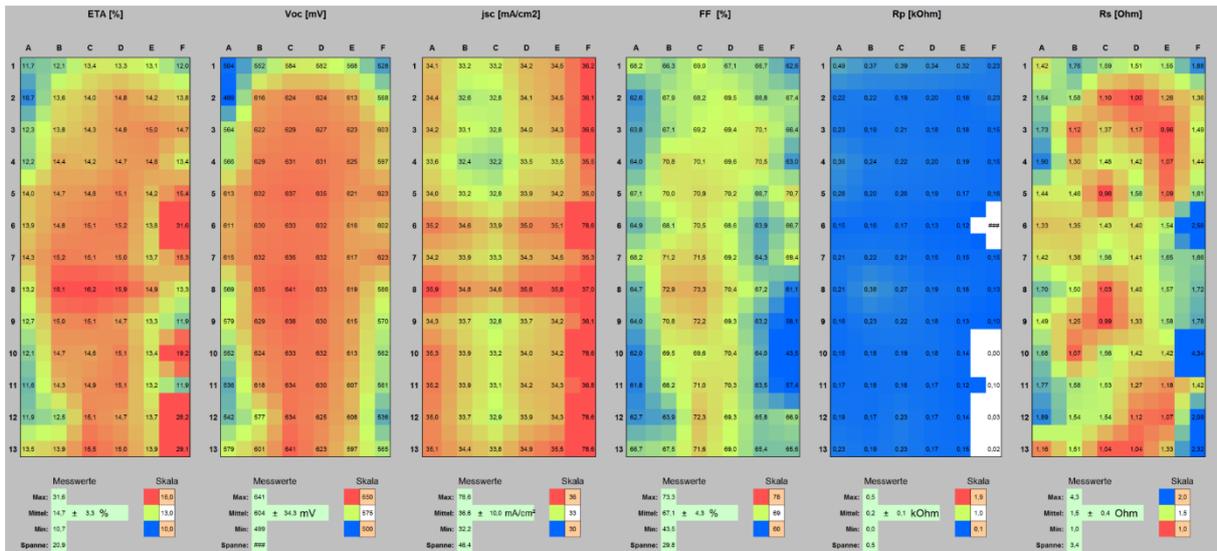


Abbildung 6.2.4: Ergebnisse eines typischen Zellkennlinienmappings: Laterale Verteilung der elektrischen Parameter des untersuchten Substrats

Die Messungen wurden dann über mehrere Module gemittelt um ein Bild von der typischen Abweichung zu bekommen (s. Abb. 6.2.5). Diese Daten sind die Eingangsparameter für eine Simulation, die den Einfluss der Verschaltung untersucht. In der Simulation werden nur Makroskopische Effekte berücksichtigt (Dimensionalität > Zellbreite) und keine mikroskopischen Inhomogenitäten.

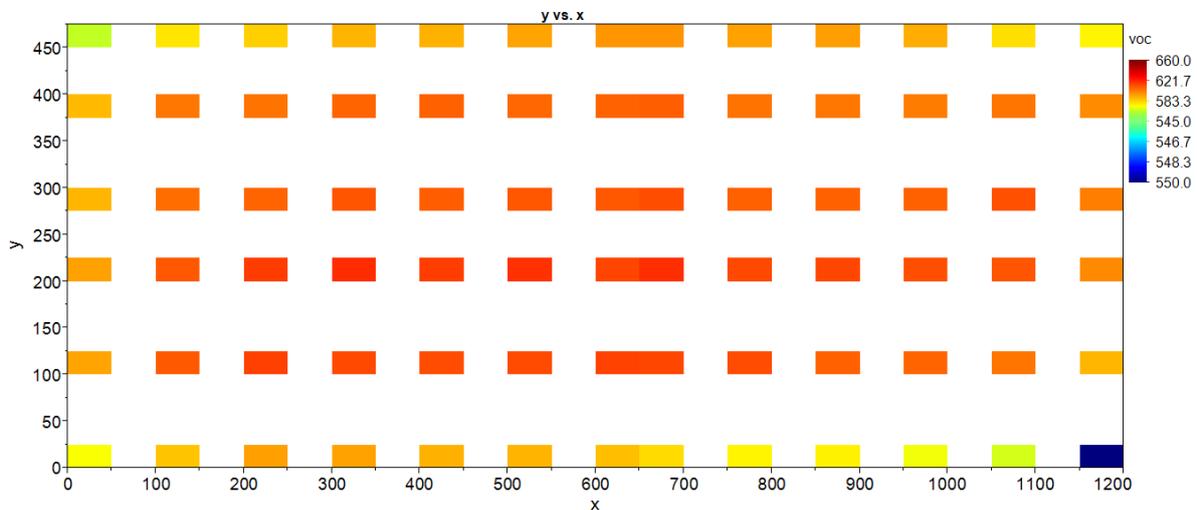


Abbildung 6.2.5: Gemitteltetes Zellkennlinienmapping über mehrere Hochtemperaturmodule zur Bestimmung der typischen Abweichungen in den elektrischen Parameters verteilt über das Modul.

Bei den Ergebnissen der Simulation wird der Gesamtverlust vom Verschaltungsverlust unterschieden. Bei Inhomogenen Modulen gibt es zwei Gründe für den Leistungsverlust. Wenn Inhomogenitäten vorhanden sind, z.B. in der Spannung, dann bedeutet es ja ohnehin schon, dass ein bestimmter Flächenanteil des Moduls eine geringere Performance hat und daher im Wirkungsgrad sinken wird, weil einige Zellen schwächer sind als der Durchschnitt der anderen Zellen. Hinzukommt ggf. noch ein Verschaltungsverlust, der zu einer zusätzliche

Reduktion des Wirkungsgrads führt, da nicht alle Zellen an ihrem optimalen Leistungspunkt arbeiten können.

Am Beispiel der Spannungsinhomogenität ergibt sich, dass  $V_{oc}$  bis zu 50mV niedriger ist im Vergleich zum Mittelwert. Bei einem Flächenanteil von 15 Prozent (y-Richtung) ergibt sich ein Gesamtverlust von 0.65%  $\eta$  absolut, davon beträgt der Verschaltungsverlust: 0.3%  $\eta$  absolut.

Ähnliche Ergebnisse gibt es für  $I_{sc}$  und FF. Die Ergebnisse wurden auf dem Projekttreffen in Dresden ausführlich diskutiert, insgesamt ist bei den typischen Inhomogenitäten mit einem Verlust von ca. 1% absolut zu rechnen. Für den Gesamtverlust ergeben sich aus der Simulation folgende Zusammenhänge:

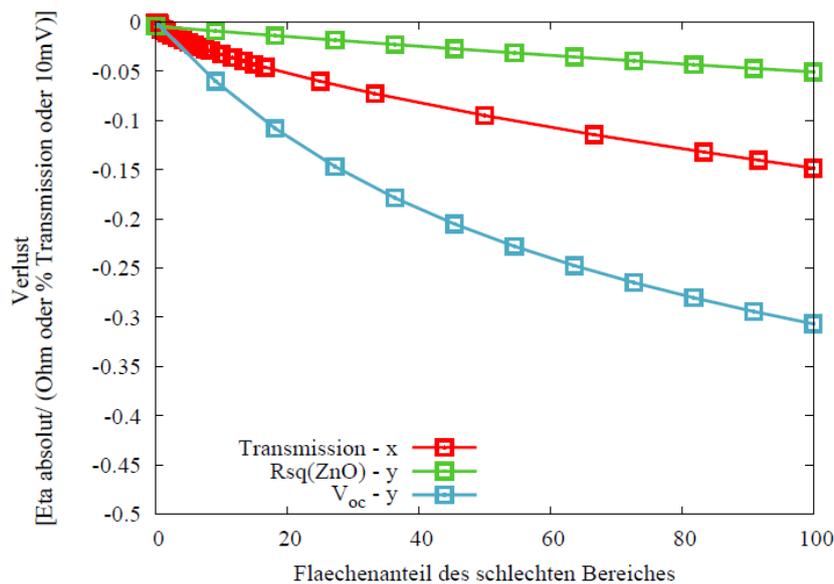


Abbildung 6.2.6: Verlust im Wirkungsgrad (absolut) bei Inhomogenitäten in der ZAO-Transmission (je %), von  $R_{sq}$  (je Ohm) und der Spannung (je 10mV) in Abhängigkeit des betroffenen Flächenanteils inklusive der Verschaltungsverluste

Die Grafik zeigt die Auswirkungen auf den Wirkungsgrad (Gesamtverlust) exemplarisch für drei Szenarien: eine reduzierte Transmission mit Auswirkungen auf den Strom, ein erhöhter Serienwiderstand und einen Spannungsverlust. Dabei wird jeweils das Worst-Case-Szenario betrachtet, da sich je nach Parameter unterschiedliche Einbußen ergeben, je nachdem ob sich der schlechte Zellbereich über die Länge (Y-Richtung, parallel zu Scribes) oder Breite (X-Richtung, senkrecht zu Scribes) des Moduls erstreckt.

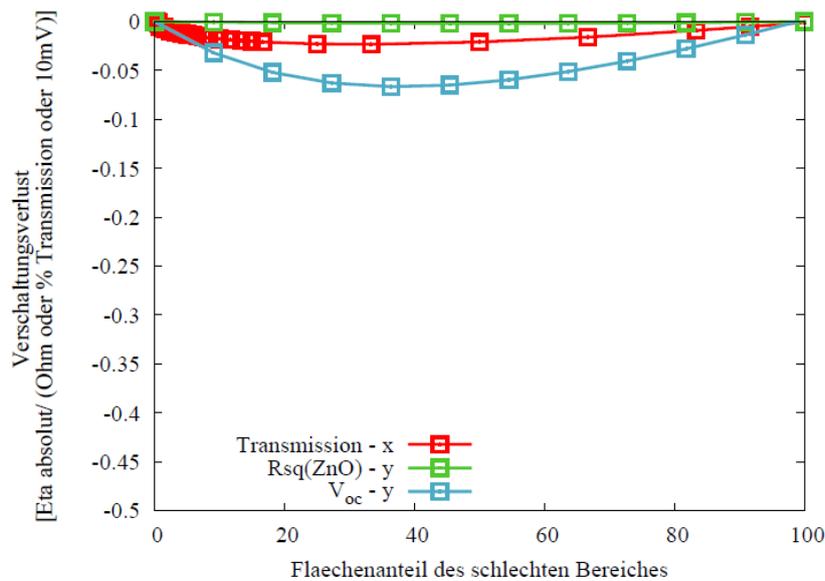


Abbildung 6.2.7: Durch Verschaltungsverluste verursachte Reduktion des Wirkungsgrads (absolut) bei Inhomogenitäten in der ZAO-Transmission (je %), von  $R_{sq}$  (je Ohm) und der Spannung (je 10mV) in Abhängigkeit des betroffenen Flächenanteils.

Die blaue Kurve zeigt also für jeden Flächenanteil, wie stark der Wirkungsgrad einbricht, wenn die Spannung in den schlechten Bereichen um je 10mV niedriger ist. Bei 45% Flächenanteil würde der Wirkungsgrad absolut um 0,2% sinken. Bei 100% Flächenanteil läge der Verlust bei 0,3%. Dabei ist das Modul bei 0% und bei 100% Flächenanteil homogen, bei 100% haben jedoch alle Zellen eine um 10mV schlechtere Spannung, die sich direkt auf den Wirkungsgrad auswirkt.

Ohne zusätzlichen Verschaltungsverlust würde man eine Gerade erwarten, da der Wirkungsgradverlust dann linear vom Anteil der schlechten Fläche abhinge. Durch die Verschaltungsverluste ist der Gesamtverlust jedoch immer höher und in der unten stehenden Grafik abgebildet. Der Verschaltungsverlust ist bei 0% und 100% Flächenanteil 0, da wie oben erwähnt das Modul in beiden Fällen homogen ist – wenn auch auf einem anderen Niveau.

Auch Inhomogenitäten in der ZAO-Transmission sorgen über den entsprechenden Stromverlust für eine geringere Gesamtperformance des Moduls. Für jedes Prozent geringerer Transmission auf 50% der Modulfläche sinkt der Wirkungsgrad um ca. 0,1% absolut. Dabei fällt der Verschaltungsverlust geringer aus, als bei der Spannung, wie in der oberen Grafik zu sehen.

Inhomogenitäten im Serienwiderstand der ZAO-Schicht führen bei einem um 1 Ohm schlechteren Widerstand auf 50% der Modulfläche nur zu einer Abnahme des Wirkungsgrads von ungefähr 0,025%. Hinzukommt, dass es keine zusätzlichen Verschaltungsverluste gibt.

## Stabilitätsuntersuchungen an Hochtemperaturmodulen auf Hochtemperaturesubstraten

Um die Produktionstauglichkeit von Hochtemperaturmodulen zu beurteilen wurden Stabilitätsuntersuchungen durchgeführt, um die Langzeitstabilität zu beurteilen. Aufgrund der Wasserdichtigkeit der bei uns verwendeten Butylversiegelung führen DampfHeat- und DryHeat-Stabilitätstests zu vergleichbaren Resultaten, daher werden bei uns über 90% aller Modul im DryHeat getestet.

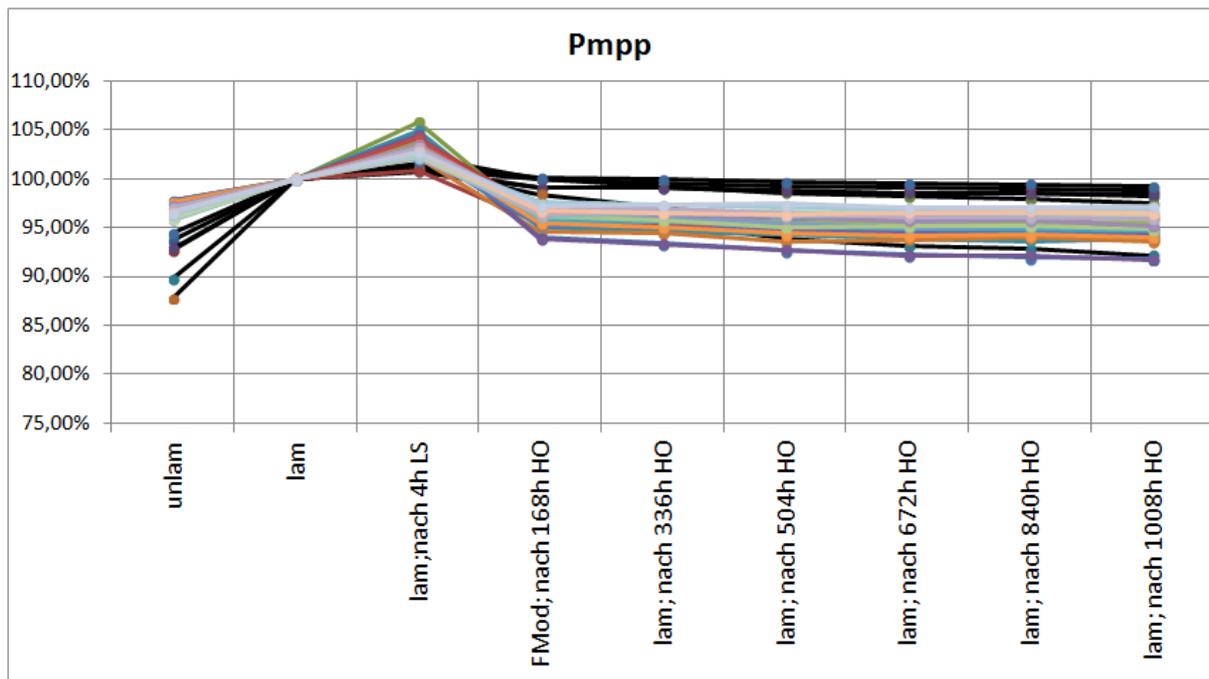


Abbildung 6.2.8: Wirkungsgradverlauf von Hochtemperaturmodulen im DryHeat-Stabilitätstest über 1000h (farbig) im Vergleich zur Referenz (schwarz).

Der Flash im laminierten Zustand ist der Referenzpunkt mit 100%. Durch einen 4h LS steigt der Wirkungsgrad an. Der größte Wirkungsgradabfall ereignet sich dann in der ersten Woche, danach ist der weitere Abfall nur sehr gering ausgeprägt. Typischerweise steigen die Wirkungsgrade bei einem anschließenden LS auch fast wieder auf das Ausgangsniveau an (hier nicht gezeigt). In der Grafik sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den schwarzen Referenzmodulen und den farbigen HT-Modulen erkennbar. Es ist daher davon auszugehen, dass der Hochtemperaturprozess und das verwendete HT-Substratglas keinen negativen Effekt auf die Langzeitstabilität haben.

## **8. Der Projektpartner Manz CIGS Technology GmbH**

### **8.1. Steigerung der Prozesstemperatur zur Optimierung der Absorberqualität (AP 8.1)**

#### **8.1.1. Substratgläser**

Im Rahmen dieses Arbeitspakets werden neue Substratglasmischungen mit höheren Erweichungstemperaturen erprobt. Höhere Erweichungstemperaturen sind notwendig, um die Substrattemperatur bei der CIGS-Abscheidung gegenüber dem Standardprozess zu steigern. Höhere Wachstumstemperaturen tragen in mehrererlei Hinsicht dazu bei, dass eine CIGS-Produktion wirtschaftlicher arbeiten kann. Bei höheren Temperaturen laufen Diffusions- und Nahordnungsprozesse in der wachsenden Schicht schneller ab, sodass sie in kürzeren Zeiten abgeschlossen sind. Nach früheren Erfahrungen der Projektpartner aus dem comCIGS-Vorgängerprojekt lassen sich aufgrund der besseren Kristallqualität so deutlich höhere Wirkungsgrade erzielen. Damit dieses Potential in einer Massenfertigung genutzt werden kann, sind Glassorten erforderlich, bei denen trotz höherer Prozess-Temperaturen nur unwesentliche Verformungen und Substratwölbungen auftreten. Dadurch werden im Vergleich zum Status Quo bei gleichem Materialeinsatz und bei gleichem Investitionsaufwand für die CIGS-Coater Solar-Module mit einer größeren Nennleistung hergestellt. Im gleichen Verhältnis steigt die Produktivität der gesamten Fertigung.

Trotz der Vorteile ist über die Kinetik des CIGS-Wachstums bei Temperaturen oberhalb gewisser Grenzen wenig bekannt. Daher kommt der Charakterisierung der gewachsenen Schichten durch die universitären Partner große Bedeutung zu. Ihre Ergebnisse lieferten neue Einblicke in die Wachstumodynamik und stellten einen wichtigen Beitrag zur Optimierung der industriellen Produktions-Prozesse dar.

#### **Eigenschaften Substratgläser**

Im Rahmen einer Break-Out-Session mit den Partnern Schott, Bosch Schillerhöhe, Bosch Brandenburg, HZB und Jena wurde abgesprochen, welche Glassorten für eine Erprobung in Betracht gezogen werden sollen. Zentrale Eigenschaften sind die Biegezugfestigkeit der Gläser, ihre Alterungsbeständigkeit und eine hohe Kompatibilität mit den Beschichtungsprozessen.

Der Na-Gehalt der Test-Gläser sollte variiert werden, damit das Na-Diffusionsverhalten untersucht werden kann. Der Ausdehnungskoeffizient entsprechender Gläser muss angepasst sein, damit keine Haftungsprobleme auftreten.

#### **8.1.2. Probenaustausch und Harmonisierung der Prozesse**

Um die Kooperation mit dem Partner Helmholtzzentrum Berlin möglichst effektiv und eng zu gestalten, haben Mitarbeiter von Manz die Labore in Adlershof und Wannsee besucht. Dabei wurden Details der Kooperation abgestimmt, um den Probenaustausch zu optimieren. Auf

dieser Basis wurde eine umfangreiche Versuchsserie aufgesetzt und gemeinsam von den Partnern präpariert. Abbildung 3 zeigt Ablauf und Struktur der Zusammenarbeit im Versuch.

Im Hause Manz wurden im Abstand mehrerer Wochen zwei Serien Zellen hergestellt. Zuerst die Serien A und B, später die Serien 4 und 5. Manz hat die Schichten Molybdän und CIGS auf sämtlichen Proben des Versuchs abgeschieden. Durch die zeitversetzte Wiederholung wurde die Reproduzierbarkeit und Aussagekraft des Ansatzes geprüft.

Die Pufferschicht CdS wurde bei den Serien A und 5 bei Manz hergestellt. Bei den restlichen Proben (Serien B und 4) wurde die Pufferschicht teilweise im Labor des Helmholtzzentrums Berlin und teilweise im Labor der Universität Jena hergestellt.

Die Fensterschichten i-ZnO, n-ZnO und Grid wurden bei allen Proben in den Laboren des Helmholtzzentrums Berlin beziehungsweise der Universität Jena abgeschieden.

Anschließend wurden die Zellen am Helmholtzzentrum Berlin und an der Uni Jena charakterisiert und Kennlinien gemessen. Alle gezeigten Daten sind Messwerte ohne Anti-Reflex-Beschichtung.

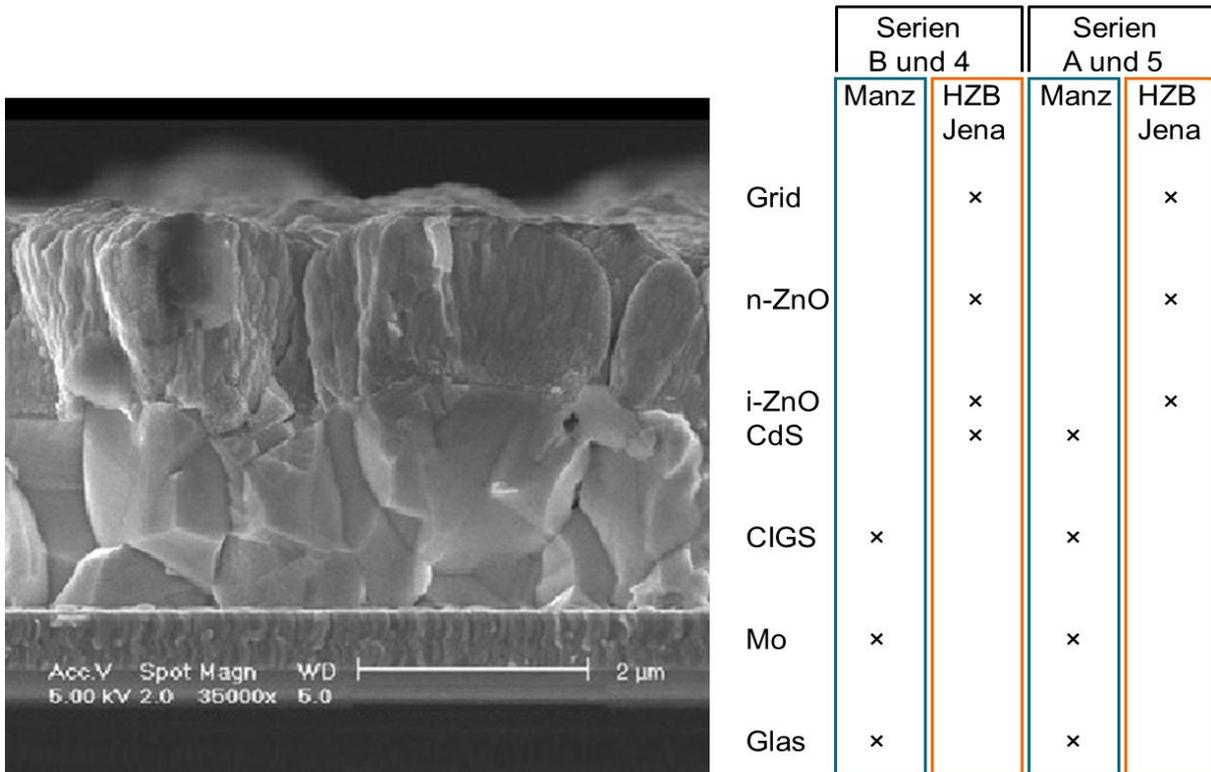


Abbildung 3: Aufbau Schichtstapel CIGS-Solarzelle und Zusammenarbeit im Arbeitspaket

### Lager- und Transportdauer bis zur CdS-Abscheidung

Die Variation der Pufferschicht ist ein kritischer Parameter, weil die CIGS-Oberflächen während des Transports von Manz zu den Laboren am Helmholtzzentrum und in Jena offen sind und der Atmosphäre ausgesetzt sind, die innerhalb der Verpackung herrscht. Um die Alterung der CIGS-Oberfläche durch Feuchtigkeit zu reduzieren, wurden die Proben in Folie

eingeschweißt. Vor dem Verschließen wurden die Folienbeutel mit Inertgas gespült und mit Trockenmittel befüllt. Durch diese Maßnahmen wurde die Wirkung von Luftfeuchtigkeit minimiert, trotzdem hat die Wartezeit gewisse Auswirkungen, wie im Folgenden dargestellt.

Abbildung 4 und Abbildung 5 zeigen die Auswirkungen durch die Alterung der CIGS-Oberfläche. Die jeweils linken Teildiagramme zeigen Zellen, die nach der CIGS-Abscheidung schnellstmöglich zu den Partnerlaboren transportiert wurden. Dort wurden sie sofort mit CdS versehen. Dadurch konnten bereits gute Wirkungsgrade erzielt werden.

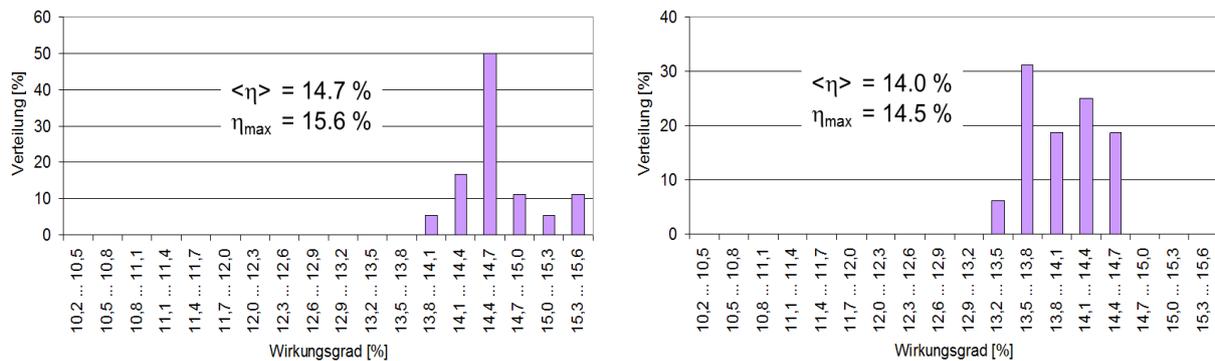


Abbildung 4: Eine 14 Tage längere Lagerdauer (rechts) bis zur CdS-Abscheidung reduziert den Wirkungsgrad um ca. 1 abs.%. Beide Serien mit Glas/Mo/CIGS von Manz, CdS/i-ZnO/n-ZnO/Grid vom HZB.

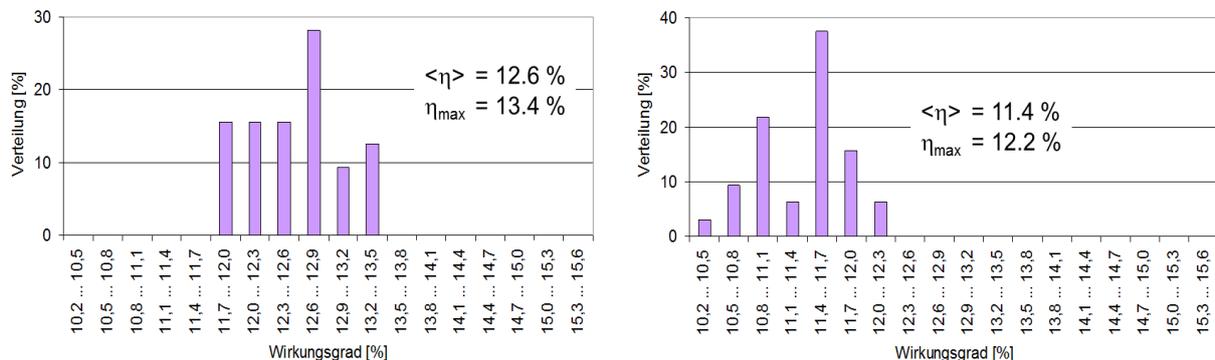


Abbildung 5: Eine 14 Tage längere Lagerdauer (rechts) bis zur CdS-Abscheidung reduziert den Wirkungsgrad um ca. 1 abs.%. Beide Serien mit Glas/Mo/CIGS von Manz, CdS/i-ZnO/n-ZnO/Grid hergestellt an der Universität Jena.

Die rechten Teildiagramme zeigen direkt vergleichbare Probensätze, die bis auf eine zusätzliche 14-tägige Wartezeit zwischen CIGS- und CdS-Abscheidung identisch präpariert wurden. Ihre Wirkungsgrade sind ungefähr 1 abs.% schlechter bei 14-tägiger Wartezeit. Diese Aussage gilt sowohl für eine Prozessierung am HZB (Abbildung 4), als auch bei Prozessierung in Jena (Abbildung 5). Die Mittelwerte  $\langle \eta \rangle$  und die Spitzenwerte  $\eta_{\max}$  sind ungefähr in gleichem Maße von der Wirkungsgradverschlechterung betroffen.

## Kompatibilität Fensterprozesse

Wenn die Pufferschichtabscheidung direkt nach der CIGS-Abscheidung noch im Hause Manz erfolgt, ist die CIGS-Oberfläche am besten konserviert. Die CdS-Schicht schützt den Absorber vor Umwelteinflüssen und ein Transport von Schwäbisch Hall nach Berlin oder Jena führt zu keiner erkennbaren Degradation.

Abbildung 6 zeigt die Auswirkungen einer 14-tägigen Lagerung. Die Proben im linken Teildiagramm wurden sofort nach dem Anlieferung in Jena mit i-ZnO und allen weiteren Schichten versehen. Die Proben im rechten Teildiagramm wurden analog prozessiert, jedoch erst nach einer zusätzlichen 14-tägigen Lagerung. Beide Probensätze liefern sehr ähnliche Ergebnisse. Das belegt, dass die CdS-Schicht eine gute Passivierung der CIGS-Oberfläche darstellt.

Abbildung 7 stellt die Fensterprozesse in Jena und Berlin einander gegenüber. Die Labore Jena (links) und Berlin (rechts) generieren sehr ähnliche Messdaten, wenn die Proben bis einschließlich CdS im Hause Manz hergestellt wurden. Das Ergebnis ist insofern sehr schön, als es den hoch entwickelten und gut vergleichbaren Stand der Fenster-Prozesstechnik in den Laboren beider universitärer Partner dokumentiert.

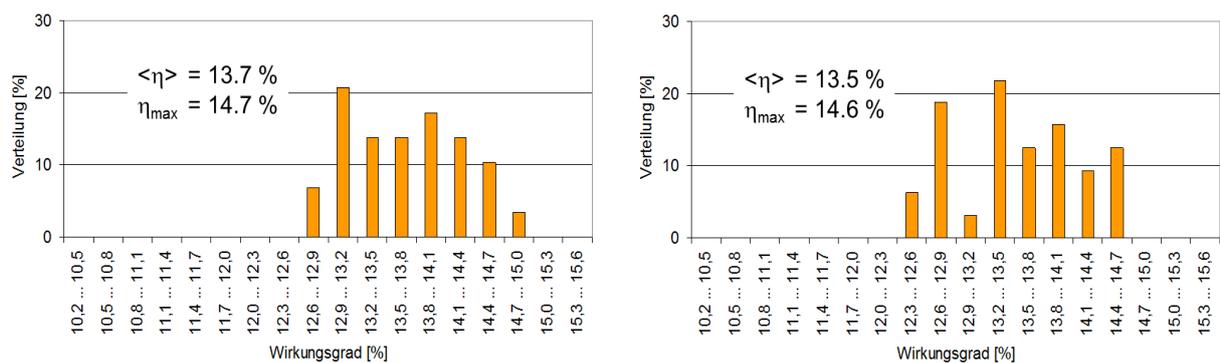


Abbildung 6: Eine 14 Tage längere Lagerdauer (rechts) bis zur i-ZnO-Abscheidung hat keinen negativen Einfluss auf den Wirkungsgrad. Durch Abscheidung der CdS-Schicht im Hause Manz auf die frischen Absorberoberflächen wurde eine gute Konservierung erzielt.

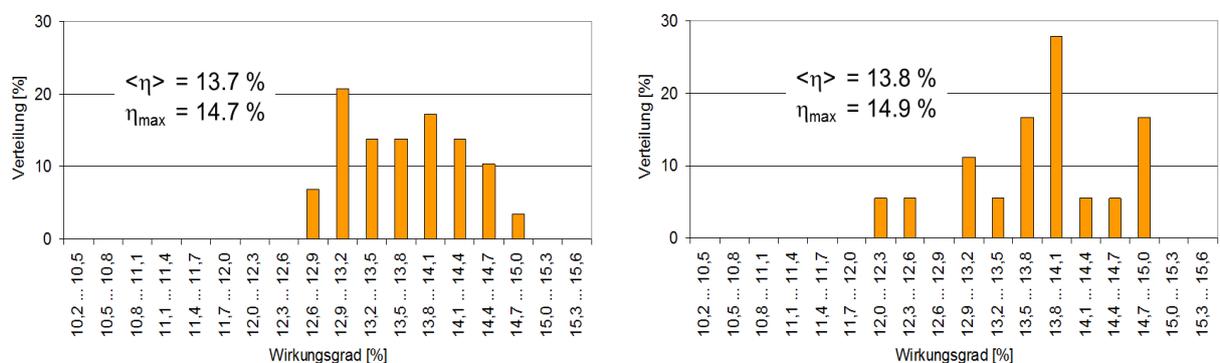


Abbildung 7: Die Fensterprozesse in Jena (links) und am HZB (rechts) sind sehr vergleichbar. Sie liefern nahezu identische Ergebnisse, wenn die Proben bis einschließlich CdS-Schicht bei Manz hergestellt wurden.

## Ergebnisse

Obwohl die CIGS-Oberfläche der industriell koverdampften Schichten unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff schnell altert, konnten mit den Proben der Serie 4 die höchsten Wirkungsgrade mit 15.6 % (ohne Antireflexbeschichtung) erzielt werden. Unter den speziellen Bedingungen dieses Probenaustauschs in Kombination mit den Folgeprozessen am HZB scheint die Oxidation der CIGS-Oberfläche bis zu einem gewissen Grad unschädlich zu sein.

### 8.1.3. Steigerung der Prozesstemperatur

#### Experimentelles

Im Rahmen der Kooperation hat Manz Proben präpariert und zur weiteren Prozessierung beziehungsweise Analyse an die Partner verschickt. Dort wurden sie charakterisiert beziehungsweise zu Solarzellen weiterprozessiert.

Während des CIGS-Beschichtungslaufs im Hause Manz wurde die Substratheizung mehrfach neu eingeregelt, um CIGS-Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen herzustellen. Entsprechend Abbildung 8 ist in der Abscheideanlage bei Manz ein Thermoelement fix im Bereich der CIGS-Schichtabscheidung installiert. Für jedes Substrat wurde die Temperatur festgehalten, die das Thermoelement während der Vorbeifahrt des betreffenden Substrats anzeigt. Diese Momentanwerte sind in Abbildung 9 über der laufenden Substratnummer (Carrier-Nummer) aufgetragen.

Logischerweise entsprechen die Messwerte nicht der tatsächlichen Substrattemperatur. Sie sind mit ihr aber positiv korreliert.

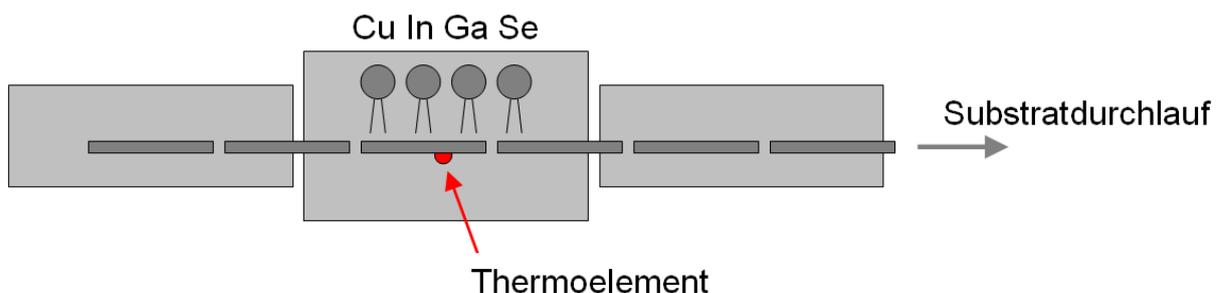


Abbildung 8: CIGS-Durchlaufanlage mit Referenzthermoelement im Abscheidebereich

Wenn man die Heizleistung der Substratheizungen variiert, ändern sich ungewollt auch andere Prozessparameter. Dieser Effekt ist signifikant und muss bei der Prozessführung unbedingt korrigiert werden.

Bei dem beschriebenen Versuch sollte ausschließlich die Substrattemperatur variiert werden. Änderungen in Zusammensetzung und Schichtdicke waren zu vermeiden. Um dies zu realisieren, wurden entsprechende Maßnahmen ergriffen.

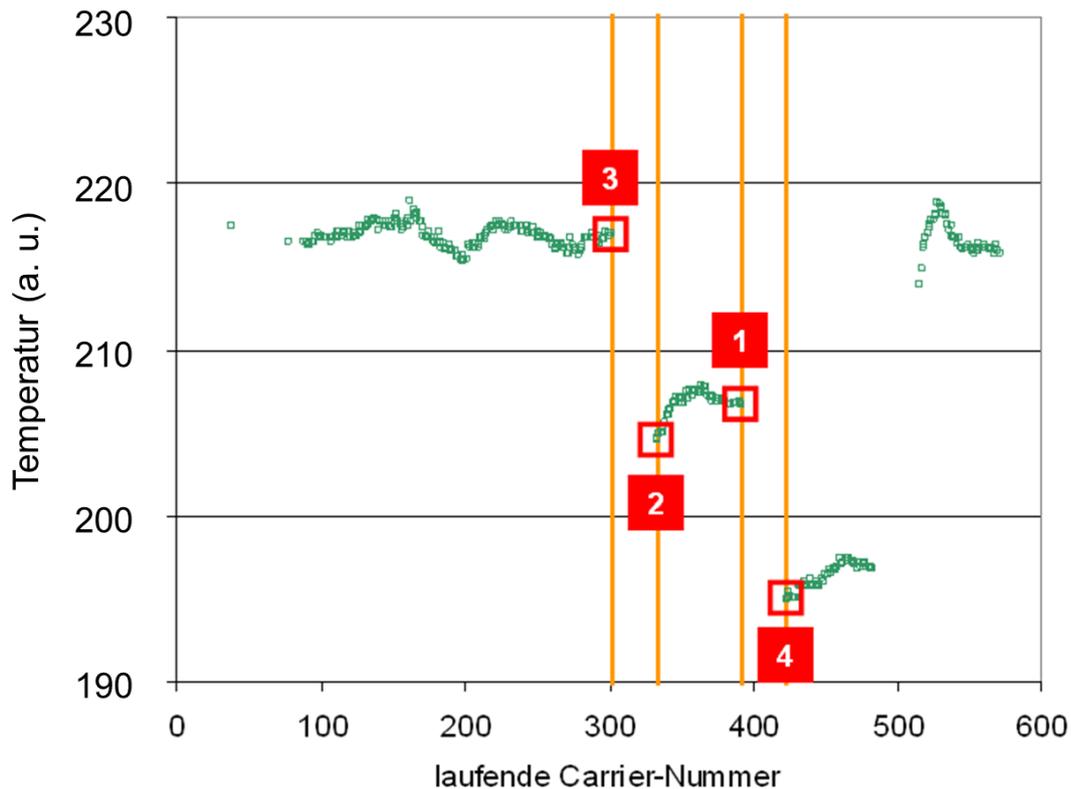


Abbildung 9: Substrattemperatur (willkürliche Einheiten) gemessen mit dem Referenzthermoelement im Abscheidebereich. Probennummer in weißer Schrift auf rotem Grund.

Tabelle 6 zeigt die im Versuch erzielten Ergebnisse. Trotz der Temperaturänderungen konnten die Schichtparameter in einem engen Bereich konstant gehalten werden. Der Kupfergehalt variiert lediglich um +/- 2,5 rel.% über die vier Proben. Der Galliumgehalt Ga/(Ga + In), abgekürzt mit GGI, variiert um +/- 1,1 rel.%. Die Schichtdicke variiert um +/- 2,8 rel.%.

Bei den oben genannten Proben 1 bis 4 handelt es sich um Substrate im Format 60 cm x 120 cm. In der Mitte der Fläche – dort wo die örtliche Homogenität am besten ist – wurden mehrere Stücke der Größe 50 mm x 50 mm herauspräpariert. Diese kleineren Proben wurden zur Analyse und zur weiteren Prozessierung an die Partner verschickt.

Proben-Nummer gemäß Abbildung 9	Laufende Carrier-Nummer	Temperatur am Referenzthermoelement (a. u.)
3	303	217,0
2	332	204,7
1	393	206,7
4	422	194,9

Tabelle 6: Daten zu den vier untersuchten CIGS-Schichten

	Kooperation Manz mit HZB Wannsee	Kooperation Manz mit Universität Jena
Leerlaufspannung $V_{OC}$	685 mV	690 mV
Kurzschlussstromdichte $j_{SC}$	31,3 mA/cm <sup>2</sup>	27,9 mA/cm <sup>2</sup>
Füllfaktor FF	72,7 %	76,4 %
Gemessener Wirkungsgrad $\eta$ ohne Antireflex-Beschichtung	15,6 %	14,7 %
Geschätzter Wirkungsgrad $\eta$ mit Antireflex-Beschichtung	16,2 ... 16,7 % *) Meilenstein: „Zelle koverdampft I“	15,3 ... 15,7 % *)
Fläche der Zelle	0,5 cm <sup>2</sup>	0,5 cm <sup>2</sup>
Präpariert bei Manz: Präpariert am HZB:  Präpariert in Jena:	Glas/Mo/CIGS CdS/i-ZnO/n-ZnO/Grid/ Messung	Glas/Mo/CIGS/CdS  i-ZnO/n-ZnO/Grid/ Messung

\*) Eine Antireflex-Beschichtung verbessert Strom  $j_{SC}$  und Wirkungsgrad typischerweise um 4 ... 7 rel.%

Tabelle 7: Top-Zellen aus der Kooperation mit HZB Wannsee und Universität Jena

### Meilenstein „Zelle Koverdampft I“

Laut Tabelle 7 lieferte die beste Zelle aus der Kooperation von Manz mit dem HZB Wannsee eine gemessene Effizienz von 15,6 % bei STC-Bedingungen (AM1.5, 1000 W/m<sup>2</sup>, 25 °C). Sie hatte den Aufbau Glas/Mo/CIGS/CdS/i-ZnO/n-ZnO/Grid, verfügte aber über keine Antireflex-Beschichtung. Um Spitzenwirkungsgrade zu erzielen, wird auf das Grid üblicherweise eine Antireflex-Schicht aufgebracht. Sie verbessert die Einkopplung des Lichts in die Zelle. Im Falle der vorliegenden Zellen stand diese Technik nicht zur Verfügung. Aus früheren Versuchen ist jedoch bekannt, dass solche Antireflex-Beschichtungen die Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$  um relativ 4 bis 7 % erhöhen. Dieser Wertebereich hat sich auch später wieder bestätigt, siehe Abschnitt 8.2.1. Der Gewinn bei den Zellparametern Leerlaufspannung  $V_{OC}$  und Füllfaktor FF hingegen ist vernachlässigbar. Entsprechend verbessert sich der Wirkungsgrad  $\eta$  ebenfalls um relativ 4 bis 7 %. Die Bandbreite des zu erwartenden Wirkungsgrades mit angenommener Antireflex-Beschichtung ist in Tabelle 7 angegeben. Die Werte liegen selbst im ungünstigsten Fall (nur 4 rel.% Verbesserung) klar oberhalb von 16 %.

Im Juli 2013 (Projektmonat 12) konnte gezeigt werden, dass mit dem industriellen Absorberabscheideprozess von Manz Kleinzellwirkungsgrade von deutlich über 16 % möglich sind. Mit diesem Ergebnis wurde der Meilenstein „Zelle Koverdampft I“ erreicht. Im Meilensteinplan war die CIGS-Abscheidung im Technikumsmaßstab auf einer Fläche von 30 cm x 30 cm geplant. Tatsächlich stammt das CIGS-Material aus einer Manz-CIGS-Produktionsanlage im Maßstab 60 cm x 120 cm. Dieses frühe Ergebnis nahm den nächsten Flächen-Skalierungsschritt vorneweg und verdeutlicht so das Potential des Projekts.

In Zusammenarbeit mit dem HZB Wannsee und der Universität Jena wurden außer den oben gezeigten Proben eine Vielzahl weiterer Zellen hergestellt und vermessen. Die Highlights dieser Kooperation sind:

- Der Manz-CIGS-Prozess arbeitet reproduzierbar. Es konnten keine Unterschiede zwischen den Proben aus den Serien A/B und 4/5 gefunden werden.
- Der CdS-Überzug schützt die CIGS-Oberfläche vor Oxidation und Alterung, wenn er sofort nach dem CIGS-Wachstum aufgebracht wird. In diesem Zustand ist ein Transfer der Proben zwischen den Partnern weitgehend unproblematisch und ohne negativen Einfluss auf die Ergebnisse.
- Die i-ZnO-, n-ZnO- und Grid-Prozesse am HZB und an der Universität Jena sind reproduzierbar und untereinander vergleichbar.

### Kooperation mit HZB Wannsee

$V_{oc}$  685 mV

$j_{sc}$  31,3 mA/cm<sup>2</sup>

FF 72,7 %

$\eta$  15,6 % Messung Total Area  
ohne Antireflex-Beschichtung

$\eta$  > 16,2 % Schätzung Total Area  
mit Antireflex-Beschichtung\*)

Fläche 0,5 cm<sup>2</sup>

Manz: Glas/Mo/CIGS

HZB: CdS/i-ZnO/n-ZnO/Grid/Messung

Id: 3397-6-15, Serie 4, Sample 2,  
B7405, C144, D24

Juli 2013, Monat 12:

**Meilenstein Zelle koverdampft I erreicht**

Ziel ist Wirkungsgrad > 16 %  
Referenzzelle auf 30 x 30 cm<sup>2</sup>

Tatsächlich stammt das CIGS-Material aus  
unserer 60 x 120 cm<sup>2</sup>-Koverdampfer-Anlage

\*) Eine Antireflex-Beschichtung verbessert Strom und Wirkungsgrad üblicherweise um 4 ... 7 rel.%.  
Hier wurden ungefähr 3,8 rel.% aufgeschlagen.

#### 8.1.4. Kombinierte Optimierung von Substratglas und Abscheidetemperatur

Die Arbeiten der experimentell forschenden Projektpartner im Bereich der Koverdampfung zeigen ebenso interessante Entwicklungen und Ergebnisse, wie die Arbeiten der Partner, die mit den numerischen Simulationen befasst sind. Aufgrund der komplexen Abhängigkeiten in den Prozessen bei Manz konnten diese Erkenntnisse jedoch noch nicht auf die Fertigung übertragen werden, da sie in entscheidenden Details wie Abscheidezeit und Abscheiderate mit unseren Anforderungen nicht kompatibel waren. Die Anforderungen an eine konkrete Fertigungsanlage, wie sie bei Manz optimiert wird, konnten leider nicht durch die Pilotanlage am HZB abgebildet werden.

## Prozessoptimierungen

Untersucht und verglichen wurden Glassorten mit unterschiedlicher Stöchiometrie. Eine Glassorte war ein spezielles Hochtemperaturglas des Projektpartners Schott, das er mit „Nr. 12“ bezeichnet. Daher wird dieses Glas im Folgenden unter der Kurzbezeichnung „Schottglas Nr. 12“ geführt.

Um produktionsrelevante Ergebnisse zu erzielen, wurden ausschließlich große Formate (60 cm x 120 cm) prozessiert und untersucht. Bei diesen Formaten ergeben sich direkt Aussagen zur lateralen Homogenität der abgeschiedenen Schichten.

Eine sehr wichtige Größe im CIGS-Prozess ist die Substrattemperatur. Ihre Anpassung an unterschiedliche Glassorten war eine zentrale Aufgabe im Projekt. Klassischerweise würde man zur Variation der Substrattemperatur die Heizleistung der Substratheizungen verändern. Durch die thermische Trägheit der Beschichtungsanlagen muss nach einer Änderung der Heizungseinstellungen ein größerer Zeitraum verstreichen, bis sich die neuen thermischen Verhältnisse stabilisiert haben. Während dieser Zeit driften jedoch andere Prozessparameter, sodass die Beschichtungen vor und nach der Änderung der Heizungseinstellungen nicht vergleichbar sind. Ziel der Versuche war es, die Aussagekraft und Reproduzierbarkeit von Substrattemperaturvariationen zu erhöhen. Mit einem Verfahren, das im vertraulichen Erfolgskontrollbericht beschrieben ist, ist dies gelungen.

Ein zusätzlicher Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass die Substrattemperatur sprunghaft variiert werden kann, ohne dass die anderen Beschichtungsbedingungen, wie zum Beispiel die Verdampfungsraten, beeinflusst werden. Dies ermöglicht sehr reproduzierbare und gut referenzierte Versuche.

## Ergebnisse

In Abbildung 10 sind die Ergebnisse der Experimente zusammengefasst. Unter den gegebenen Abscheidebedingungen verhalten sich beide Glassorten qualitativ ähnlich. Eine höhere Substrattemperatur führt beim Kalk-Natron-Silicatglas und beim Schott-Glas Nr. 12 zu einem höheren Aperturwirkungsgrad. Durch die Messpunkte wurden Ausgleichsgeraden gelegt (gestrichelte Linien). Beide Geraden verlaufen nahezu parallel. Allerdings verläuft die Gerade für Schottglas Nr. 12 ungefähr 0,7 bis 0,8 absolute Prozentpunkte unterhalb der Geraden für Kalk-Natron-Silicatglas. Das heißt, dass die erzielten Aperturwirkungsgrade bei gleicher Substrattemperatur auf Schottglas Nr. 12 um 0,7 bis 0,8 absolute Prozentpunkte unterhalb der Werte liegen, die wir auf Kalk-Natron-Silicatglas erzielen.

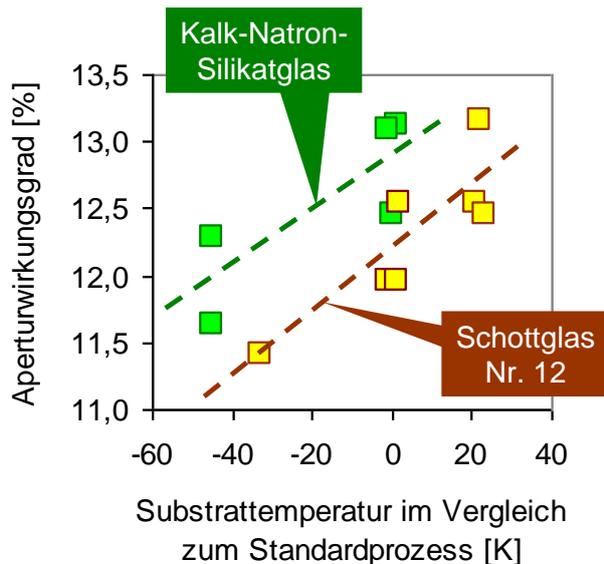


Abbildung 10: Ergebnisse von Großmodulen im Format 60 cm x 120 cm (grüne Punkte Kalk-Natron-Silikatglas, gelbe Punkte Schottglas Nr. 12)

Aufgrund der höheren Temperaturbeständigkeit von Schott-Glas Nr. 12 konnte auf diesem Material auch mit einer höheren Temperatur abgeschieden werden, als dies für Kalk-Natron-Silikatglas möglich ist. Mit der höheren Substrattemperatur werden zwar folgerichtig auch höhere Wirkungsgrade erzielt. Dennoch liegen die Maximalwerte nur unwesentlich höher als auf Kalk-Natron-Silikatglas, wie aus Abbildung 10 ersichtlich ist.

Im direkten Vergleich der beiden Glassorten überwiegen die Vorteile des Kalk-Natron-Silikatglases. Es ist preiswerter als das Hochtemperaturglas. Die Energiekosten für die CIGS-Abscheidung sind geringer, da niedrigere Substrattemperaturen ausreichen. Trotzdem sind die erzielbaren Wirkungsgrade nicht geringer als auf Hochtemperaturglas. Aus diesem Grund hat sich das Konsortium mit dem Projektträger darauf verständigt, dass die weitere Optimierung auf Kalk-Natron-Silikatglas fokussiert werden soll.

Eine detailliertere Aufstellung der Entwicklungsarbeiten zu diesem Themenkomplex kann aus Gründen der Geheimhaltung in diesem öffentlichen Bericht nicht gegeben werden.

## 8.2. Reduktion der CIGS-Schichtdicke (AP 8.2)

### 8.2.1. Kleinzellen

Das Potential des eigentlichen CIGS-Prozesses kann zielgerichteter untersucht werden, wenn man den Einfluss möglichst vieler anderer Prozessschritte ausschließt. Dies geschieht zum Beispiel, indem man diese Prozessschritte auslässt. Zu diesem Zweck wurden an Stelle von Modulen kleinflächige Einzelzellen präpariert und untersucht. Die Einflüsse der modulspezifischen Prozessschritte entfielen so. Der variierende Flächenverlust der monolithischen Serienschaltung ist ohne Einfluss. Ebenfalls von geringerem Einfluss werden die Serienwiderstände der Kontaktschichten und die Übergangswiderstände von Zelle

zu Zelle. Die Daten, die man an Kleinzellen erhebt, spiegeln die optoelektronische Effizienz des Halbleiters CIGS sehr viel direkter wieder, als dies anhand von Modulen möglich wäre.

Im Laufe der Arbeiten konnten die Wirkungsgrade der Kleinzellen weiter gesteigert werden.

Abbildung 11 zeigt eine Verteilung vom Anfang der Versuchsserie. Abbildung 12 zeigt die verbesserte Verteilung in einem späteren Stadium der Versuche.

Weitere Details können aus Gründen der Geheimhaltung in diesem Bericht nicht genannt werden. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf den vertraulichen Bericht.

## Ergebnisse

Aus den oben beschriebenen Arbeiten ging als beste Probe eine Zelle mit einem Wirkungsgrad von 18,12 % hervor. Der genannte Wirkungsgrad wurde an einer Zelle ohne Antireflex-Beschichtung gemessen und ist damit direkt vergleichbar mit den anderen Zelldaten aus

Abbildung 11 und Abbildung 12. Abbildung 13 zeigt Kenndaten und Kennlinien dieser besten Zelle.

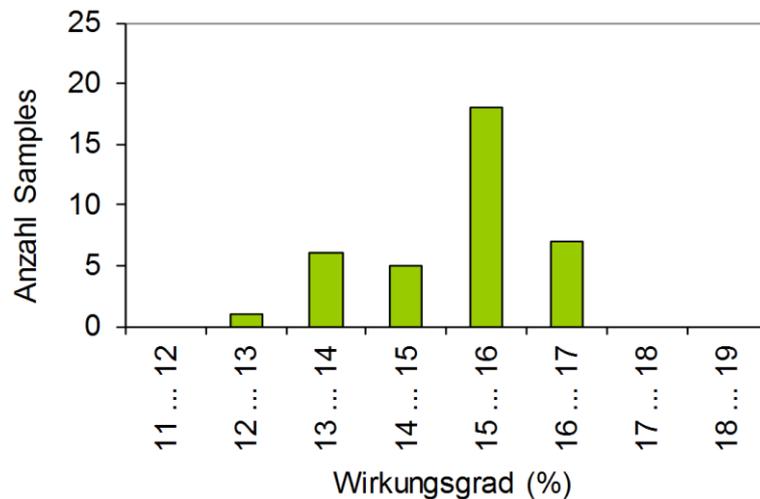


Abbildung 11: Wirkungsgradverteilung am Anfang der Versuchsserie

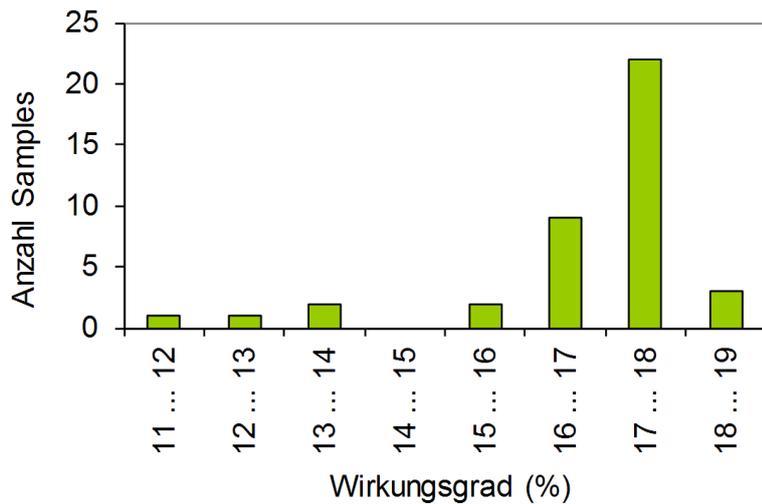
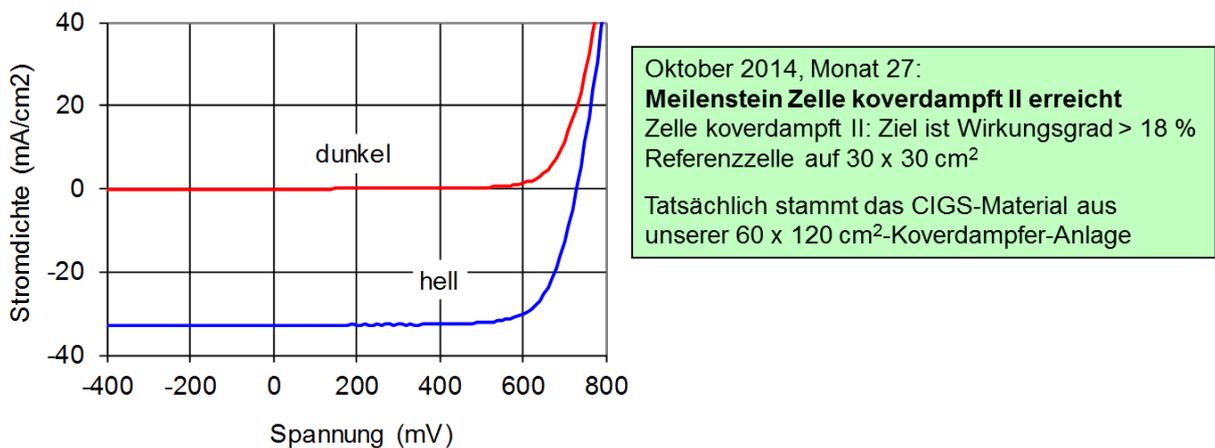


Abbildung 12: Wirkungsgradverteilung gegen Ende der Versuchsserie



Wirkungsgrad	18,12 %, Messung Total Area
Leerlaufspannung	730 mV
Füllfaktor	75.6 %
Kurzschlussstromdichte	32,83 mA/cm <sup>2</sup>
Fläche	0.50 cm <sup>2</sup>

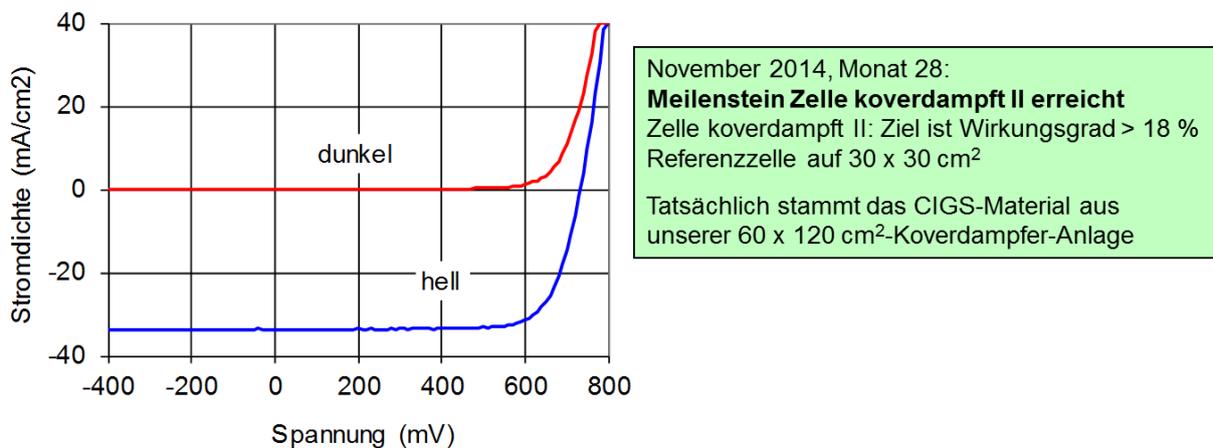
@STC (1000 W/m<sup>2</sup>, AM 1.5, 25 °C)

Abbildung 13: Zelle ohne Antireflex-Beschichtung

### Meilenstein „Zelle koverdampft II“

Um das tatsächliche Potential des Prozesses zu zeigen, wurde eine Zelle mit einer Antireflex-Schicht versehen. Diese Antireflex-Schicht verbessert die Einkopplung des Lichts und führt über eine höhere Kurzschlussstromdichte zu einem entsprechend höheren Wirkungsgrad. Gemessen wurde eine Effizienz von 18.89 %.

Damit wurde der Meilenstein „Zelle koverdampft II“, der für den 30. Monat der Projektlaufzeit geplant war, weit übertroffen. Laut Projektplan hätte die CIGS-Schicht auch in einer Labor-Anlage, die von Natur aus auf Zellen höchster Effizienz optimiert ist, abgeschieden werden können. Tatsächlich ist es gelungen, diesen High-Efficiency-Prozess auch auf unseren großen Industrieanlagen zu realisieren – was einer Steigerung der technologischen Schwierigkeiten gleichkommt. Die CIGS-Schicht wurde in einer Durchlaufanlage gewachsen, die für Substrate bis zu einem Format von 60 cm x 120 cm geeignet ist. Aus anderen Experimenten ist bekannt, dass die Qualität der so gewachsenen CIGS-Schichten nicht nur punktuell das hohe Niveau erreicht, sondern dass die gesamte Substratfläche homogen den gleichen hohen Qualitätskriterien genügt. Abbildung 14 zeigt die Kenndaten und Kennlinie der Rekordzelle.



Wirkungsgrad	18,89 %, Messung Total Area
Leerlaufspannung	733 mV
Füllfaktor	76.4 %
Kurzschlussstromdichte	33,74 mA/cm <sup>2</sup>
Fläche	0.50 cm <sup>2</sup>

@STC (1000 W/m<sup>2</sup>, AM 1.5, 25 °C)

Abbildung 14: Rekordzelle mit Antireflex-Beschichtung

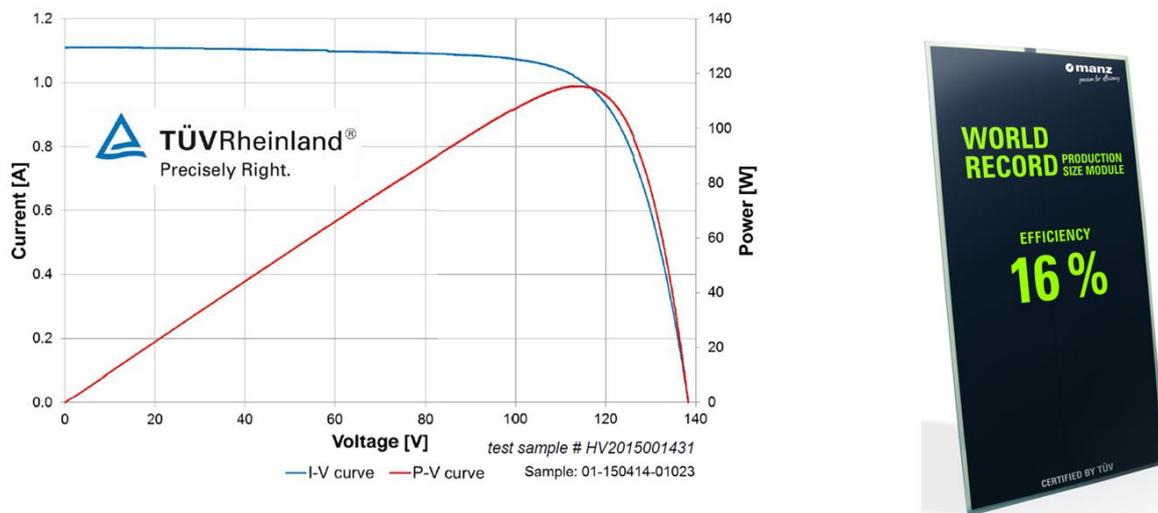
### 8.2.2. Gallium-Profil

Beim CIGS-Abscheidungsprozess wird das Ga/(Ga+In)-Profil über der CIGS-Schichtdicke (kurz GGI-Profil) vom Verhältnis  $[Ga]/([Ga] + [In])$  der angebotenen Spezies im Dampfraum bestimmt. Der zeitliche Verlauf des Dampfverhältnisses  $[Ga]/([Ga] + [In])$  an einem Punkt des sich bewegenden Substrats wiederum wird beim Inline-Prozess von der geometrischen Anordnung und Ausrichtung der Dampfaustrittsöffnungen vorgegeben. Das so eingeprägte GGI-Profil kann während und nach der CIGS-Abscheidung durch Diffusion verschmieren, das heißt flacher werden. Voraussetzung hierfür sind ausreichend hohe Substrattemperaturen beziehungsweise lange Haltezeiten bei hohen Temperaturen.

Im vertraulichen Erfolgskontrollbericht ist diese Thematik ausführlicher dargestellt.

## Meilenstein „Modul koverdampft“

Im Rahmen der Arbeiten konnte ein besonders leistungsfähiges CIGS-Modul präpariert werden. Das Modul erreicht eine STC-Leistung von 115,4 Watt (STC = Standard Test Conditions, 25 °C, 1000 W/m<sup>2</sup>, Spektrum AM 1.5). Mit den Außenabmessungen des Moduls von 600 mm x 1200 mm entspricht dies einem Total-Area-Wirkungsgrad von 16,03 %, Abbildung 15. Diese Werte wurden von einem zertifizierten externen Labor (TÜV Rheinland) ermittelt.



April 2015, Monat 33:  
**Meilenstein Modul koverdampft erreicht**  
Ziel: Demonstration monolithisch integriertes  
Modul mit Wirkungsgrad > 16 %

Abbildung 15: Rekord-Modul mit 115,4 Watt  $P_{MPP}$  bei 1000 W/m<sup>2</sup>, 25 °C. Dies entspricht einem Total-Area-Wirkungsgrad von 16,03 % (Modul-Außenkante 60 cm x 120 cm).

### 8.3. Analytik, Kooperation und Probenaustausch (AP 8.3)

Während der Projektlaufzeit wurden regelmäßig Proben in unterschiedlichen Stadien der Zellherstellung zwischen den Partnern ausgetauscht.

Die Schichten und Substrate wurden mit den Mess- und Analytik-Tools, die im Konsortium zur Verfügung stehen, analysiert und charakterisiert, eingeschlossen der Austausch von Erfahrungswerten und Rezepten zur Präparation der Teilschichten. Spezielle Behandlungen und Treatments wurden in jeweils dem Labor durchgeführt, wo es für den Erkenntnisgewinn am sinnvollsten und effektivsten war.

## 9. Vorhabenrelevante FuE-Ergebnisse von dritter Seite

Im Projektzeitraum hat sich die PV-Welt insgesamt schnell und dynamisch entwickelt. Im Umfeld der CIGS-Technologie haben sich erhebliche Veränderungen ergeben. Es konnten neue Rekord-Laborwirkungsgrade deutlich oberhalb von 20 % auf Laborzellenformat erzielt werden. Auch auf Modulebene stiegen die Weltrekordwirkungsgrade.

In den zurückliegenden Jahren haben sich weltweit auch die Produktionskapazitäten für CIGS-Module massiv ausgeweitet. Insbesondere Solar Frontier in Japan baute seine eigenen Produktionskapazitäten mit neuen Fabriken auf insgesamt ungefähr 1 GWp/a aus. Es kamen auch neue und große Player hinzu. Die Firma Solibro in Thalheim betreibt eine Produktionslinie mit 100 MWp/a. Allerdings wurde Solibro von seiner Mutterfirma an die chinesische Hanergy verkauft. Die Linie in Thalheim soll zwar weitergeführt werden, jedoch findet somit auch ein Transfer des Know-hows nach China statt. Weitere Firmen, die CIGS-Module in größeren Mengen produzieren, sind STION/USA (ungefähr 100 MWp/a), Avancis/Torgau (100 MWp/a) und das Joint-Venture Avancis-Hyundai in Korea (100 MWp/a). Allerdings mussten in den letzten Jahren auch einige CIGS-Firmen wegen unzureichender Wettbewerbsfähigkeit wie zum Beispiel Nano-Solar/USA, Solyndra/USA, TSMC/Taiwan und Soltecture geschlossen werden.

Mit dem Preisverfall bei Solarmodulen und dem Einbruch des Anlagenmarktes, verursacht durch erhebliche Überkapazitäten in Taiwan und China seit circa 2012, sind inzwischen auch Anlagenbauer unter Druck geraten. Manz konnte diese Flaute mit Aktivitäten in anderen Bereichen (Display und Battery) überstehen. Zudem zeichnet sich aktuell wieder steigendes Interesse an CIGS-Fabriken ab, so dass Manz mit Aufträgen für mindestens eine CIGSfab plant.

Mit fortlaufenden Recherchen und Marktscreenings beobachtet Manz intensiv alle Fortschritte im CIGS-Bereich und parallel auch im Benchmark mit c-Si und CdTe. Manz ist mit seiner CIGS-Technologie im Wettbewerb um Marktanteile im internationalen Markt immer noch sehr gut aufgestellt. Ergebnisse von Dritten werden analysiert und in Einzelfällen bei der eigenen Technik übernommen und angepasst. Es sind aktuell keine Ergebnisse von Dritten bekannt, die die Stellung von Manz als Anlagenlieferant in Frage stellen würden. Mit den Ergebnissen aus dem vorliegenden Vorhaben und anderer FuE-Aktivitäten sind die Chancen für Manz zur Verwertung seiner CIGS-Technologie mittelfristig immer noch als sehr gut einzuschätzen.

Es wurden neue Techniken bei der Herstellung von CIGS Solarzellen berichtet, die einen deutlich erhöhten Wirkungsgrad von CIGS ermöglichen. Darauf aufbauend wurde im September 2014 am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) ein neuer Wirkungsgrad-Weltrekord für CIGS Zellen mit 21.7 % erzielt. Dieses neue zukunftsweisende Konzept beruht auf einer Nachbehandlung des CIGS Absorbers mit Alkalisalzen, insbesondere Kaliumfluorid [A. Chirilă et al., Nat. Mater. 12, 1107 (2013)]. Typischerweise wird dazu Kaliumfluorid zusammen mit Selen auf den frisch abgeschiedenen Absorber aufgebracht, wobei die genaue Einstellung der KF Schichtdicke entscheidend ist. Die Wirksamkeit der Nachbehandlung mit Kaliumfluorid wurde sowohl für CIGS-Absorber gezeigt, die durch Koverdampfung der Elemente hergestellt wurden [Chirilă et al.], als auch für sequentiell prozessierte Absorber, die durch Selenisierung der metallischen Vorläuferschicht hergestellt wurden [Mansfield et al., IEEE Journal of Photovoltaics, 4, 1650

(2014)]. Im sequenziellen Prozess konnte damit ein Wirkungsgrad von 18.6 % erreicht werden. Die Steigerung auf Grund der KF-Nachbehandlung betrug dabei bis zu 1.9 % absolut.

## **10. Beitrag zu den förderpolitischen Zielen der Bundesregierung**

Im August 2011 hat das Bundeskabinett das 6. Energieforschungsprogramm mit dem Titel „Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung“ verabschiedet. Photovoltaik wird als Schlüsseltechnologie angesehen, um das Ziel zu erreichen, eine weitgehende Nutzung erneuerbarer Energien in die deutsche Energieversorgung einzuführen und ihren Anteil am Bruttostromverbrauch anzuheben.

Die Forschung zum verbesserten Verständnis von CIGS-Zellen und die Optimierung der Herstellprozesse dient dabei dem Ziel, Photovoltaik preiswerter und wettbewerbsfähiger anbieten zu können. Nur durch substantielle Fortschritte bei Wirkungsgrad und Materialverständnis können Photovoltaikmodule langfristig zu marktfähigen Preisen hergestellt und angeboten werden. Die Schaffung einer technologischen Führungsposition Deutschlands im CIGS-Markt führt darüber hinaus schon mittelfristig zum Aufbau von Arbeitsplätze mit langfristiger Perspektive im Maschinen- und Anlagenbau.

Die Zusammenstellung des Konsortiums im comCIGS-II-Projekt ist eine ideale Kombination von Kompetenzen aus der universitären Grundlagenforschung mit Industriepartnern, die die Ergebnisse anwendungsnah implementieren und so die Wettbewerbsfähigkeit des deutschen Standorts steigern. Manz konnte seine Spitzenpositionen im Umfeld der weltweiten rasant zunehmenden Dünnschichtaktivitäten sichern und einen wichtigen Beitrag für den Technologiestandort Deutschland leisten. Insbesondere die schon heute herausragende Stellung des deutschen Maschinenbaus wurde so weiter gestärkt.

Übergeordnetes Ziel des Vorhabens war ein besseres Verständnis der atomistischen Vorgänge beim Wachstum von CIGS-Schichten und ihrer Eigenschaften an den Grenz- und Kontaktflächen.

## 11. Veröffentlichungen und Schutzrechte

Janos Kiss, Thomas Gruhn, Guido Roma, and Claudia Felser, Theoretical Study on the Structure and Energetics of Cd Insertion and Cu Depletion of  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ; J. Phys. Chem. C, 2013, 117 (21), pp 10892–10900; DOI: 10.1021/jp312467f

G. Roma und L. Chiodo, Selenium adsorption on Mo(110): A first-principles investigation, Phys. Rev. B 87, 245420 (2013)

J. Kiss et al., Theoretical Study on the Diffusion Mechanism of Cd in the Cu-Poor Phase of  $\text{CuInSe}_2$  Solar Cell Material, J. Phys. Chem C, 117(49), 25933 (2013)

Thomas Marschner, Photovoltaik mit Dünnschichtmodulen: Prozesse, Messtechnik und Anwendung; Vortrag im elektrotechnischen Kolloquium der Fachhochschule Düsseldorf am 13.06.2013

G. Roma, EMN Spring Meeting, Orlando (FL, USA), 4/2013; Titel: Adsorption of selenium and induced reconstructions on the Mo(110) surface: predictions from first principles simulations

J. Kiss, IEEE-PVSC, Tampa (FL, USA), 6/2013; Titel: Theoretical Study of Zn and Cd Interstitials and Substitutional Interstitials in  $\text{CuInSe}_2$  via Hybrid Functional Calculations

G. Roma, IEEE-PVSC, Tampa (FL, USA), 6/2013; Titel: Adsorption of Se, Na, and O on the Mo(110) surface: modeling atomic

562nd Wilhelm and Else Heraeus-Seminar "From Sunlight to Fuels"; 11.05.-16.05.2014, Physikzentrum Bad Honnef; Vortrag: Thickness dependent investigation of wedged  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  films prepared by physical vapor deposition (PVD) using hard x-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES)

EMRS 2014 Spring Meeting 26.05.-30.05.2014, Konferenzzentrum Lille, Frankreich; Poster: Thickness dependent investigation of wedged  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  films prepared by physical vapor deposition (PVD) using hard x-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES)

EMRS 2014 Spring Meeting 26.05.-30.05.2014, Konferenzzentrum Lille, Frankreich; Vortrag: Investigation of Cu-poor and Cu-rich  $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$  interfaces using hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES)

MSE 2014 23.09.-25.09.2014, Konferenzzentrum Darmstadt; Vortrag: Effect of potassium metal treatment on chalcopyrite solar cell absorbers.

PVSEC 2014 22.09.-26.09.2014, Konferenzzentrum Amsterdam, Niederlande; Poster: The impact of pre and post deposition sodium fluoride treatments on  $\text{CuInSe}_2$  absorbers and solar cell performance - a comparative study using surface and bulk sensitive analysis tools

IEEE PVSC 40 08.06.2014-13.06.2014, Konferenzzentrum Amsterdam, Niederlande; Vortrag: Co-evaporated  $\text{CuInSe}_2$ : Influence of Na and Temperature on Solar Cell Performance

M. Oertel, L. Bürkert, A. Steigert, P. Gerhardt; Poster: Investigation of Different Storage Methods Avoiding CIGS Absorber Degradation; EU PVSEC 2014

Ph. Schöppe et al., Improved Ga grading of sequentially produced Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells studied by high resolution X-ray fluorescence, APL 106, 013909 (2015)

G. Roma et al., Predicting the stability of surface phases of molybdenum selenides, Appl. Phys. Lett., 104, 061605 (2014)

H. Mirhosseini et al., First-principles investigation of the bulk and low-index surfaces of MoSe<sub>2</sub>, Phys. Rev. B 89, 205301 (2014)

E. Ghorbani et al., Hybrid Functional Calculations on the Incorporation of Na and K Impurities into the CuInSe<sub>2</sub> and CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> Solar-Cell Materials, J.Phys. Chem. C (2015) 119. 25197

E. Ghorbani et al., Incorporation of Li dopant into Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> photovoltaic absorber: hybrid-functional calculations, Phys. D: Appl. Phys., (2015)

E. Ghorbani et al., Hybrid Functional Investigations of the Incorporation of Sodium and Potassium in CuInSe<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>, Proc. 31th EU-PVSEC Conf. 3DV.1.56, 1271 (2015)

H. Mirhosseini et al., Phys. Rev. Applied (2015)

H. Mirhosseini et al., TSF

E. Ghorbani et al., Insights into Intrinsic Defects and the Incorporation of Na and K in the Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Thin-Film Solar Cell Material from Hybrid-Functional Calculations, J. Phys. Chem. C., 120, 2064 (2016)

J. Kiss et al., Phys. Rev. B (under review)

E. Ghorbani et al., (submitted)

Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie. (2016). CISSY: A station for preparation and surface/ interface analysis of thin film materials and devices. Journal of large-scale research facilities, 2, A67. dx.doi.org/10.17815/jlsrf-2-84

W. Calvet, B. Ümsür, A. Steigert, I. Lauermann, K. Prietzel, D. Greiner, C. A. Kaufmann, T. Unold and M. Lux-Steiner, In-situ investigation of as grown Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorbers used for thin film solar cells by means of photoemission spectroscopy, to be published

Ümsür, B.; Calvet, W.; Höpfner, B.; Steigert, A.; Lauermann, I.; Gorgoi, M.; Prietzel, K.; Navirian, H.; Kaufmann, C.; Unold, T.; Lux-Steiner, M.: Investigation of Cu-poor and Cu-rich Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS interfaces using hard X-ray photoelectron spectroscopy. Thin Solid Films 582 (2015), p. 366-370, doi:10.1016/j.tsf.2014.08.049

Bünyamin Ümsür, Wolfram Calvet, Alexander Steigert, Iver Lauermann, Mihaela Gorgoi, Karsten Prietzel, Dieter Greiner, Christian A. Kaufmann, Thomas Unold and Martha Ch. Lux-Steiner, Investigation of the potassium fluoride post deposition treatment on the

CIGSe/CdS interface using hard x-ray photoemission spectroscopy – a comparative study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, accepted 2016

Pistor, P.; Greiner, D.; Kaufmann, C.; Brunken, S.; Gorgoi, M.; Steigert, A.; Calvet, W.; Lauer mann, I.; Klenk, R.; Unold, T.; Lux-Steiner, M.Ch.: Experimental indication for band gap widening of chalcopyrite solar cell absorbers after potassium fluoride treatment. *Applied Physics Letters* 105 (2014), p. 063901/1-4, doi:10.1063/1.4892882

Wolfram Calvet, Bünyamin Ümsür, Britta Höpfner, Iver Lauer mann, Karsten Prietzel, Christan A. Kaufmann, Thomas Unold, Martha C. Lux-Steiner, Locally resolved investigation of wedged Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films prepared by physical vapor deposition using hard X-ray photoelectron and X-ray fluorescence spectroscopy, *Thin Solid Films* 582 (2015) 361–365.

H. Navirian, K. Prietzel, S. Brunken, D. Greiner, C.Kaufmann, T.Unold Detailed modeling of performance limitation in CIGSe Solarcells, , to be submitted.

Stephan Brunken, Dieter Greiner, Hengameh Allaf-Navirian, Thomas Unold, Co-evaporated CuInSe<sub>2</sub>: Influence of Growth Temperature and Na on Solar Cell Performance, *Proc. PVSC* (2014) DOI: 10.1109/PVSC.2014.6924893

A. Redinger, S. Levchenko, H. Navirian, D. Greiner, T. Unold ,Temperature Dependence of Lifetime in CIGSe Solar Cells, to be submitted.

Hengameh Navirian, Stephan Brunken, Dieter Greiner, Christian Kaufmann, Thomas Unold,Effect of Sodium Pre- and Posttreatment in CIGSe Solarcells, to be submitted.

G. Roma et al., *Proceedings of the IEEE-PVSC*, June 2013

J. Kiss et al., *Proceedings of the IEEE-PVSC*, June 2013

G. Roma et al., *Proceedings of the European PVSEC conference*, September 2014

E. Ghorbani et al., *Proceedings of the IEEE-PVSC*, June 2015

E. Ghorbani et al., *Proceedings of the European PVSEC conference*, September 2015

G. Roma, “Adsorption of Se, Na, and O on the molybdenum back contact of CIGS solar cells: a density functional study”, *ECOSS-29*, Edinburgh (UK), September 2012

G. Roma, “Adsorption of Selenium on Mo(110): a first principles investigation” (invited talk), *EMN spring meeting*, Orlando (FL, USA), April 2013

G. Roma, “Adsorption of sodium, selenium, and oxygen on Mo(110): a first principles investigation”, *PVSC39*, Tampa (FL, USA), June 2013

E. Ghorbani “Ab initio calculation on the electronic structure of different patterns of Molybdenum back contact”, *IBM GmbH*, Mainz, Germany, August 2013

G. Roma, “Stability of surface adsorption patterns of Se on Mo(110): a first principles study”, *DPG spring meeting*, Dresden, April 2014

G. Roma, "Stability and kinetics of Se overlayers on Mo(110) from first principles: the influence of Na and O", (Diffusion in Materials (DIMAT2014), Muenster, August 2014

G. Roma, "Stability and kinetics of Se overlayers on Mo(110) from first principles: the influence of Na and O", Multiscale Materials Modelling (MMM2014), Berkeley (CA, USA), October 2014

G. Roma, "Stability and kinetics of Se overlayers on Mo(110) from first principles: the influence of Na and O", Plenary meeting of the GDR MODMAT, Lyon (France), January 2015

E. Ghorbani, "First Principle Calculations on the Energetics of Na and K Incorporation in  $\text{CuInSe}_2\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ ", Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), Berlin, Germany, March 2015

J. Kiss, Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG), Berlin, Germany, March 2015

E. Ghorbani, "A Comparison between Role of Alkaline Elements in CIGS and CZTSe", group of David Mitzi and Volker Blum, Duke University, Durham, USA, June 2015

"Simulation of point defects, impurities and adsorbates on surface and in interface regions of chalcopyrite solar cells at the atomic scale", EU PVSEC, Amsterdam, September 2014

"Hybrid Functional Investigation of the Incorporation of Sodium and Potassium in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", 42nd IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), New Orleans, USA, June 2015

"Hybrid Functional Investigation of the Incorporation of Sodium and Potassium in  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ", EU PVSEC, Hamburg, September 2015

Markus Schmidt et.al., "Prediction of the Atomic Structure of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  from Cluster Expansion Monte Carlo Simulations with Constituent Strain", (to be published)

Markus Schmidt et.al., "Bondlength distribution in  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ", (to be published)

Sarah Wettermann, „Optimierung der monolithischen Verschaltungsgeometrie von CIGS Hocheffizienz-Solarzellen“, interner Bericht, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, (2016)

M.Oertel et al., J. Appl. Phys. 117, 105302 (2015)

C.S. Schnohr et al., Thin Solid Films 582, 356 (2015)

S. Schönherr et al., IEEE Photovoltaic Specialist Conference 1699 (2014)

S. Schönherr, Ph. Schöppe, DPG, Dresden, 2014

M. Oertel, Ph. Schöppe, E-MRS, Lille, 2014

Ph. Schöppe, C.S. Schnohr, SNI, Bonn, 2014

Ph. Schöppe, ESRF User Meeting, Grenoble, 2015

S. Schönherr, IEEE, Denver, 2014

Ph. Schöppe, MRS, Boston, 2015

Ph. Schöppe, C.S. Schnohr, E-MRS, Lille, 2016

### **Magisterarbeiten und Dissertationen**

Maria Aust, Ab initio-Modellierung der langreichweitigen elastischen Wechselwirkung im Verbindungshalbleiter  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , Diplomarbeit, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, (2014)

Elaheh Ghorbani, Atomic Scale Defects in Thin Film Solar Cell Materials from ab initio Calculations, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, (2016)

Oliver Nagel, Elektrolumineszenzmessungen an Chalkopyrit-Solarzellen, Masterarbeit, Technische Universität Berlin (2014)

Paul Schenk, „Röntgendiffraktometrie an CIGS-Dünnschichtsolarzellen“, Bachelorarbeit, (2015)

Torsten Lindemann, „Kathodo- und Photolumineszenz-Untersuchungen an CIGSe-Hochtemperaturabsorbern“, Bachelorarbeit, (2014)

Walter Dickmann, „Elektrische Charakterisierung von CIGS\_Solarzellen“, Bachelorarbeit, (2014)

Alexander Tille, „Energiedispersive Röntgenspektroskopie und Kathodolumineszenz Messungen an CIGSe- / CIGSe Lamellen“, Bachelorarbeit, (2013)

Ellen Butz, „Herstellung von Kaliumfluorid-behandelten  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen, Masterarbeit, (2015)

Erik Haubold, „Strukturanalyse kupferarmer  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}$  Phasen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie“, Masterarbeit, (2015)

Antony Adebawale, „Structural and optical characterization of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells“, Masterarbeit, (2015)

Tesfaye Belete, „Thinning of thin-film  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cell absorber layer“, Masterarbeit, (2014)

Alexander Kusch, „Elektrische und strukturelle Untersuchungen an sequenziell prozessierten Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> – Solarzellen“, Masterarbeit, (2014)

David Stoll, „Herstellung von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> – Solarzellen in einem sequentiellen Prozess“, Masterarbeit, (2013)

Sven Schönherr, „Elektro-optische Untersuchung von CIGSe-Dünnschichtsolarzellen“, Dissertation, (2016)

## 12. Acknowledgement

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie und dem Projektträger Jülich für die Förderung und Unterstützung im Projekt.

Der erfolgreiche Abschluss des Projekts hat dazu beigetragen, das Wissen über die Wachstumsprozesse, die Grenzflächeneffekte an den Kontakten und das Materialverständnis von CIGS-Zellen zu verbessern. Darauf aufbauend konnten die Präparationsprozesse optimiert und verfeinert werden. Dies kommt der CIGS-Technologie insgesamt zugute. Das Projekt hat einen wichtigen Anteil daran, die Wettbewerbsfähigkeit von Manz als Maschinen- und Anlagenbauer zu steigern und seine technologische Führungsposition zu wahren.

Unser Dank gilt den beteiligten Kolleginnen und Kollegen der Manz CIGS Technology GmbH in Schwäbisch Hall für Ihre Beiträge zum Projekt: Linda Bürkert, Bernhard Dimmler, Jochen Eberhardt, Artan Ferati, Matthias Gäng, Heiko Granitza, Barbara Herter, Jörg Maier, Julia Neff, Mike Oertel, Kay Orgassa, Anja Schneikart, Ralf Sorgenfrei, Georg Voorwinden.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel comCIGS II Grenzflächen und Defekte - rechnerunterstützte Optimierung des Wirkungsgrades von CIGS Dünnschichtsolarzellen in der industriellen Umsetzung	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] J. Windeln, M. Schmidt, G. Roma, J. Kiss, E. Ghorbani, H. Mirhosseini, M. Aust, R. Kellmann, S. Wettermann, I. Lauerermann, W. Mannstadt, M. Gerbracht, I. Koetschau, V. Haug, S. Zweigart, V. Perez- Solorzano, B. Müller, Ch. Kaufmann, W. Calvet, C.Felser, T. Unold, C. Ronning, U.Reislöhner, M. Oertel , B. Dimmler, G. Voorwinden	5. Abschlussdatum des Vorhabens 29.2.2016
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  IBM Deutschland GmbH Hechtsheimerstr.2 55131 Mainz  Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe Nöthnitzer Straße 40 01187 Dresden  Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie Glienicke Str. 100 14109 Berlin  Friedrich Schiller Universität Jena Max-Wien-Platz 1 07743 Jena  Schott AG Hattenbergstr. 100 55122 Mainz  Bosch ZF/ Bosch Solar CISTech GmbH Münstersche Straße 24 14772 Brandenburg an der Havel  Manz CIGS Technology GmbH Alfred-Leikam-Straße 25 74523 Schwäbisch Hall  Wilhelm Büchner Hochschule Ostendstr 3 64319 Pfungstadt	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 0325448A IBM 0325448B Schott 0325448C Bosch 0325448D HZB 0325448E Universität Jena 0325448F Manz CIGS 0325448G MPI- CPFS 0325448H Bosch Cistech
	11. Seitenzahl 213
	12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Alexanderstraße 3 10178 Berlin
13. Literaturangaben 65	
14. Tabellen 19	
15. Abbildungen 141	
16. Zusätzliche Angaben Vorgängerprojekt: comCIGS – Rechnerunterstützte Optimierung des Wirkungsgrades von CIGS Dünnschichtsolarzellen in der industriellen Umsetzung	

17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung	
<p>Obwohl im Verständnis der Chalkopyrit-Solarzelle laufend Fortschritte gemacht werden, gibt es wichtige Problemkreise, zu denen keine konsistenten Modelle vorliegen. In der Folge gibt es einen großen Unterschied zwischen im Labor erzielbaren Spitzenwirkungsgraden und in der Fertigung erzielten Modulwirkungsgraden.</p> <p>Das Ziel des Verbundprojekt Grenzflächen und Defekte - rechnerunterstützte Optimierung des Wirkungsgrades von CIGS Dünnschicht solarzellen in der industriellen Umsetzung ist ein verbessertes Verständnis der atomistischen Vorgänge beim Herstellen von CIGS-Schichten und ihrer Eigenschaften an den Grenz- und Kontaktflächen zur Verbesserung des Modulwirkungsgrades in der industriellen Fertigung. Mittels ab-initio Simulationen und Monte Carlo Methoden konnte gezeigt werden, dass unter bestimmten Umständen keine Indium-Gallium Phasenseparation auftritt. Umfangreiche energetische und kinetische Berechnungen zur Beschreibung der elektronischen- und Transporteigenschaften am Heteroübergang und am Rückkontakt verbessern das Verständnis der Rolle von Verunreinigungen des Absorbers und der Grenzschichten mit Na, K, Cd, Zn zur weiteren Optimierung des Bauteils.</p> <p>Experimentelle Untersuchungen zur Optimierung der Abscheidebedingungen wurden durch gezielte Herstellung von Modellsystemen und Bauteilsimulationen verbessert. Dabei wurden optimierte Bedingungen für die Na-Dotierung gefunden, die den Gallium Gradienten im Absorber gezielt beeinflussen. So ist bei einer Na Zufuhr mit Selenisierung als Vorläufer eine hohe Substrattemperatur nicht notwendig. SCAPS1D Simulationen zeigen eine Limitierung der Wirkungsgrade durch Defekte an der Heterogrenzfläche. Hohe Wirkungsgrade lassen sich nur durch Reduktion von Inhomogenitäten durch geeignete Prozessführung erzielen. Verbesserte Untersuchungsmethoden durch Vakuumtransfer zeigen einen deutlichen Einfluss durch Sauerstoff auf die Absorberoberfläche. Im sequenziellen Prozess gelang es durch geeignete Prozessführung den Einbau von Gallium am Heteroübergang und im Absorber zu optimieren. Im sequenziellen Prozess konnte durch Erhöhung der Substrattemperatur auf einem Spezialglas die Absorberhomogenität verbessert und der Wirkungsgrad &gt; 17% gesteigert werden. Durch Optimierung der Prozessbedingungen konnte der Wirkungsgradverlust, der mit einer Reduktion der Absorberschichtdicke einhergeht weitgehend reduziert werden. Es wurde ein Simulationsprogramm zur Optimierung der monolithischen Verschaltung entwickelt. Die erzielten Ergebnisse wurden auf die Prozesse der Industriepartner übertragen, wobei Spitzenwirkungsgrade von &gt;17% im sequenziellen Prozess und &gt;18% im Koverdampfungsprozess auf Kleinmodulebene sowie Modulwirkungsgrade &gt;16% erzielt werden konnten.</p>	
19. Schlagwörter	
CIGS Solarzellen, computational material science, ab-initio thermodynamics, Dichtefunktionaltheorie, Heteroübergang, Prozessführung	
20. Verlag	21. Preis