

## 5 Sulfidische ILGAR-Halbleiterschichten in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen

### 5.1 Aufbau der $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Chalkopyrit-Dünnschicht-solarzelle und Aufgabe der Pufferschicht

Über 80 % der bis dato kommerziell erhältlichen Solarzellenmodule bestehen aus kristallinem Silizium (c-Si). Wegen der geringen optischen Absorption aufgrund der indirekten Bandlücke von c-Si besitzen die Zellen eine Schichtdicke um 300  $\mu\text{m}$ . Außerdem ist die Herstellung dieses hochreinen Materials sehr kosten- und energieintensiv; die Verwendung von c-Si als Solarzelle führt daher erst nach längerem Betrieb des Moduls zu einer positiven Kosten- und Energiebilanz. Hinsichtlich dieser ökonomischen und zudem ökologischen Aspekte wird in der Photovoltaik verstärkt nach kostengünstigeren Materialien und Herstellungsverfahren gesucht.

Dünnschichtsolarzellen auf der Basis hochabsorbierender Halbleiter stellen die vielversprechendste Alternative zu kristallinem Silizium dar. So gibt es Bestrebungen, Dünnschichten aus amorphem Silizium [ 45 ] und mikrokristallinem Silizium [ 46 ] für photovoltaische Applikationen zu optimieren. Materialien mit direkter Bandlücke und somit hohem Absorptionskoeffizienten, wie z.B. der Verbindungshalbleiter CdTe [ 47 ], erlauben es, die Absorberschicht nur wenige  $\mu\text{m}$  dick zu gestalten. Dadurch wird der Materialverbrauch verringert, das Gewicht der fertigen Solarzelle reduziert (dies ist für extraterrestrische Anwendungen wichtig) und die Möglichkeit der integrierten Verschaltung eröffnet.

Bei Dünnschichtsolarzellen werden die höchsten Wirkungsgrade im Labormaßstab mit Chalkopyritsolarzellen erzielt, wobei der

Absorber dieses Zellentyp die Kristallstruktur des Minerals  $\text{CuFeS}_2$  (Chalkopyrit) [ 48 ] besitzt. So wurden bei dem Materialsystem  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGSe) Wirkungsgrade bis zu 18.8 % [ 49 ] erreicht. Außerdem sind Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen für Tandemzellen geeignet, bei denen Absorbermaterialien mit unterschiedlichen Bandlückenenergien kombiniert werden. Hierdurch sind unter Beleuchtung einer Sonne theoretische Wirkungsgrade bis zu 36.6 % erreichbar [ 50 ]. Daneben sind Chalkopyrite äußerst strahlungsresistent, was sie für extraterrestrische Anwendungen attraktiv macht [ 51 ].

Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen sind Halbleiter-Heterostrukturen, deren p-leitende und Licht absorbierende Schicht aus dem Chalkopyrit besteht. Der prinzipielle Aufbau einer derartigen Zelle ist in Abbildung 33 gezeigt. Hier ist das Chalkopyrit  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  (CIGSSe). Dieses Materialsystem wird auch in dieser Arbeit verwendet:

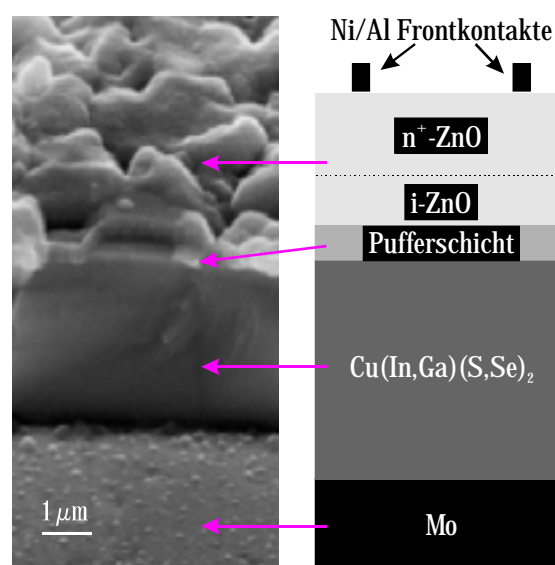


Abbildung 33: Prinzipieller Aufbau und REM-Aufnahme der gekippten Bruchkante einer polykristallinen CIGSSe-Dünnschichtsolarzelle.

Auf einem Glassubstrat ist eine 1  $\mu\text{m}$  dicke Molybdän-Schicht (Mo) aufgebracht, die den metallischen Rückkontakt darstellt. Darauf folgt die etwa 2  $\mu\text{m}$  dicke, p-leitende Absorberschicht (in Abbildung 33 das Chalkopyrit CIGSSe), gefolgt von dem transparenten, n-leitenden Fenster. Dieses besteht aus einer Pufferschicht (meist 50 nm CdS), darauffolgend die sogenannte i-ZnO-Schicht (100 nm) und 400 nm hochdotiertes ZnO:Al oder ZnO:Ga (in Abbildung 33  $n^+$ -ZnO genannt). Für den ohmschen Kontakt am Fenster verwendet man eine Nickel/ Aluminium Schichtenfolge, wobei die Ni-Schicht eine Diffusionsbarriere für das leitfähige Aluminium darstellt.

Das Glassubstrat ist Natrium haltiges 'sodalime'-Glas. Nach der Diffusion durch den Metallrückkontakt nimmt das Natrium eine sehr wichtige Rolle beim Wachstum des CIGSSe-Absorbers ein. Der Natriumeinbau in den Chalkopyriten verbessert seine Morphologie und führt zu einer höheren Leitfähigkeit des Absorbers [ 52 ]; außerdem wird von einer günstigeren Defektverteilung innerhalb des Chalkopyriten ausgegangen [ 53 ]. Zur besseren Kontrolle des Natriumgehaltes in der Schicht werden vereinzelt auch Verbindungen wie  $\text{Na}_2\text{Se}$  [ 54 ] oder NaF [ 55 ] als Schicht auf das Molybdän aufgebracht. Ein dann zusätzlich unter das Mo aufgebrachter Dünnschicht (zum Beispiel Chrom) soll die unkontrollierte Diffusion des Na aus dem Substrat verhindern.

Relevante Vertreter der Chalkopyritgruppe sind  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  und  $\text{CuGaS}_2$  mit Bandlückenenergien von 1.04 eV, 1.53 eV, 1.68 eV und 2.2 eV. Durch isovalente Substitution von In durch Ga und Se durch S kann die Bandlücke innerhalb des angegebenen Bereichs beliebig eingestellt werden. Eine kontinuierliche Variation der chemischen Zusammensetzung des CIGSSe-Absorbers ermöglicht die simultane Verdampfung [ 56 ]. Die Bandlücke eines derart hergestellten Absorbers durchläuft auch das Band-

lückenoptimum von  $E_{\text{gap}} \approx 1.4$  eV, welches zu einem theoretisch erreichbaren Wirkungsgrad von mehr als 30 % (AM 1.5) führt [ 57 ]. Alternativ zur simultanen Verdampfung werden CIGSSe-Absorber außerdem über die Selenisierung von Elementschichten mit definierter Stapelfolge [ 58 ] hergestellt. Hier ist die lokale Schichtzusammensetzung weniger gut kontrollierbar, eine Veränderung der Bandlückenenergie innerhalb des Absorbers ist dennoch vorhanden.

Bei dem Konzept der Heterosolarzelle wird ein asymmetrisch dotierter  $pn^+$ -Übergang mit sehr hoher n-Dotierung ( $n^+(\text{ZnO}) \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [ 60, 61 ]) und deutlich geringerer p-Dotierung ( $p(\text{CIGSSe}) \approx 5.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [ 59 ]) verwendet. Durch die  $n^+p$ -Struktur liegt der Großteil der Raumladungszone und damit der Ort der Photostromsammlung im p-Gebiet, in dem Licht absorbiert und daher Ladungsträger generiert werden. Die fast vollständige Verschiebung der Raumladungszone in den Absorber hat jedoch zur Folge, daß dessen elektrische und optische Eigenschaften, sowie die Grenzfläche Absorber/n-Halbleiter für die Effizienz der Solarzelle bestimmend ist.

### 5.1.1 Funktion der bisher verwendeten CBD-CdS-Pufferschicht und Rolle des Abscheideverfahrens

Der transparenten Pufferschicht an der Grenzfläche CIGSSe-Absorber/n-Halbleiter (Abbildung 33) kommt also eine besondere Rolle zu, da sie die elektronische und strukturelle Beschaffenheit dieses Übergangs einstellt. Auch das Abscheideverfahren des Puffers hat Einfluß auf die chemische Zusammensetzung dieser Grenzfläche. Bisher besteht die Pufferschicht meist aus CdS, das über das CBD-Verfahren (siehe Kapitel 2.1) abgeschieden wird [ 62 ]. Die möglichen Aufgaben und Funktionen der CdS-Schicht innerhalb des Bauelements sowie die chemischen Veränderungen der Absorber-

oberfläche bei der CdS-Abscheidung sollen im folgenden beschrieben werden:

- Falls durchgehende Löcher im Absorber (sogenannte pin-holes) von der Oberfläche bis zum Rückkontakt hin bestehen, so würde ohne eine Pufferschicht der direkte Kontakt des ZnO mit dem Mo einen Kurzschluß der Zelle darstellen. Die komplette Bedeckung der rauhen, polykristallinen Absorberoberfläche mit einer dünnen, hochohmigen ( $R_{\Omega} > 10^6 \Omega$ ) Pufferschicht soll diesen Verlust vermeiden. Das gewählte Depositionsverfahren für die Pufferabscheidung, hier das CBD-Verfahren, muß eine homogene Bedeckung gewährleisten.
- Trotz einer verbesserten Absorberqualität, wodurch das Auftreten von pin-holes verringert wird, kann jedoch nicht auf den Puffer verzichtet werden. Das Auftragen des ZnO-Fensters über die Sputterdeposition verläuft nicht zerstörungsfrei für die darunter liegende Schicht. Der homogen abgeschiedene Puffer soll deshalb den Absorber vor einer Beschädigung und einer chemischen Reaktion während der ZnO-Abscheidung schützen.
- Auch bei Verwendung einer sanfteren Depositionsmethode für die Abscheidung des ZnO wie zum Beispiel die chemische Deposition aus der Gasphase (CVD) oder die metallorganische CVD (MOCVD) führt der Verzicht des Puffers zu einem deutlichen Effizienzverlust der fertigen Solarzelle. Die gute Gitteranpassung des CdS zum Chalkopyrit ermöglicht ein epitaktisches Wachstum auf dem CIGSSe [ 63 ]. Ein epitaktisches Wachstum von ZnO auf diesen Chalkopyriten scheint dagegen aufgrund der hohen Gitterfehlpassung nicht realisierbar [ 63 ]. In diesem Falle führt die schlechte Gitteranpassung zu einer hohen Dichte an Grenzflächenzustände [ 59 ].
- Das Metallkation des Puffers, beim CdS also das Cadmium, diffundiert zum gewissen Grade in den Cu-armen Oberflächenbereich des Absorbermaterials (etwa 10 nm tief in die Oberfläche) [ 64 ]. Im Falle des Cadmiums wird vermutet, daß es als Donator ( $Cd_{Cu}$ ) auftritt und somit zusätzliche positive Ladungen an der Puffer/Absorber-Grenzfläche liefert, was die Inversion des Leitungstyps des Absorbers an der Grenzfläche zum Puffer verstärkt [ 64 ]. Durch die starke Verbiegung von Valenz- und Leitungsband des Absorbers und der dadurch bewirkten Verschiebung der Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  zum Leitungsband hin werden somit Minoritätsladungsträger an der Grenzfläche zu Majoritätsladungsträgern.
- Eine besondere Rolle kommt der Badabscheidung des CdS-Puffers zu. Sie entfernt den Sauerstoff von Oxidverbindungen an der Absorberoberfläche (siehe auch Kapitel 5.3.1). Oberflächen-defekte an Korngrenzen beruhen meist auf positiv geladenen Se-Fehlstellen  $V_{Se}$  [ 65 ]. Durch Passivierung mit Sauerstoffatomen, z.B. über Ausheizen des Absorbers an Luft, wird die Zahl der Ladungen an den Korngrenzen herabgesetzt. Dies verringert beim Heteroübergang die Bandverbiegung. Ausserdem verkleinert die Passivierung die Rekombinationswahrscheinlichkeit der photogenerierten Elektronen [ 65 ]. Jedoch ist durch die Passivierung auch die Inversion des Leitungstyps des Absorbers an der Puffer/Absorber-Grenzfläche weniger stark ausgeprägt. Es wird vermutet, daß das chemische Bad durch das Entfernen von Sauerstoff an der Oberfläche (jedoch nicht an den Korngrenzen) positiv geladenen Oberflächenzustände wiederherstellt und daß sich dadurch eine verbesserte Inversion

des Leitungstyps an der Grenzfläche einstellt [ 66 ].

- Leider ist die Leerlaufspannung des Bauelements durch die Grenzflächenrekombination limitiert (siehe Kapitel 5.3.1). Zusätzlich zur Leitungstyp-Inversion an der Grenzfläche soll daher auch eine geringe Rekombinationsgeschwindigkeit an der Oberfläche vorherrschen. Sich ungünstig auswirkende Grenzflächenzustände, so wird angenommen, könnten ebenfalls durch das chemische Bad passiviert werden [ 66 ]. Hiermit sind jedoch nicht die für die Leitungstyp-Inversion zuständigen, flachen Donatorzustände gemeint.
- Von herausragender Bedeutung für die Photostromsammlung und den Diodenstrom ist der Bandverlauf der Heterostruktur. In einem stark idealisiertem Modell [ 68 ], welches von einem abrupten Heteroübergang zwischen Puffer und Absorber ausgeht, weist der Bandverlauf Barrieren auf, die von den Ladungsträgern überwunden werden müssen. Die Höhen dieser Barrieren, die den Ladungsträgertransport limitieren, hängt stark von der Gestaltung der Puffer/Absorbergrenzfläche ab [ 69-71 ], also u.a. auch von der chemischen Zusammensetzung der Absorber/Puffer-Grenzfläche.

### 5.1.2 Anforderungen an alternative Pufferschichten und Abscheidungsverfahren

Da das CdS das Schwermetall Cadmium enthält, ist der Einsatz dieses Materials in Chalkopyrit-Solarzellen ökologisch ungünstig. Mit einer Bandlückenenergie von 2.42 eV [ 72 ] ist dessen Transparenz im Bereich der optischen Absorption des CIGSSe-Basismaterials nur oberhalb einer Wellenlänge von 500 nm gegeben. Darunter führt die Ver-

wendung von CdS zu einem Absorptionsverlust. Wie in Kapitel 5.4.2 gezeigt wird ist die Zahl der zum Photostrom beitragenden Ladungsträger hier verringert und somit die Effizienz der Solarzelle verschlechtert. Aus diesem Grund und wegen der Toxizität des Cadmiums ist man bestrebt, in der Großproduktion Alternativen zur CdS-Pufferschicht einzusetzen oder zumindest die Cadmiummenge in der Zelle drastisch zu reduzieren. Daneben erweist sich die Abscheidung der Pufferschicht aus dem chemischen Bad (CBD) bei der Fertigung von Solarzellen im industriellen Maßstab wegen des großen Materialverbrauchs (Kapitel 2.1) als aufwendig.

Will man Alternativen zu CdS und zum CBD-Verfahren finden, so müssen die in dem vorangegangenen Abschnitt 5.1.1 erläuterten Funktionen und Aufgaben von Puffer und Abscheidungsverfahren erfüllt bleiben. Was die Deposition anbelangt, so muß diese in erster Linie eine homogene Bedeckung des Absorbers mit der Pufferschicht gewährleisten. Hinsichtlich dieser Anforderung erscheint das neue ILGAR-Verfahren für die Pufferabscheidung besser geeignet.

Bei der Wahl eines alternativen Puffers müssen als erstes die Veränderungen des Heteroübergangs bedacht werden. Nur durch einen günstigen Bandverlauf des Heteroübergangs ist eine gute Photostromsammlung und ein hoher Diodenstrom gewährleistet. Die Verwendung eines alternativen Puffermaterials führt wegen seiner Materialeigenschaften zu einem anderen Bandverlauf an der Absorber/Puffer-Grenzfläche. Grund hierfür ist der Abstand seines Leitungsbandminimums zum Fermi-Niveau und zum Vakuumniveau und auch seine Bandlückenenergie, die sich von denen des CdS unterscheiden. Der möglicherweise veränderte Ladungsträgertransport von Elektronen und Löchern hat Auswirkungen auf Füllfaktor, Diodenstrom und Leerlaufspannung [ 66 ].

Eine vielversprechende Alternative zum CdS stellt ZnS dar. CIGSe-Zellen mit einer ZnS-Pufferschicht erreichten bislang im Labormaßstab mit dem Zellaufbau

ZnO:Al/CBD-ZnS/CIGSe/Mo/Soda-Lime-Glas einen Wirkungsgrad von bis zu 17.7 % [ 73 ].

Wegen der vielversprechenden Eigenschaften des ZnS als Pufferschicht (z.B. der großen Bandlückenenergie von  $E_{\text{gap}} > 3.7 \text{ eV}$ ) wird diese Verbindung auch bei der ILGAR-Pufferprozessierung verwendet und auf das CIGSe-Chalkopyrit systematisch angepaßt. Zunächst werden allerdings die Abscheidebedingungen von ZnS in Bezug auf eine optimale Zelleneffizienz eingestellt und danach erst die physikalischen Hintergründe für diese gute Effizienz untersucht (Zitat:“ it worked first, and was explained later“, U.Rau und H.W. Schock [ 66 ]). Um einen direkten Vergleich von ILGAR- und CBD-Verfahren zu haben, werden aber auch ILGAR-CdS- und CBD-CdS-gepufferte CIGSe-Solarzellen untersucht. Hierdurch ist es möglich, verfahrensbedingte Auswirkungen auf die Solarzelleneffizienz herauszuarbeiten.

## 5.2 Diagnostik für die Entwicklung der Dünnschichtsolarzelle

### 5.2.1 Wirkungsweise der Solarzelle und Zellenparameter

Eine Solarzelle ist eine photoempfindliche Diode. Unter Beleuchtung generiert sie Ladungsträger, die durch den Einfluß eines elektrischen Feldes transportiert werden.

Als Kriterium der Solarzelleneffizienz dienen die sogenannten Zellenparameter, die sich aus der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle ergeben. Um eine flächenbezogene Aussage treffen zu können, wird i.a. anstelle des Stroms  $I$  die auf die gesamte ausgeleuchtete Zellenfläche  $A_{\text{total}}$  bezogene Stromdichte  $J$  betrachtet. Die maximale Leistung  $P_m$ ,

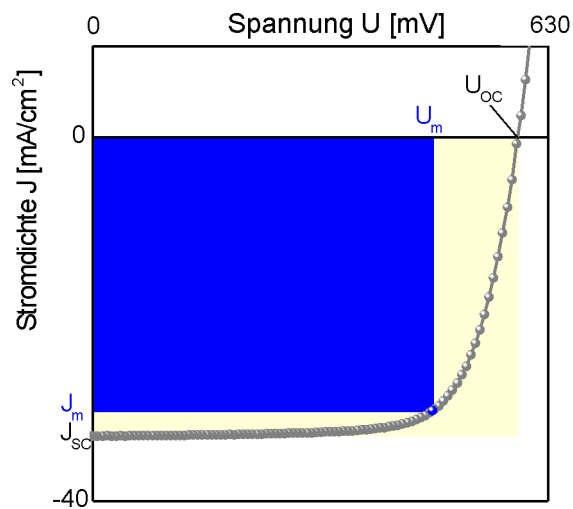


Abbildung 34: Schematische Darstellung einer Kennlinie mit Parametern zur Bestimmung des Wirkungsgrades einer Solarzelle.

$$P_m = I_m \cdot U_m = J_m \cdot U_m \cdot A_{\text{total}} \quad (26)$$

die von der Solarzelle geliefert wird, ist durch das größte in die Strom-Spannungs-Kennlinie einbeschriebene Rechteck im positiven Spannungsbereich gegeben (blaues Rechteck, Abbildung 34). Weitere ausgezeichnete Punkte der Kennlinie sind die Leerlaufspannung  $U_{OC}$  und die Kurzschlußstromdichte  $J_{SC}$ . Die Leerlaufspannung ist diejenige Spannung, bei der unter stationärer Beleuchtung  $J=0$  ist;  $J_{SC}$  ist die Stromdichte bei  $U=0$ . Der Füllfaktor ist ein Maß für die Form der J-U-Kennlinie. Die von  $U_{OC}$  und  $J_{SC}$  und von  $U_m$  und  $J_m$  aufgespannten Rechtecke werden hierbei ins Verhältnis gesetzt:

$$FF = \frac{J_m \cdot U_m}{J_{SC} \cdot U_{OC}} \quad (27)$$

Das Verhältnis aus maximaler, von der Zelle abgegebener Leistung zu einfallender Lichtleistung definiert den Wirkungsgrad der Solarzelle. Sei  $P$  die einfallende Lichtleistung je Fläche, so ergibt sich der Wirkungsgrad zu:

$$\eta = \frac{J_m \cdot U_m}{P} = \frac{FF \cdot J_{SC} \cdot U_{OC}}{P} \quad (28)$$

Zu Vergleichszwecken wird weltweit die J-U-Kennlinie unter internationalem Standard (IEC-Norm 904-3 (1989) Anhang III) ver-

messen, d.h. neben der Beleuchtungsintensität  $P$  von  $1000\text{W/m}^2$  (AM1.5 Beleuchtung) wird eine Zelltemperatur von  $T=25^\circ\text{C}$  gefordert. Oft wird die unbeleuchtete Zellenfläche, die Fläche unter den Ni/Al-Kontakten also, bei der Wirkungsgradberechnung nicht berücksichtigt und von der gesamten Diodenfläche abgezogen. Dann beziehen sich die Parameter auf die aktive Solarzellenfläche (active area).

In dieser Arbeit sind aber alle angegebenen Zellenparameter auf die Gesamtzellenfläche (total area) bezogen, d.h. es wird etwa 6 % Abschattung der Gesamtfläche bei der Parameter-Berechnung in Kauf genommen.

Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie wird stark von der Rekombination in der Heterodiode beeinflusst. Im allgemeinen unterscheidet man zwischen sechs verschiedenen Rekombinationsmechanismen in einer Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle. Hierbei handelt es sich um tunnelunterstützte oder thermisch aktivierte Rekombinationspfade in der Raumladungszone bzw. an der Puffer/Absorber-Grenzfläche [74]. Sind  $N$  dieser Rekombinationspfade in der Heterodiode vorhanden, so überlagern sich deren Beiträge zur Gesamtstromdichte  $J$  additiv [74]:

$$J = \sum_{i=1}^N J_{0i} \cdot \left( \exp\left[ \frac{qU}{A_i k_B T} \right] - 1 \right) \quad (29)$$

Jeder dieser Beiträge ist somit über eine Sperrsättigungsstromdichte  $J_{0i}$  und über einen Diodenfaktor  $A_i > 1$  gekennzeichnet. Rekombinationsmechanismen mit großem  $A_i$  dominieren bei kleiner Spannung  $U$  vice versa, so daß die einzelnen Prozesse prinzipiell aus dem Verlauf der Kennlinie in unterschiedlichen Spannungsbereichen extrahiert werden können. Doch müssen bei realen Heterostrukturen nicht-ideale Effekte, wie Schicht- und Kontaktwiderstände (Serienwiderstand  $R_S > 0$ ) und Kurzschlüsse (Parallelwiderstand  $R_P < \infty$ ), mitberücksichtigt werden.

In einem empirischen Modell (Abbildung 35) wird zu Gleichung (29) ein sogenannter

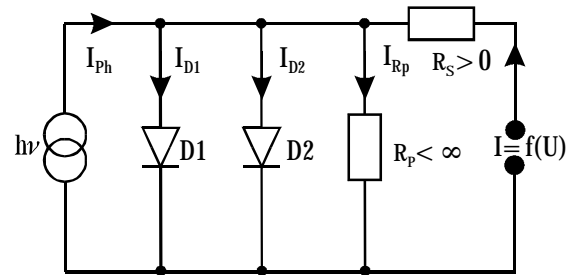


Abbildung 35: Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Kennlinie einer photoempfindlichen Diode, in der zwei unterschiedliche Rekombinationsmechanismen (Dioden D1 und D2) auftreten und Serienwiderstand  $R_S$  und Parallelwiderstand  $R_P$  den Verlauf der Kennlinie beeinflussen.

Serienwiderstand  $R_S$  hinzugefügt, der den effektiven Beitrag der einzelnen Schichtwiderstände und der Kontaktwiderstände zwischen den Schichten zusammenfaßt. Zusätzlich wird ein effektiver Parallelwiderstand  $R_P$  berücksichtigt, der Kriechströme längs der Korngrenzen des Absorbers, sowie Kurzschlüsse miteinbezieht, die von pin-holes verursacht sind. Die J-U-Kennlinie unter Beleuchtung erhält man in dem idealisierten Modell durch Subtraktion eines konstanten Photostroms  $J_{Ph}$  von der unbeleuchteten J-U-Kennlinie. Wiederum verallgemeinert auf  $N$  Rekombinationsmechanismen ergibt sich unter Zuhilfenahme des Ersatzschaltbildes (Abbildung 35) für die Hellkennlinie einer nicht-idealen Diode:

$$J = \sum_{i=1}^N J_{0i} \cdot \left( \exp\left[ \frac{q(U - R_S J)}{A_i k_B T} \right] - 1 \right) + \frac{U - R_S J}{R_P} - J_{Ph} \quad (30)$$

Im stark idealisierten Zwei-Dioden-Modell, auf das sich das Ersatzschaltbildes in Abbildung 35 bezieht, wird von zwei Rekombinationsmechanismen ausgegangen. Die Diode D1 (Abbildung 35) berücksichtigt die Rekombination im Bahngebiet des Absorbers, bei der der Diodenfaktor einen theoretischen Wert von  $A_1=1$  einnimmt [74]. Die zweite Diode bringt die thermisch aktivierte Rekombination in der Raumladungszone zum Ausdruck. Besteht nur eine Störstelle (Rekombinationszentrum) in der Mitte der Bandlücke

$E_{\text{gap}}$  des Absorbers, so nimmt der Diodenfaktor einen theoretischen Wert von  $A_2 = 2$  ein [ 74 ]. Abweichungen der beiden Diodenfaktoren, bestimmt aus J-U-Kennlinien von Solarzellen, deuten auf zusätzliche Rekombinationspfade in der Zelle.

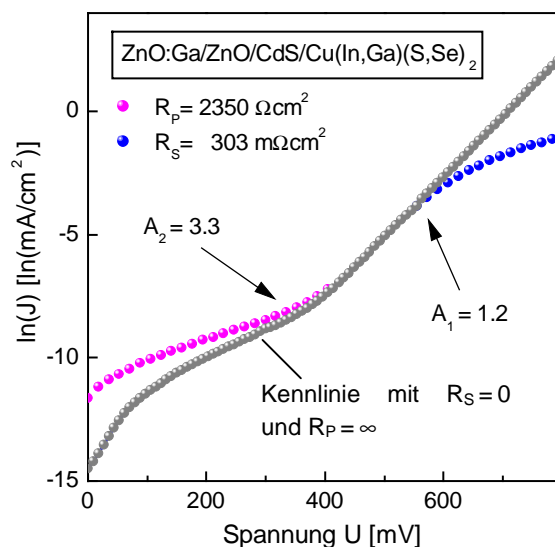


Abbildung 36: Einfluß unterschiedlicher Rekombinationsmechanismen ( $A_1$ ,  $A_2$ ) und der Widerstände ( $R_S$ ,  $R_P$ ) auf den Verlauf der unbeleuchteten Kennlinie einer CdS-gepufferten CIGSSe-Solarzelle.

Die verschiedenen Variablen in Gleichung (30) dominieren in unterschiedlichen Spannungsbereichen der Kennlinie (Abbildung 36). Während sich der Parallelwiderstand  $R_P$  im niedrigen Spannungsbereich auswirkt ( $U < 400$  mV, Abbildung 36), ist der Serienwiderstand  $R_S$  für das Abknicken der Kennlinie bei hohen Spannungen verantwortlich ( $U > 575$  mV, Abbildung 36). Im Idealfall ist  $R_P$  unendlich groß (Abbildung 36, graue Kurve); bei effizienten Solarzellen liegt er jedoch im Bereich  $R_P < 4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ . Mit kleiner werdendem Parallelwiderstand beobachtet man einen zunehmend ohmschen Charakter der Kennlinie. Der Kurzschlußstrom bleibt zwar konstant, doch verschlechtern sich Füllfaktor und Leerlaufspannung. Bei der idealen Diode wäre der Serienwiderstand  $R_S$  gleich Null. Er liegt jedoch im Größenbereich von  $R_S < 1 \Omega\text{cm}^2$ . Mit zunehmendem Serienwiderstand verschiebt sich die Kennlinie hin zum

ohmschen Verhalten bei konstanter Leerlaufspannung. Der Füllfaktor verringert sich.

## 5.2.2 Photoelektronen-Spektroskopie – eine Methode zur Grenzflächenanalyse

Aus Abschnitt 5.1.1 wird deutlich, daß für effiziente Dünnschichtsolarzellen u.a. die Gestaltung der einzelnen Heteroübergänge hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung wichtig ist. Zur Entwicklung eines neuen Abscheidekonzepts für Pufferschichten von Solarzellen wurden im Rahmen dieser Arbeit daher erste Schritte zur Identifizierung der chemischen Zusammensetzung der Puffer/Absorber-Grenzfläche unternommen.

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Grenzflächen und Oberflächen wird die Oberflächen-sensitive Photoelektronen-Spektroskopie (PES) benutzt. Eine detaillierte Beschreibung der Analysemethode findet sich bei S. Briggs [ 78 ]. Hier soll nur die prinzipielle Arbeitsweise des Meßverfahrens aufgeführt werden.

Grundlage der Photoelektronen-Spektroskopie ist der photoelektrische Effekt [ 79–82 ]. Elektronen werden mit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  aus dem Festkörper herausgelöst, wenn ultraviolette [Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy (UPS)] bzw. Röntgen-Licht [X-Ray-Photoelectron Spectroscopy (XPS)] auf den Festkörper trifft:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind}} - \Phi_P \quad (31)$$

$h\nu$  ist die Photonenenergie,  $E_{\text{bind}}$  die Bindungsenergie des Elektrons im Atom und  $\Phi_P$  die aufzubringende Austrittsarbeit.

Zudem tritt der Auger-Effekt auf, ein Sekundärprozeß, der zu weiteren Linien im XPS-Übersichtsspektrum führt. Die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  des detektierten Sekundärelektrons ergibt sich beispielsweise bei einem Primärelektron aus der K-Schale und dem Sekundärelektron aus der L-Schale beim

Übergang eines weiteren Elektrons von der L- in die K-Schale zu [ 84 ]:

$$\begin{aligned} E_{kin} &= E_K - E_L - E_L - \Delta E_C \\ &= E_K - 2 \cdot E_L - \Delta E_C \end{aligned} \quad (32)$$

Der Term  $\Delta E_C$  berücksichtigt die zusätzliche Coulombwechselwirkung des Elektrons mit dem nun zweifach ionisierten Atom (screening) sowie die Wechselwirkungsenergie der zwei verbleibenden Löcher. Die genaue Nomenklatur der einzelnen Auger-Signale ist ebenfalls bei S. Briggs [ 78 ] zu finden.

Die energetische Position der Emissions- und Auger-Linien hängt von den chemischen Bindungsverhältnissen des Elements ab, von dem die emittierten Elektronen stammen. Eine Aussage über die chemische Umgebung eines Elements läßt sich treffen, indem beide dem Element zuzuordnenden Linienarten kombiniert werden: Durch Einführen eines „modifizierten“ Auger-Parameters  $\alpha + h\nu$  [ 85 ], dessen Wert unabhängig von der gewählten Anregungsenergie  $h\nu$  ist, ist dieser eindeutig für die chemische Umgebung eines Elements bestimmt:

$$\begin{aligned} \alpha + h\nu &= E_{kin}(A) - E_{kin}(P) + h\nu \\ &= E_{kin}(A) + E_{bind}(P) \end{aligned} \quad (33)$$

Er setzt sich aus der kinetischen Energie der Auger-Elektronen  $E_{kin}(A)$  und der Bindungsenergie  $E_{bind}(P)$  der Photoelektronen eines Elements zusammen. Der Vorteil bei der Verwendung dieses Parameters gegenüber der ausschließlichen Benutzung von Linienposi-

tionen einzelner Emissionslinien liegt darin, daß sein Wert weder durch statische Aufladungen, noch durch die Anwesenheit von Grenzflächen- und Oberflächenpotentiale beeinflusst wird.

Quantitative stöchiometrische Aussagen über die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche sind prinzipiell mittels PES möglich, doch mit einer aufwendigen Fehleranalyse verbunden [ 78 ]. Speziell bei den hier betrachteten polykristallinen CIGSSe-Oberflächen sind quantitative Aussagen mit großen Fehlern behaftet [ 86 ]. In dieser Arbeit wird daher von einer stöchiometrischen Analyse abgesehen. Sehr wohl können jedoch relative Intensitätsänderungen der Elemente erkannt und Oberflächenveränderungen bei verschiedenen Proben semi-quantitativ herausgearbeitet werden.

Die im folgenden beschriebenen XPS-Untersuchungen wurden mit einem modifizierten VG ESCALAB MkII durchgeführt. Der Basisdruck betrug hierbei  $2-5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Für die X-ray-Auger-Elektronen-Spektroskopie (XAES) und für die XPS-Experimente wurde Mg  $K\alpha$ -Strahlung ( $h\nu = 1253.56$  eV) verwendet. Die Emissionsspektren wurden mit einer Analysatorpassenergie von  $E_{pa\beta} = 20$  eV, die Auger-Spektren mit  $E_{pa\beta} = 50$  eV aufgenommen. Die Untersuchung erfolgte in Zusammenarbeit mit Dr. C. Heske und L. Weinhardt am Lehrstuhl von Prof. Dr. E. Umbach an der Universität Würzburg.



### 5.3 Einfluß der Oberflächen-Modifikation des Absorbers auf die Bauelement-Eigenschaften

Ein wichtiger Unterschied zwischen ILGAR- und CBD-Verfahren bei der Pufferschicht-deposition besteht in der Prozeßtemperatur. Beim CBD verweilt der Absorber je nach Rezept während der Abscheidezeit von 7 min in der 60°C - 80°C warmen Abscheidelösung [ 75 ]. Ein Bruchteil dieser Zeit, nämlich nur während des Aufenthaltes im Ofen, ist der Absorber bei der ILGAR-Sulfid-Pufferabscheidung einer höheren Temperatur von 125°C ausgesetzt. Die Spülschritte und, was noch wichtiger ist, das Auftragen des Ausgangssalzes finden dagegen bei Raumtemperatur statt.

Im folgenden werden die Ergebnisse für unterschiedlich vorbehandelte CIGSSe-Dünnschichtsolarzellen gezeigt: Die verwendeten Absorber stammen von den Firmen Siemens Solar Industries, Camarillo, USA und Siemens Solar GmbH, München, Deutschland. Dementsprechend wird die Bezeichnung Camarillo-Absorber und München-Absorber gelten.

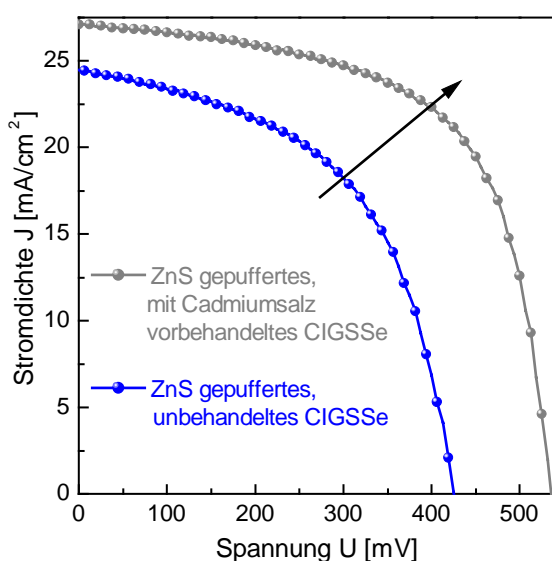


Abbildung 37: Verbesserung der J-V-Charakteristik einer ILGAR-ZnS gepufferten CIGSSe-Dünnschichtsolarzelle durch chemische Vorbehandlung des Camarillo-Absorbers in einem Cadmiumsalzbad.

Eine fertige, ILGAR-ZnS-gepufferte CIGSSe-Solarzelle (Abscheidebedingung M1, Anhang AIII) besitzt ohne chemische Vorbehandlung des Absorbers (Camarillo) einen bescheidenen Wirkungsgrad  $\eta$  von nur 5.5 % (Abbildung 37, blaue Kurve). Führt man vor der eigentlichen Pufferschichtabscheidung beim ILGAR-Prozeß dagegen, wie von K. Ramanathan [ 75 ] vorgeschlagen, eine chemische Vorbehandlung des Absorbers durch, so erhöht sich der Wirkungsgrad unter sonst gleichen Abscheidebedingungen des Puffers auf  $\eta=9.0\%$ . Eine detaillierte Beschreibung der Cadmium-Vorbehandlung ist dem Anhang AIII zu entnehmen. Unter AM 1.5 Beleuchtung steigt die Leerlaufspannung von 425 mV auf 535 mV, die Kurzschlußstromdichte von 24.5 mA/cm<sup>2</sup> auf 27.1 mA/cm<sup>2</sup> und der Füllfaktor von 52.5 % auf 61.9 %. Alle vier Zellenparameter lassen sich also über eine chemische Vorbehandlung des Absorbers deutlich verbessern. Auch bei ILGAR-CdS-gepufferten Zellen wird eine deutliche Wirkungsgrad-erhöhung um  $\Delta\eta=3.4\%$  (abs.) durch die Vorbehandlung des Absorbers im Cadmiumsalzbad erzielt. Nimmt man dagegen diese Behandlung vor einer CBD-CdS-Pufferschichtabscheidung vor, so ist damit keine merkliche Effizienzsteigerung der Solarzelle zu erreichen; der Wirkungsgrad erhöht sich um weniger als  $\Delta\eta=0.5\%$  absolut bezogen auf eine CBD-CdS-gepufferte Referenzprobe ohne Vorbehandlung.

#### 5.3.1 Verfahren der Oberflächen-modifikation des Absorbers

Die chemische Badabscheidung umfaßt demnach schon die Prozesse, die während der Vorbehandlung des Absorbers im Metallsalzbad ablaufen.

- In beiden Bädern liegt das Metallion als Metallammin-Komplex vor.
- Beide Bäder besitzen zudem einen hohen Anteil an Ammoniak

- und eine relativ hohe Temperatur von 60°C bzw. 80°C [ 75 ].

Dagegen verfügt die ILGAR-Ausgangssalzlösung über keine der drei Gemeinsamkeiten. Wichtige Funktionen der Pufferschichtabscheidung (siehe Kapitel 5.1.1) werden also über das ILGAR-Verfahren bisher nicht erfüllt. Deren Berücksichtigung im ILGAR-Prozess soll in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

Ein Camarillo-Absorber, der in der ammoniakalischen Cadmiumsalzlösung behandelt, jedoch ohne Pufferschicht zur Solarzelle fertig prozessiert wurde, zeigt einen Wirkungsgrad von  $\eta = 9.6\%$  (Behandlung (4), Tabelle 4). Die entsprechende Probe, die zusätzlich eine ILGAR-ZnS-Schicht enthält (Abbildung 37) besitzt einen schlechteren Wirkungsgrad  $\eta = 9.0\%$ . Dies weist darauf hin, daß die Pufferabscheidebedingung M1 (Anhang AIII) nicht optimiert ist. Bei der Entwicklung eines Metallsalzbades zur Vorbehandlung des Absorbers wird daher die Effizienz von pufferfreien Camarillo-Zellen als Optimierungskriterium dienen.

Um den Cadmium-Gehalt der CIGS<sub>Se</sub>-Dünnschichtsolarzellen zu vermeiden, wird das Cadmiumsalz bei der Vorbehandlung durch ein anderes ersetzt: Für ZnS-Pufferschichten liegt es nahe, ein Zinksalz, z.B. ZnCl<sub>2</sub> für die Behandlung zu verwenden. Ersetzt man im Bad die Cadmiumionen durch dieselbe Menge Zinkionen (diese liegen ebenfalls als Ammin-komplex in der Lösung vor), so ergeben sich bei einer pufferfreien Zelle deutlich schlechtere Zellenparameter (Behandlung (2), Tabelle 4).

Theoretische Berechnungen der Zink- und Cadmium-Diffusion in die CuInSe<sub>2</sub>-Schicht sagen eine leichtere Diffusion von Cd als von Zn voraus [ 73 ]. Auch experimentelle Ergebnisse von CuInSe<sub>2</sub>-Solarzellen mit ZnO-Pufferschichten weisen auf dieses Verhalten hin [ 76 ]. Wenn bei der Vorbehandlung des

Tabelle 4: Einfluß der unterschiedlichen Vorbehandlung des Absorbers auf die Zellenparameter der fertigen, pufferfreien CIGS<sub>Se</sub>-Solarzelle, bestimmt unter Standardbedingungen (Abschnitt 5.2.1).

Behandlung	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA/ cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	η [%]
Zn-DMSO	397	28.1	57.5	6.4
Niedrig konzentrierte Zn-Lösung	336	26.6	54.3	4.9
Hoch konzentrierte Zn-Lösung	491	32.2	57.0	9.0
Cd-Lösung	485	31.9	62.3	9.6
unbehandelt	257	29.6	51.6	3.9

Absorbers ein Diffusionsprozeß des Metallions in die Kristallite oder die Korngrenzen des Chalkopyrits stattfindet und die eindiffundierten Ionen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften des Bauelements haben, so muß (wegen der Temperaturabhängigkeit der Diffusion) die Metallsalzbadtemperatur direkte Auswirkungen auf die Zellenparameter haben. Um den Einfluß des Ammoniaks im Bad auszuklammern und um Badtemperaturen über 100°C zu erlauben, wurde zur Überprüfung dieses Sachverhalts 2mM ZnCl<sub>2</sub> in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst (Siedepunkt: 189°C, [ 9 ]). Camarillo-Absorber wurden darin jeweils für zehn Minuten bei unterschiedlicher Badtemperatur behandelt. Wegen der Explosionsgefahr von erhitztem DMSO wurden die Experimente auf ein Minimum reduziert und unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt.

Mit ansteigender Badtemperatur führt diese Vorbehandlung zu Solarzellen mit besserer Leerlaufspannung. Abbildung 38 zeigt diesen Zusammenhang. Dabei ist jeweils die Leerlaufspannung U<sub>oc</sub> (unter AM 1.5 Beleuchtung) der im Wirkungsgrad besten drei von acht

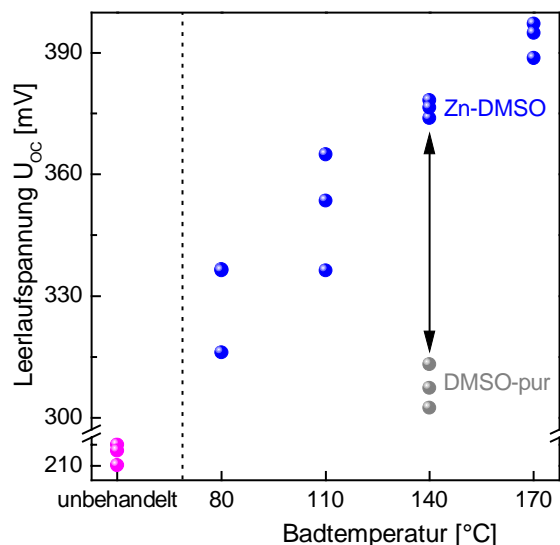


Abbildung 38: Einfluß der Badtemperatur bei der Zinkchlorid-DMSO-Behandlung (blau) auf die Leerlaufspannung der fertigen Solarzelle unter AM 1.5 Beleuchtung. Vergleich mit der Leerlaufspannung von unbehandelter und in purem DMSO behandelter Probe.

Zellen auf jeder Probe dargestellt. Ausschließlich mit einem Reinigen der Absorberoberfläche und der Passivierung von Oberflächendefekten durch das DMSO selbst ist dieser Anstieg der Leerlaufspannung nicht zu erklären. Die Zellenperformance einer in purem DMSO bei 140°C behandelten Probe (Abbildung 38, graue Datenpunkte) ist schlechter als bei einer Behandlung mit einer Zinksalzlösung. Wie der Vergleich mit einer unbehandelten Probe zeigt (Abbildung 38, magenta Datenpunkte), ist  $U_{OC}$  durch die Reinigung in purem DMSO aber leicht verbessert.

Der Befund des Anwachsens von  $U_{OC}$  mit steigender Badtemperatur bei der Zinksalz-Behandlung läßt folgende Erklärung zu: die Absorberoberfläche ist bei CIGSSe in der Regel Kupfer-arm [ 66 ]. Zieht man Parallelen zur vermuteten Cd-Diffusion in die Absorberoberfläche (siehe S. 49), so können auch Zinkionen die Position von Kupferleerstellen einnehmen und dort als Donatoren ( $Zn_{Cu}$ ) fungieren. Der Diffusionsvorgang ist temperaturabhängig, so daß mit steigender Badtemperatur mehr Zink in die Oberfläche

eingebaut wird. Diese zusätzlichen positiven Ladungen würden die Leitungstyp-Inversion an der Fenster/Absorber-Grenzfläche verstärken [ 64 ]. Hierdurch vergrößert sich die Potentialdifferenz  $\Phi^p$  zwischen Fermi-niveau und Valenzbandkante des Absorbers an der Puffer/Absorber-Grenzfläche [ 53 ]. Diese stellt zugleich eine Barriere für die im Fenster generierten Löcher dar. Mit steigender Barrierenhöhe verringert sich die Löcher-Rekombination an der betrachteten Grenzfläche. Im Falle dieses Rekombinationspfades gilt nun für die Leerlaufspannung [ 66 ]:

$$U_{OC} = \frac{\Phi^p}{q} + \ln\left(\frac{q S_p N_V}{J_{SC}}\right) \quad (34)$$

( $q$  ist die Elementarladung,  $S_p$  die Rekombinationsgeschwindigkeit für Löcher an der betrachteten Grenzfläche,  $N_V$  die effektive Zustandsdichte im Valenzbandmaximum und  $J_{SC}$  die Kurzschlußstromdichte). Mit Größerverändern der Potentialbarriere nimmt nach Gleichung (34) die Leerlaufspannung linear zu.

Damit kann der Anstieg der Leerlaufspannung mit Erhöhung der Behandlungstemperatur erklärt werden. Ein direkter Nachweis für den Einbau von Zinkionen in die Absorberoberfläche wurde jedoch aus Sicherheitsgründen nicht mehr geführt; die hier untersuchte Experimentenreihe wurde bewußt minimal gehalten. Obwohl man zum nachgewiesenen Cd-Einbau Parallelen ziehen kann [ 76 ], bleibt es im Falle der Zinkdiffusion bisher nur bei Indizien.

Das Zn-DMSO-Experiment zeigt aber die Notwendigkeit von Badtemperaturen oberhalb 100°C bei der Vorbehandlung. Erst hierdurch kommt es zu einer effektiven chemischen Veränderung mit Zinksalzlösungen niedriger Konzentration (vergleiche die bei 80°C geführte wäßrige Zink-Vorbehandlung (2) mit der bei 170°C durchgeführten Zn-DMSO-Behandlung (1) in Tabelle 4). Will man wie bei der Cd-Vorbehandlung Temperaturen unter 100°C benutzen, so kann nur durch starke

Erhöhung der Zinksalzkonzentration die Vorbehandlung effizient gestaltet werden. Benutzt man statt einer 1.5 mM eine 40 mM, wäßrige  $ZnCl_2$ -Lösung, die 5 M Ammoniak enthält (Anhang AIII), so erreichen damit behandelte Puffer-freie Camarillo-Solarzellen einen Wirkungsgrad von  $\eta = 9.0\%$  (Behandlung (3), Tabelle 4). Die Zellenparameter sind nun also vergleichbar mit denen der Cd-vorbehandelten Zelle.

Eine Steigerung der Solarzelleneffizienz durch Erhöhen der Zinksalzkonzentration unterstützt die Hypothese, daß die Behandlung des Absorbers in derartigen Lösungen zum Einbau von Zinkionen führt.

Eine Hauptaufgabe des im Bad befindlichen Ammoniaks ist die Komplexierung der Metallionen in der Lösung. Als Cadmium- bzw. Zinkamminkomplex in der Lösung ist eine Reaktion dieser Kationen zur Hydroxidverbindung unterdrückt, so daß ein Ausfällen von Metallhydroxid verhindert wird. Es gibt auch Hinweise, daß der bei der Behandlung in Überschuß angebotene Ammoniak Kupferionen des Absorbers als Amminkomplex herauslöst. Die Stabilität dieses Komplexes ist äußerst hoch [77]. Nach der Vorbehandlung des Absorbers in der Cadmiumsalz/ $NH_3$ -Lösung sind Kupfer und auch Selen im Bad nachgewiesen worden [75], welche nur aus der Absorberoberfläche stammen können. Die nach dem Herauslösen des Kupfers nun noch größere Kupfer-Armut an der Absorberoberfläche kann dann einen Einbau von Zn- bzw. Cd-Ionen forcieren. Um die chemischen Veränderungen an der Absorberoberfläche zu untersuchen, wurde im Rahmen der Arbeit die XPS-Analyse an chemisch modifizierten Absorbern durchgeführt (ab S. 59).

In der Lösung wird Ammoniak im Überschuß angeboten, so daß dieser auch schon ohne Metallsalz eine chemischen Veränderung der Absorberoberfläche bewirken kann. Die Oberfläche eines unbehandelten Camarillo-Absorbers zeigt im REM eine Morphologie

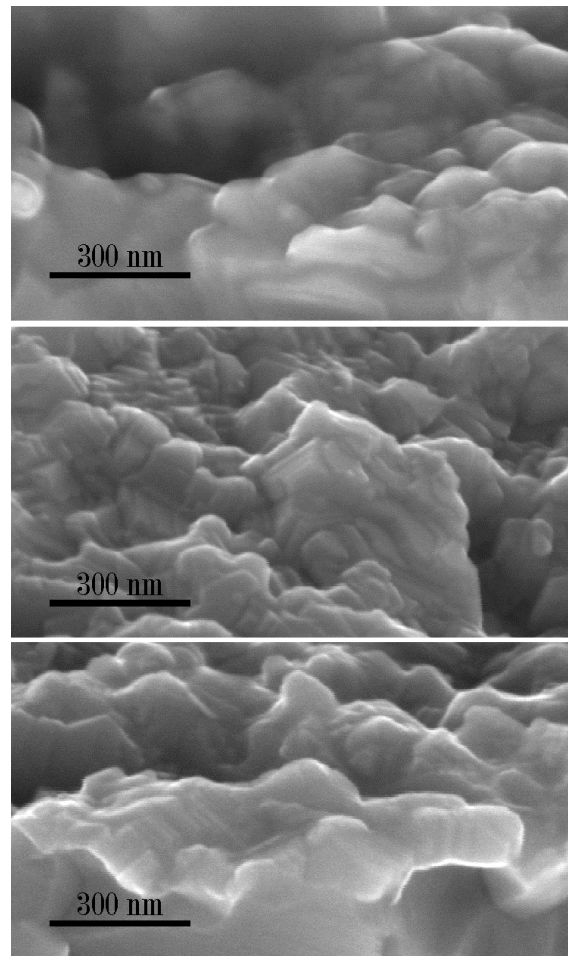


Abbildung 39: REM-Aufnahmen eines unbehandelten (oben), mit Ammoniak (Mitte) und eines mit Kaliumcyanid (unten) behandelten Camarillo-Absorbers.

ohne ausgeprägte natürliche Kristallitform (Abbildung 39, oberes Bild). Nachdem ein Camarillo-Absorber für 10 Minuten bei  $80^\circ C$  in einer 25-%-igen Ammoniaklösung aufbewahrt wurde, ist die ausgeprägte natürliche Kristallitform zu erkennen (mittleres Bild in Abbildung 39,). Scharfe Kanten und eine Stapelung von Kristallitplättchen werden sichtbar. Diese Morphologie wird auch nach dreiminütigem Ätzen des unbehandelten Camarillo-Absorbers in Kaliumcyanid KCN deutlich (Abbildung 39, unteres Bild). Beide Behandlungen des Absorbers verändern demnach die Oberflächenbeschaffenheit des Absorbers.

Einhergehend mit der Morphologieveränderung führen sowohl die KCN- wie auch die Ammoniak-Vorbehandlung der Absorber zu

einer Wirkungsgraderhöhung bei pufferfreien Solarzellen um  $\Delta\eta = 1\%$  (abs.) im Vergleich zu einer entsprechenden Zelle mit einem unbehandelten Absorber. Um die hierfür verantwortlichen Veränderungen der Absorberoberfläche durch Vorbehandlungen zu ermitteln, wird im folgenden die XPS-Analyse herangezogen.

Über einen Vergleich der XPS-Meßergebnisse von einem unbehandelten,  $\text{NH}_3$ -behandelten und einem KCN-geätzten Camarillo-Absorber wird auf eine chemische Modifizierung der Absorberoberfläche geschlossen. Die Proben stammen von ein und derselben,  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  großen CIGSSe-Absorberschicht, so daß die Reproduzierbarkeit der Solarzelleneffizienz gewährleistet war. Die XPS-Übersichtsspektren sind dem Anhang A IV zu entnehmen.

Wie das Übersichtsspektrum (Abbildung 40) der unbehandelten Camarillo-Probe zeigt, sind bis auf das Gallium, welches sich bevorzugt auf der zum Molybdän zugewandten Seite des Absorbers anlagert [ 87 ], alle Elemente von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  an der Absorberoberfläche vorhanden. Zusätzlich treten aber auch Meßsignale auf, die eindeutig den Elementen

Sauerstoff, Kohlenstoff und Natrium zugeordnet werden können. Natrium stammt aus dem Glassubstrat oder einer zusätzlich auf das Mo aufgetragenen Natriumverbindung (Abschnitt 5.1). Bei der Herstellung des Absorbers diffundiert es bis zur Absorberoberfläche, wo es allerdings nicht in elementarer Form vorliegt. Die Auger-Linie ( $\text{Na KL}_{23}\text{L}_{23}$ ) einer dicken metallischen Na-Schicht ist bei einer kinetischen Energie von  $E_{\text{kin}} = 994.3 \text{ eV}$  zu finden [ 88 ], wogegen das hier gefundene Na auf dem CIGSSe die Position  $E_{\text{kin}} = 990.1 \text{ eV}$  einnimmt. Diese Linienposition ist ca.  $\Delta E_{\text{kin}} = 0.6 \text{ eV}$  geringer als die von metallischem Na, welches auf die CIGSSe-Oberfläche aufgedampft wurde [ 88 ]. Natrium muß also in Form einer Verbindung auf der Oberfläche des CIGSSe-Absorbers vorliegen. Mögliche Verbindungen sind u.a.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ . Die Bindungsenergien von Na 1s, O 1s, C 1s, und Se 3d und die kinetische Energie der Auger-Linie von Na grenzen hierbei nach dem Ausschließungsprinzip die Zahl der möglichen Natriumverbindungen ein. Wie ein Vergleich der einzelnen Linien-Positionen zeigt (Tabelle 16, Anhang AIV-f) handelt es sich bei der auf der Absorberoberfläche präsenten Natriumverbindung wahrscheinlich um

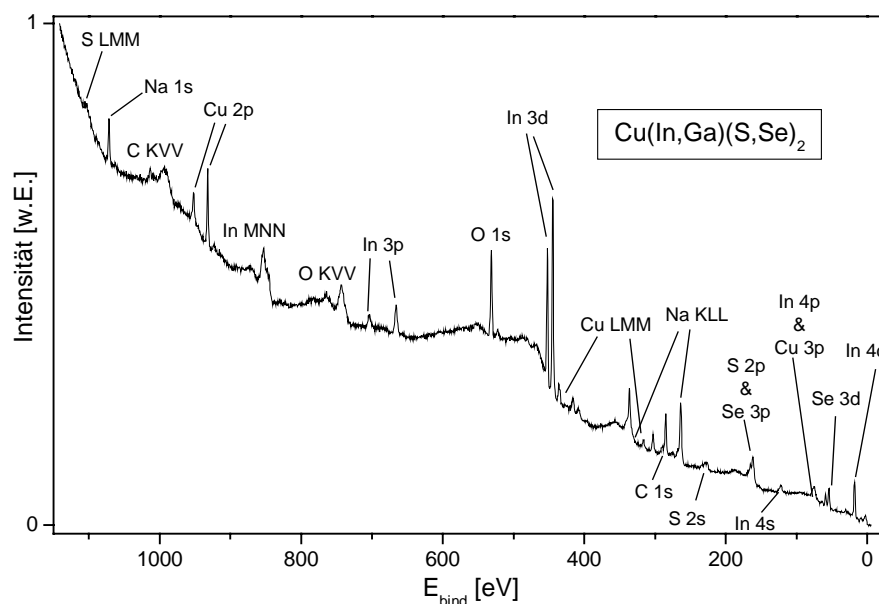


Abbildung 40: XPS-Übersichtsspektrum eines unbehandelten Camarillo-CIGSSe-Absorbers.

Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , was im Einklang zu den Untersuchungen von Kylvner steht [ 89 ]. Dieser geht davon aus, daß das im Glassubstrat enthaltene Natriumoxid  $\text{Na}_2\text{O}$  während der Hochtemperaturphase im Herstellungsprozeß des Absorbers durch das Molybdän zur Absorberoberfläche diffundiert. Dort kann es mit dem  $\text{CO}_2$  der Luft zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reagieren [ 90 ]:

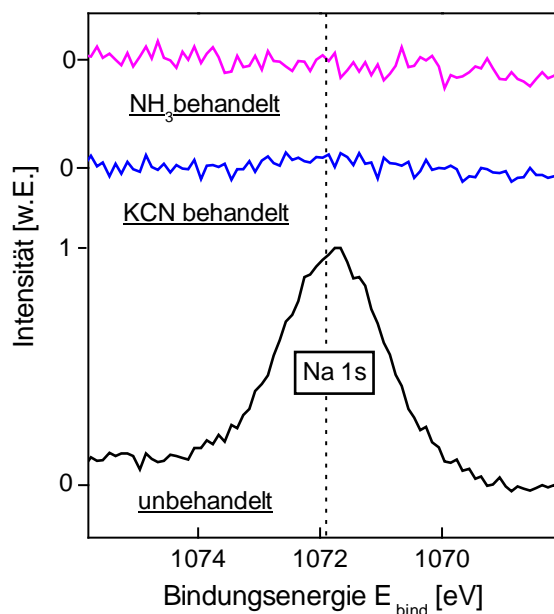
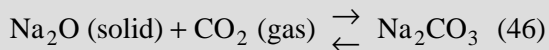


Abbildung 41: XPS-Energiebereich von Na 1s auf CIGSSe. Vergleich eines in KCN- bzw. Ammoniak behandelten Camarillo-Absorbers mit der entsprechenden unbehandelten Probe.

In Abbildung 41 ist zu erkennen, daß das Na 1s-Signal nach der Behandlung des Absorbers in einer wäßrigen KCN- bzw.  $\text{NH}_3$ -Lösung nicht mehr im Spektrum erkennbar ist. Wegen der hohen Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Wasser [ 91 ] spräche das hier erbrachte XPS-Ergebnis ebenfalls für das Auftreten dieser Natriumverbindung auf der Absorberoberfläche.

Neben dem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entfernt die  $\text{NH}_3$ - bzw. KCN-Lösung das auf der unbehandelten Absorberoberfläche vorhandene Selendioxid  $\text{SeO}_2$  (Abbildung 42,  $E_{\text{bind}} = 59.1 \pm 0.2 \text{ eV}$ ),  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ , was der ermittelten Linienposition

von  $E_{\text{bind}} = 59.1 \text{ eV}$  ebenfalls zugeordnet werden könnte, besitzt eine zur gemessenen Na 1s-Position verschiedene Lage dieser Emissionslinie (Tabelle 16, Anhang AIV-f) und kann daher ausgeschlossen werden.

Es gibt die Vermutung, daß das Auflösen von Natriumcarbonat in den Lösungen mit dem Verschwinden des Se 3d-Signals von  $\text{SeO}_2$  korreliert [ 88 ]. Es ist zum einen möglich, daß nur der Sauerstoff des Selendioxids entfernt

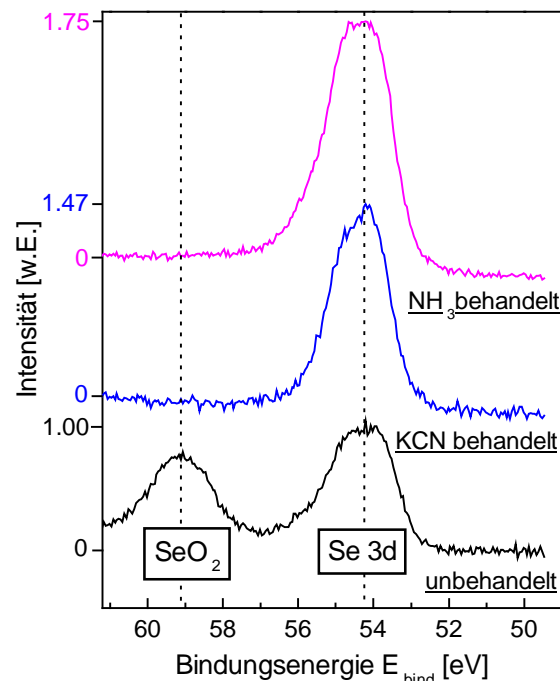


Abbildung 42: Veränderung der Se 3d-Linie des Camarillo-Absorbers durch die Ammoniak- und KCN-Behandlung.

wird und Selen auf der CIGSSe-Oberfläche in anderweitig gebundener Form zurückbleibt [in allen Se 3d-Spektren ist kein Signal von elementarem Se ( $E_{\text{bind}} = 55.6 \text{ eV}$  [ 92, 93 ]) zu erkennen]; genauso wahrscheinlich ist das vollständige Entfernen dieser Verbindung von der Absorberoberfläche. Für den letzteren Prozeß spräche das Auftreten von Selen im ammoniakalischen Cadmiumsalzbad nach einer Behandlung des Absorbers in dieser Lösung [ 75 ].

Mit dem Verschwinden des  $\text{SeO}_2$ -Signals erhöht sich das Se 3d-Signal (Abbildung 42); die energetische Position seiner Bindungs-

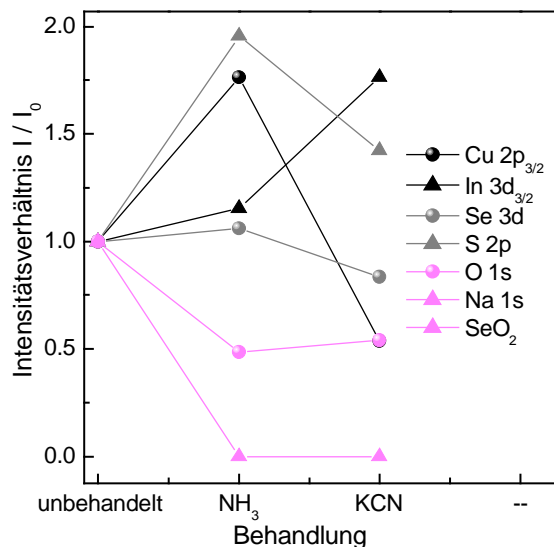


Abbildung 43: Intensitätsveränderungen einzelner XPS-Signale des CIGSSe-Camarillo-Absorbers durch dessen Behandlung in Ammoniak bzw. KCN. Hinsichtlich des Se 3d-Signals der unbehandelten Probe wurden die Intensitäten beider Linien berücksichtigt.

energie entspricht der von CIGSSe. Größere Mengen an SeO<sub>2</sub> im CIGSSe und an der Absorberoberfläche können lokale Ladungsträger-Inhomogenitäten verursachen und zudem zu einer verstärkten Rekombination

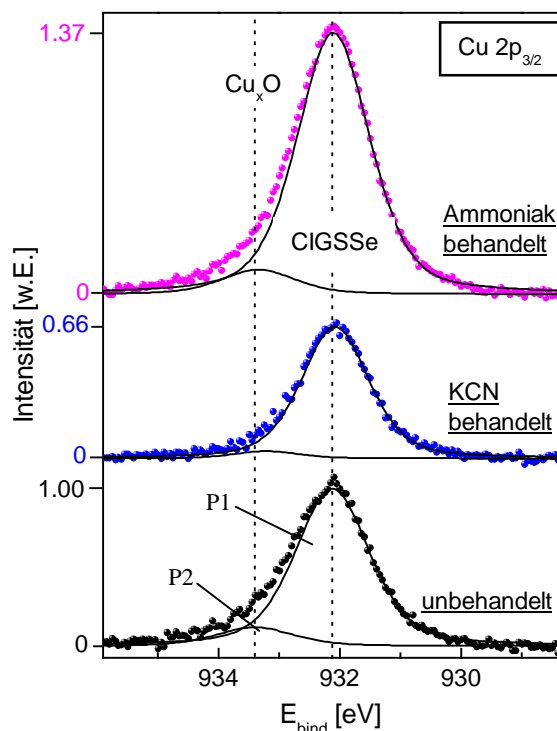


Abbildung 44: Intensitätsveränderung der angepaßten XPS-Cu 2p<sub>3/2</sub>-Linien P2 bei 933.4 eV durch unterschiedliche Behandlung des Camarillo-Absorbers.

führen [ 94 ]. Dies ist eine Erklärung dafür, warum die Behandlung des Absorbers in NH<sub>3</sub> bzw. KCN auch schon bei pufferfreien Solarzellen zu einer Wirkungsgraderhöhung um  $\Delta\eta = 1\%$  (abs.) führt.

Das SeO<sub>2</sub> sowie das Natriumcarbonat bedecken den unbehandelten Absorber und unterdrücken hierdurch die Intensitäten der CIGSSe-typischen Linien (Abbildung 43). Erst nach der Entfernung der beiden Verbindungen durch die Bäder nehmen diese Signale in ihrer Intensität deutlich zu. Eine Ausnahme ist das Cu 2p<sub>3/2</sub>-Signal der mit KCN behandelten Probe (Abbildung 43), dessen Intensitätserniedrigung im folgenden geklärt werden soll.

Die Cu 2p<sub>3/2</sub>-Linie nimmt bei allen Camarillo-Proben eine energetische Position von  $E_{\text{bind}} = 932.1 \pm 0.2 \text{ eV}$  ein. Dies ist ein typischer Wert für eine Cu-arme CIGSSe-Oberfläche (Anhang AIV-g und [ 95 ]). Die Linie ist jedoch asymmetrisch zu höheren Energien hin verbreitert, wobei der unbehandelte Absorber die stärkste Verbreiterung in Abbildung 44 aufweist. NH<sub>3</sub>- und KCN-Behandlung reduzieren diese Asymmetrie; hierbei ist das KCN am effektivsten. Die Cu 2p<sub>3/2</sub>-Linie kann mithilfe einer Überlagerung zweier symmetrischer Emissionslinien P1 und P2 angepaßt werden (Abzug eines linear angenommenen Untergrunds und Verwenden von Voigt-Funktionen). Der Hauptlinie P1 ist bei  $E_{\text{bind}} = 932.1 \pm 0.2 \text{ eV}$  zentriert, so wie man es für CIGSSe erwartet. Die bei den Proben unterschiedlich stark ausgeprägte zweite Linie P2 liegt im Bereich um  $E_{\text{bind}} = 933.4 \pm 0.2 \text{ eV}$  (siehe Tabelle 17, Anhang AIV). Unter

Tabelle 5: Intensitätsverhältnis Hauptlinie P1 (CIGSSe) zu Nebenlinie P2 (Cu<sub>x</sub>O) der Cu 2p<sub>3/2</sub>-Linie unterschiedlich behandelte Camarillo-Absorber.

Behandlung	I <sub>P1</sub> /I <sub>P2</sub>
unbehandelt	8.0 : 1
NH <sub>3</sub>	10.4 : 1
KCN	18.7 : 1

Berücksichtigung der Linienpositionen der Cu-LMM-Linie kann dieser Bereich der Bindungsenergie im Cu  $2p_{3/2}$ -Spektrum nur Kupferoxiden (Abbildung 44, Tabelle 17) zugeordnet werden.

Das Intensitätsverhältnis  $I_{P1}/I_{P2}$ , d.h. das Verhältnis der Flächen unter den Linien P1 und P2, ist in Tabelle 5 aufgelistet. Das Verhältnis steigt nach einer chemischen Behandlung des Absorbers zugunsten der Hauptlinie P1 an. Daraus kann geschlossen werden, daß durch Ammoniak- und KCN-Lösungen der Kupferoxidgehalt auf der Absorberoberfläche deutlich verringert wird. Beide,  $NH_3$  und Cyanidionen, können mit Kupfer einen Ammin- bzw. Cyanidkomplex eingehen. Hierbei komplexiert das Cyanid jedoch stärker [ 77 ]. Der Kupferoxidgehalt sinkt nach einer KCN-Behandlung deutlich ab und ist geringer als auf einer Absorberoberfläche nach der  $NH_3$ -Behandlung; die Nebenlinie P2 ist bei der KCN-behandelten Probe in Abbildung 44 nur noch andeutungsweise vorhanden.

Im Gegensatz zur  $NH_3$ -behandelten Probe, bei der die vom Absorber herrührenden Emissionslinien im XPS-Spektrum intensiver in Erscheinung treten, verringert sich die Cu  $2p_{3/2}$ -, S  $2p_{3/2}$ - und Se  $3d_{5/2}$ -Intensität nach einer KCN-Behandlung im Vergleich zur  $NH_3$ -behandelten Probe (Abbildung 43). Dies geschieht, obwohl dort auch nach Entfernen der Deckschicht mit Intensitätserhöhungen zu rechnen wäre. Der Intensitätsverlust läßt sich ebenfalls mit der Komplexeierungseigenschaft von KCN erklären: Gemäß der Auswertung der Cu  $2p_{3/2}$ - und Cu LMM-Linie (Anhang IV-g, Tabelle 17) ist nicht auszuschließen, daß Sekundärphasen wie Kupferselenide ( $Cu_xSe$ ) und Kupfersulfide ( $Cu_xS$ ) ebenfalls in der unbehandelten Absorberoberfläche vorliegen. Unter Ausbildung des sehr stabilen Kupfercyanid-Komplexes können bei der KCN-Immersion diese Phasen selektiv aus dem Absorber gelöst werden, ohne dabei das CIGSSe gravierend anzugreifen [ 96 ]. Ein selektives Abätzen dieser Sekundärphasen ist

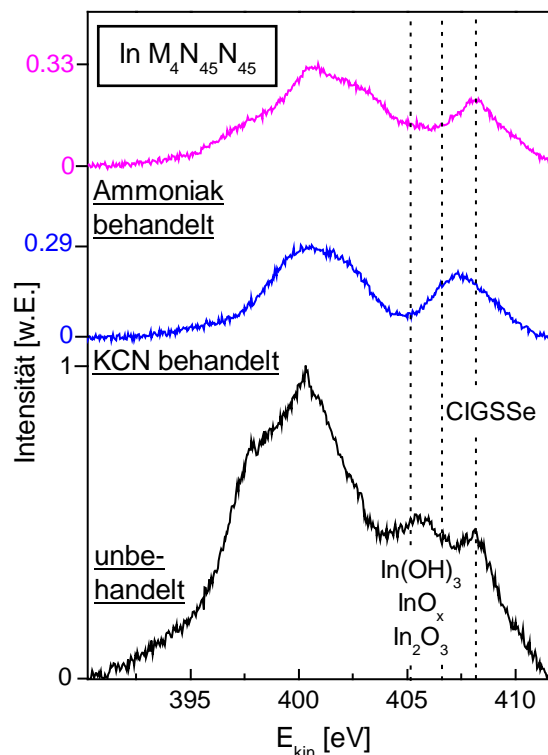


Abbildung 45: In MNN-Spektren der Camarillo-Absorber. Starke Intensitätsverringern (Ammoniak-Behandlung) bzw. Verschwinden (KCN-Behandlung) der XPS-Linien im Bereich der kinetischen Energie zwischen 404,8 eV und 406,6 eV.

von der  $NH_3$ -Behandlung nicht bekannt; wegen der geringeren Stabilität des Kupferammin-Komplexes kann demnach dieser Prozeß nicht ablaufen.

Auch an Indium gebundener Sauerstoff wird durch beide Bäder teilweise ( $NH_3$ ) bis vollständig (KCN) von der Oberfläche entfernt. Bei der unbehandelten Probe ist im In-Auger-Spektrum (Abbildung 45) im Bereich der kinetischen Energie zwischen 404,8 eV und 406,6 eV deutlich eine Linie erkennbar. Die In- $L_4M_{45}M_{45}$ -Linie liegt auch für Indiumoxid ( $InOX$ ,  $In_2O_3$ ) und Indiumhydroxid ( $In(OH)_3$ ) in diesem Energiebereich (Tabelle 6) (die Verbindung  $InOX$  ist eine Indiumverbindung, die an ein weiteres Element X, wie Se oder S gebunden ist).

Kylner [ 89 ] geht zwar davon aus, daß Indiumoxid auch von  $NH_3$  teilweise entfernt wird. Dies steht jedoch nicht im Einklang mit dem hier erhaltenen Ergebnis: die über Voigt-



Tabelle 6: Bindungsenergie von In 3d (eV) und kinetischer Energie von In Auger (eV) [ $\Delta E \approx \pm 0.3$  eV] der nur beim unbehandelten Camarillo-Absorber auftretenden Linie. Vergleich mit Literaturwerten möglicher Indiumverbindungen [92, 93].

Probe	In 3d <sub>5/2</sub>		In	$\alpha+h\nu$	
	Linie P1	Linie P2	M <sub>4</sub> N <sub>45</sub> N <sub>45</sub>		
unbehandelt	444.4	445.2	405.6	850.0	850.8
NH <sub>3</sub>	444.4	445.3	-	-	-
KCN	444.6	445.5	-	-	-
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		444.1	406.6	850.7	
In(OH) <sub>3</sub>		444.8	405.2	850.0	
InOX		445.3	406.4	851.7	

Funktionen angepaßte In 3d<sub>5/2</sub>-Linie der unbehandelten Probe (Tabelle 6) zusammen mit der energetischen Lage der Linie bei  $E_{\text{kin}} = 405.6 \pm 0.3$  eV im entsprechenden In-Augerspektrum stimmen bis auf die Verbindung In(OH)<sub>3</sub> nur ungenügend mit den übrigen Referenzdaten überein. Es handelt sich also nicht um eine Indiumoxid-, sondern wahrscheinlich um eine Indiumhydroxid-Verbindung, welche entfernt wird. Weitere Verbindungen wie Selenide und Sulfide können wegen ihrer Linienposition von In 3d<sub>5/2</sub> und In-Auger ganz ausgeschlossen werden.

Denkbar ist auch eine weitere Oberflächenzusammensetzung, die die im In 3d<sub>5/2</sub>-Spektrum vorliegende zweite Linienposition P2 bei allen Proben (Tabelle 6) erklären würde:

die In 3d<sub>5/2</sub>-Linie ist wie die Cu 2p<sub>3/2</sub>-Linie asymmetrisch zu höheren Bindungsenergien hin verbreitert, wobei der Hauptlinie (Tabelle 6, P1) dem Literaturwert von CIGSSe (444.8 eV, [ 95 ]) nahekommt. Die leichte Abweichung vom Literaturwert deutet auf eine Störung der Umgebung des Indium-Atoms im CIGSSe durch Fremdatome. Wie in Abschnitt 5.1.1 erläutert, können die Korngrenzen des Absorbers durch Sauerstoff passiviert worden sein. Dies kann erklären, warum beim unbehandelten Absorber die Position der In 3d<sub>5/2</sub>-Hauptlinie um  $\Delta E_{\text{bind}} = 0.4$  eV vom Literaturwert abweicht. Auch das Auftreten der zusätzlichen In-Auger-Linie wäre beim

Sauerstoff-passivierten CIGSSe denkbar. Wird nun diese Passivierung durch das NH<sub>3</sub>- bzw. KCN-Bad teilweise oder vollständig rückgängig gemacht, so verringert sich die Intensität dieser zusätzlichen Linie im Auger-

Tabelle 7: Ermittelte Position der Hauptlinie P1 der In 3d-Linie (CIGSSe) und das Intensitätsverhältnis Hauptlinie zu Nebenlinie P2 bei unterschiedlich behandelten Camarillo-Absorber.

Behandlung	In 3d <sub>5/2</sub> Hauptlinie P1	I <sub>P1</sub> /I <sub>P2</sub>
unbehandelt	444.4	3.1
NH <sub>3</sub>	444.4	4.0
KCN	444.6	11.8
CIGSSe (Lit.)	444.8	-

Spektrum deutlich (NH<sub>3</sub>-Bad) oder sie verschwindet sogar ganz (KCN-Bad).

Durch die KCN-Behandlung nähert sich die ermittelte Position der In 3d<sub>5/2</sub>-Hauptlinie dem entsprechenden Literaturwert für CIGSSe an (Tabelle 7). Das Rückgängigmachen der Passivierung zum Sauerstoff-freien CIGSSe steht mit dieser Veränderung der Linienposition im Einklang. Außerdem kann gezeigt werden, daß das Intensitätsverhältnis der Hauptlinie (P1) zur Nebenlinie (P2) im In 3d-Spektrum durch eine Badbehandlung zunimmt (Tabelle 6, Tabelle 7). Die Intensitätsabnahme der Linie P2 spricht für das Entfernen von O aus der passivierten Absorberoberfläche. Zur Überprüfung dieser Hypothese stehen noch Versuche aus. Denkbar ist ein gezieltes Ausheizen von KCN-geätzten oder gesputterten Absorbern unter Sauerstoffatmosphäre.

Nach dem Ausheizen sollte dann die beim unbehandelten Absorber zusätzlich auftretende Linie im In-Auger-Spektrum wiederum in Erscheinung treten.

Zusammenfassend kann man sagen, daß  $\text{NH}_3$  und KCN Sauerstoffverbindungen von der Absorberoberfläche entfernen. Die Intensität der O 1s-Linie der Proben verringert sich dementsprechend deutlich durch die Behandlung in diesen Bädern (Abbildung 43). Das Beseitigen von  $\text{SeO}_2$  und  $\text{NaCO}_3$  geschieht dabei vollständig. Beide Komplexbildner,  $\text{NH}_3$  und KCN, beseitigen auch Kupferoxide und Indium-Sauerstoff-Verbindungen mit unterschiedlicher Effizienz. Beim KCN-Bad ist dieser Prozeß intensiver. Eine Erklärung für die Veränderung der Oberflächen-Morphologie (Abbildung 39) nach derartigen Behandlungen des Absorbers ist gefunden.

Es wurde gezeigt, daß vor dem Aufbringen einer Puffer- bzw. Fensterschicht eine Reinigung des Absorbers notwendig ist. Diese chemische Modifizierung kann jedoch nicht über eine trockenchemische Reinigung erfolgen. Sich auf die Effizienz der Solarzelle schlecht auswirkende Verbindungen wie  $\text{SeO}_2$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  können selektiv nur mit einer wäßrigen Lösung entfernt werden. Das ILGAR-Verfahren aber geht von nicht-wäßrigen Metallsalzlösungen aus. Beide Verbindungen sind im Lösungsmittel Acetonitril oder THF des Ausgangsbades nur schwer löslich, so daß sie nicht von der Absorberoberfläche gelöst werden. Die Anwesenheit von Ammoniak in der wäßrigen Lösung, so lassen die Ergebnisse des letzten Abschnitts vermuten, macht die Passivierung des Absorbers durch Sauerstoff rückgängig. Positiv geladene Se-Fehlstellen  $V_{\text{Se}}$ , die zuvor mit Sauerstoff passiviert waren, werden wieder aktiv, weshalb die Bandverbiegung am Heteroübergang stärker ausfällt. Dies kann die Leitungstyp-Inversion der Fenster/Absorber-Grenzfläche verstärken, was sich im erheblichen Maße auf den Ladungsträgertransport auswirkt. Ammoniak wird bei der

ILGAR-Pufferabscheidung aber nur in Gasform angeboten. Außerdem ist der Absorber bei dieser Begasung schon mit Ausgangssalz bedeckt. Das Beseitigen von Sauerstoff, der an den Absorber gebunden ist, ist daher beim ILGAR allein eher unwahrscheinlich.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Modifizierung der Absorberoberfläche mit Zink und Cadmium (S. 55 ff.). Sollte es sich hierbei um eine Diffusion dieser Elemente in den Absorber handeln – wofür vieles spricht –, so fehlt im ILGAR-Prozeß die zur Diffusion notwendige erhöhte Temperatur (60-80°C) des Bades, in dem das Metallsalz gelöst ist. Da beim ILGAR erst im Begasungsschritt mit  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  die Temperatur von 125°C angeboten wird, ist bei der dort kurzen Begasungszeit eine eher geringe Festkörperdiffusion zu erwarten.

Neben einer Diffusion kann es bei der Vorbehandlung des Absorbers in einer Metallsalzlösung aber auch zur Abscheidung einer zusätzlichen Metallverbindung kommen. Eine zusätzlich am Heteroübergang vorhandene Schicht hätte eine deutliche Veränderung des Bandverlaufs zur Folge.

Ziel dieses Abschnitts ist es daher, die Veränderungen der Absorberoberfläche durch eine Behandlung in Metallsalzlösungen herauszuarbeiten.

Wiederum sollen die XPS- und XAES-Analysen herangezogen werden, um Auskünfte über die Zusammensetzung der Absorberoberfläche zu erhalten. Es werden CIGS<sub>Se</sub>-Absorber von Siemens-München betrachtet, die, wie im Anhang AIII beschrieben, im Standard-Zinksalz- bzw. -Cadmiumsalzbad behandelt wurden. Die XPS-Emissions-Übersichtsspektren dieser Proben sind ebenfalls dem Anhang zu entnehmen.

Da beide Metallsalzbehandlungen wäßrige Lösungen benutzen, wird wiederum Natrium-

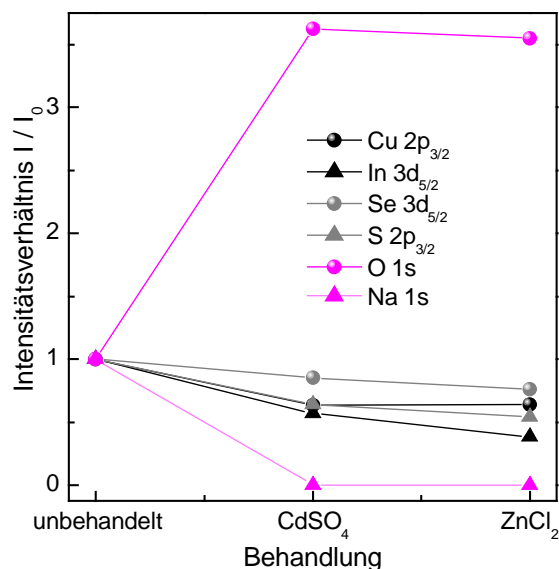


Abbildung 46: Intensitätsveränderungen einzelner XPS-Signale verschiedener Elemente nach der Behandlung des CIGSSe-München-Absorbers in Zinksalz- und Cadmiumsalzlösung.

carbonat entfernt. Im XPS-Spektrum beider behandelten Absorber ist die Emissionslinie von Natrium (Na 1s) nicht mehr nachzuweisen, beim unbehandelten Absorber tritt sie noch auf (Abbildung 46). Selendioxid ist schon beim unbehandelten München-Absorber nicht vorhanden. Mit dem Entfernen von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sollte eine deutliche Reduzierung des Sauerstoffsignals einhergehen, was bei der Behandlung in Ammoniaklösung beobachtet wurde (Abbildung 43). In Metallsalzlösung behandelte Absorber dagegen besitzen anschließend deutlich mehr Sauerstoff an ihrer Oberfläche (Abbildung 46).

Aus der chemischen Verschiebung der Emissionslinien Cu 2p<sub>3/2</sub>, In 3d<sub>5/2</sub>, Se 3d<sub>5/2</sub> und S 2p<sub>3/2</sub> und der entsprechenden Augerlinien kann eindeutig auf Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> geschlossen werden. Die merkliche Sauerstoff-erhöhung kann also nicht mit einer Reaktion von O mit dem Absorber erklärt werden. Zudem sind die Emissionssignale von Cu, In, Se und S deutlich geschwächt (Abbildung 46). Der Absorber muß demnach mit einer Sauerstoffverbindung bedeckt sein. Die Bedeckung ist aber nicht ausreichend dick

bzw. unvollständig, um das Emissionspektrum des Absorbers zu unterdrücken.

Die behandelten Proben zeigen im XPS-Spektrum die Emissionslinien von Cadmium bzw. Zink; die Auger-Linien kommen ebenfalls deutlich zum Vorschein (siehe Anhang AIV-c und -d). Eine erhöhte Intensität des Schwefelsignals, was auf Sulfat deuten kann, ist nach der Cd-Behandlung mit CdSO<sub>4</sub> nicht zu beobachten. Dementsprechend findet man bei der ZnCl<sub>2</sub>-behandelten Probe im XPS-Spektrum keine Emissionslinie von Chlor.

Die Auswertung der Cd 3d<sub>5/2</sub>-Linie, für welche Literaturdaten [ 92, 93 ] existieren, erweist sich als schwierig. Je nachdem, wie Cadmium- und Stickstoffatom auf der Probe gebunden sind, können das Cd 3d<sub>5/2</sub>- und das N 1s-Signal übereinander liegen. Es wird deshalb die Cd 3d<sub>3/2</sub>-Linie ausgewertet. Diese liegt bei einer größeren Bindungsenergie, um konstante ΔE = 6.76 eV [ 93 ] zum d<sub>5/2</sub>-Linie verschoben. Ein Zurückrechnen auf die Cd 3d<sub>5/2</sub>-Linie läßt dann ein Vergleich mit der Literatur zu (Tabelle 8).

Tabelle 8: Bindungsenergie von Cd 3d (eV) und kinetische Energie von Cd-Auger (eV) [(ΔE ≈ ±0.2 eV] des in Cadmiumsulfat-Lösung behandelten München-Absorbers. Vergleich des „modifizierten“ Auger-Parameters (α + hν) mit Literaturwerten möglicher Cadmiumverbindungen [92, 93].

\*Wert über Cd 3d<sub>3/2</sub>-Linie ermittelt

Probe / Lit.-Wert	Cd 3d <sub>5/2</sub>	Cd M <sub>4</sub> N <sub>45</sub> N <sub>45</sub>	α + hν
Probe	405.2*	380.4	785.6
Cd(OH) <sub>2</sub>	404.9	380.2	785.1
CdO	404.0	382.5	786.5
CdS	405.1	381.4	786.5

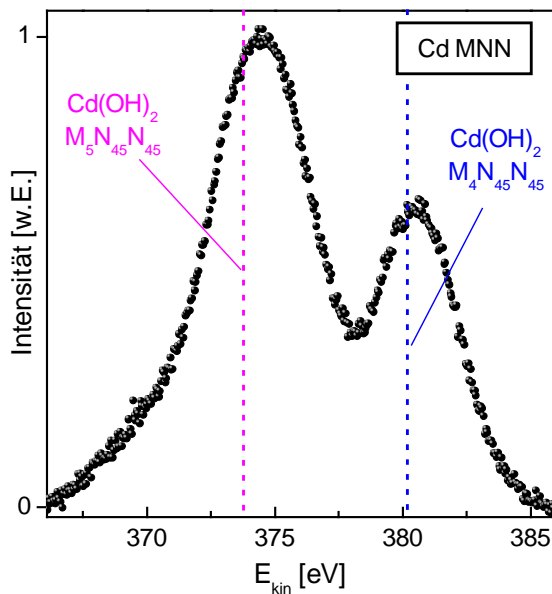


Abbildung 47: Auger-Spektrum Cd-MNN des in ammoniakalischer Cadmiumsalz-Lösung behandelten München-Absorbers. Energetische Positionen der entsprechenden Cadmiumhydroxid-Signale (blau, magenta) [92, 93].

In Abbildung 47 ist das Cd-MNN-Spektrum dargestellt. Neben der Cd  $M_4N_{45}N_{45}$ -Linie ist auch der Cd  $M_5N_{45}N_{45}$ -Linie vorhanden, die eine zusätzliche Kontrolle bei der Bestimmung der Linienposition (Tabelle 8) darstellt. Die energetische Position des Cd  $M_4N_{45}N_{45}$ -Signals

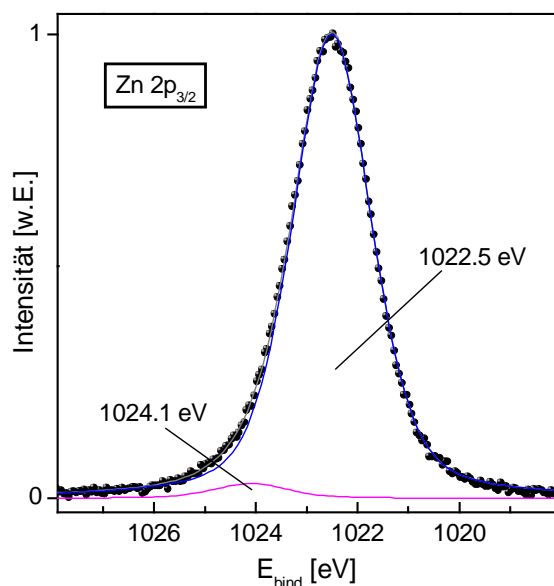


Abbildung 48: Zn 2p-Emissionslinie des in Zinksalz-Lösung behandelten München-Absorbers. Anpassung des Spektrums über eine Voigt-Funktion (blau). Zusätzlich ist die Linie einer Minoritätsspezies (magenta) dargestellt.

(Abbildung 47) zusammen mit der Bindungsenergie der Cd  $3d_{5/2}$ -Linie führen zu einem „modifizierten“ Auger-Parameter ( $\alpha + h\nu$ ), der über Literaturwerte nur Cd(OH)<sub>2</sub> zugeordnet werden kann (Tabelle 8). Verbindungen, die aufgrund chemischer Betrachtungen ebenfalls auftreten können, sind CdO und CdS. Diese werden im Auger-Spektrum nicht bestätigt (Abbildung 47, Tabelle 8). Der Absorber besitzt also nach einer Behandlung im Cd-Salzbad eine bedeckende Schicht aus Cadmiumhydroxid.

Es liegt nun nahe zu vermuten, daß sich bei einer Zinksalz-Vorbehandlung entsprechend auf dem Absorber eine Zn(OH)<sub>2</sub>-Deckschicht abscheidet. Die Auswertung der Zn  $2p_{3/2}$ -Linie (Abbildung 48) ergibt jedoch eine energetische Lage, die bei einem Vergleich mit der Literatur auf ZnO schließen läßt (Tabelle 9). Auch die die Emissionslinie einer Minoritätsspezies (Abbildung 48, magenta Kurve), auf die an dieser Stelle nicht weiter eingegangen wird, mußte in die Anpassung des Zn  $2p_{3/2}$ -Spektrums einbezogen werden.

Die Position der Zn  $2p_{3/2}$ -Linie zusammen mit der Lage des Zn  $L_3M_{45}M_{45}$ -Signals ergibt einen Auger-Parameter der zwar die Verbindungen ZnS und ZnOX ausschließt, allerdings um  $\Delta E_{kin} = 0.5 \pm 0.3$  eV vom Literaturwert des Auger-Parameters für ZnO abweicht (Tabelle 9). Aus dem ermittelten Auger-

Tabelle 9: Bindungsenergie von Zn 2p (eV) und kinetische Energie von Zn Auger (eV) [ $\Delta E \approx \pm 0.3$  eV] des in Zinkchlorid-Lösung behandelten München-Absorbers. Vergleich des „modifizierten“ Auger-Parameters ( $\alpha + h\nu$ ) mit Literaturwerten möglicher Zinkverbindungen [ 92, 93, 97 ].

Probe / Lit.-Wert	Zn $2p_{3/2}$	Zn $L_3M_{45}M_{45}$	$\alpha + h\nu$
Probe	1022.5	987.1	2009.6
Zn(OH) <sub>2</sub>	1021.9	987.8	2009.7
ZnOX	1021.9	989.1	2011.0
ZnO	1022.5	987.6	2010.1
ZnS	1022.4	988.2	2010.6

Parameter kann also nicht eindeutig auf die Verbindung ZnO geschlossen werden. Es liegt auch nur eine einzige Literaturangabe über die entsprechenden Positionen von Zn(OH)<sub>2</sub> vor [ 97 ]. Über einen Vergleich (Tabelle 9) der energetischen Lagen der Zn 2p<sub>3/2</sub>- und Zn-Auger-Linie mit den dort gemachten Angaben läßt sich nicht eindeutig auf die Verbindung Zn(OH)<sub>2</sub> schließen.

Die chemischen Bedingungen in der Zinksalz-Lösung lassen eine Adsorption von Zinkhydroxid zu. Ein direkter Vergleich mit der Cadmium-Behandlung ist vom chemischen Standpunkt aus auch gerechtfertigt. So wie es in der Literatur für ZnO verschiedene Angaben über die Positionen von Zn 2p<sub>3/2</sub> und Zn-Auger gibt [ 92 ], sind neben den von Velichenko

[ 97 ] angegebenen Positionen für Zn(OH)<sub>2</sub> abweichende Positionen nicht auszuschließen. Eine genaue Identifizierung der hier abgetrennten Zinkverbindung ist an dieser Stelle nicht möglich; die Verbindungen ZnO und/oder Zn(OH)<sub>2</sub> sind wahrscheinlich.

Ein Ausheizen der in Zinksalz-Lösung behandelten Absorber in Inertgas vor der eigentlichen XPS-Analyse könnte Aufschluß über die Zink-Sauerstoff-Verbindung geben. Die Umwandlung des Hydroxids zum Oxid unter Wärmezufuhr (Dehydratisierung) müßte bei einem derartigen Experiment zu dem Auger-Parameter von ZnO führen. Dieser Versuch wird die Aufgabe zukünftiger Arbeiten sein.

### 5.3.2 Ergebnisse aus der Oberflächenmodifikation von CIGSSe

*Die Behandlung von CIGSSe-Absorbern in Ammoniaklösung allein führt zu einer deutlichen Reduzierung des Sauerstoffgehaltes auf der Absorberoberfläche. Es wurde gezeigt, daß Natriumcarbonat und Selendioxid bei dieser Behandlung vom Absorber entfernt werden. Die XPS-Analyse der Emissionslinien von Kupfer und Indium einer derart behandelten Probe deutet auf die Entfernung von weiterem, an den Absorber gebundenen Sauerstoff. Die Passivierung des CIGSSe-Absorbers mit Sauerstoff aus der Luft kann also rückgängig gemacht worden sein. Bei der fertig prozessierten Chalkopyrit-Solarzelle verstärkt sich hierdurch die sonst bei passivierten Absorbern geringe Leitungstyp-Inversion an der Grenzfläche Fenster/Absorber [ 69 ].*

*Die Behandlung des CIGSSe-Absorbers in einer wäßrigen, Ammoniak enthaltenden Cadmium- oder Zinksalzlösung führt zur deutlichen Effizienzsteigerung der fertigen Solarzelle. Die Untersuchungsergebnisse lassen eine Diffusion dieser Metallionen in den Absorber vermuten. Da die Metallsalzlösungen Ammoniak enthalten, wird, wie bei der reinen Ammoniak-Behandlung, Natriumcarbonat entfernt. Ist zudem im Bad ein Cadmiumsalz gelöst, wird zusätzlich Cd(OH)<sub>2</sub> auf dem Absorber abgeschieden. Alternativ befindet sich nach der Behandlung in Zinksalz-Lösung eine Zink-Sauerstoffverbindung auf dem Absorber. Daß es sich hierbei um Zinkhydroxid und/oder ZnO handelt, liegt nahe.*

*Die Ergebnisse der Oberflächenmodifikationen des CIGSSe-Absorbers zeigen zum einen, daß bei der ILGAR-Pufferschichtabscheidung eine chemische Vorbe-*

*handlung des Absorbers vorteilhaft ist, sofern im ILGAR-Verfahren nicht-wäßrige Ausgangssalzlösungen ohne Ammoniakanteil bei Raumtemperatur benutzt werden.*

*Zum anderen muß das gängige und stark idealisierte Modell des Bandverlaufs der Heterostruktur bei CIGSSe-Solarzellen [ 66 ] neu überdacht werden. In diesem Modell wird von einem abrupten Übergang Fensterschicht/Absorber ausgegangen (S. 50), wobei der Bandverlauf an dieser Grenzfläche durch die elektronischen Eigenschaften der einzelnen Materialien gegeben ist. Liegen die hier nachgewiesenen Metall-Sauerstoffverbindungen an der Grenzfläche Fenster/Absorber vor und berücksichtigt man außerdem die kompositionellen Veränderungen der Absorberoberfläche durch dessen Behandlung im ammoniakalischer Lösung, so hat dies direkte Auswirkungen auf den Bandverlauf der Heterostruktur. Dies beeinflußt den Ladungsträgertransport innerhalb des hier betrachteten Bauelements.*

## 5.4 Solarzellen mit ILGAR-Pufferschichten; Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Puffers

In Abschnitt 5.1 wurde der Aufbau der Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle, speziell der des auf den CIGSSe-Absorber basierenden Bauelementes (Abbildung 33) vorgestellt und die Funktionen der einzelnen dort vorkommenden Halbleiterschichten erörtert. Von herausragender Bedeutung für eine gute Solarzelleneffizienz bei dieser Heterodiode ist die chemische und elektronische Gestaltung des Puffer/Absorber-Heteroübergangs [ 66 ]. In diesem Kapitel wird die systematische Entwicklung eines zum CBD-CdS alternativen Puffers erarbeitet. Dieser führt zu einer geeigneten Puffer/Absorber-Grenzfläche für hocheffiziente CIGSSe-Solarzellen. ILGAR, das neue Abscheidekonzept für sulfidische Pufferschichten, wird hier seine Anwendung finden.

Die chemische Behandlung des Absorbers in einer Metallsalzlösung, so zeigte das letzte Kapitel 5.3 ist ein wichtiger Bestandteil beim Gestalten des Fenster/Absorber-Heteroübergangs. Ein Vergleich zwischen einer im Zinksalzbad behandelten, pufferfreien Zelle

Tabelle 10: Zellenparameter der jeweils besten CIGSSe-(Camarillo)-Solarzellen mit verschiedenen gestalteten Heteroübergängen. Die Zellen wurden innerhalb einer Versuchsreihe hergestellt. Die ILGAR-Puffer bestehen aus der reinen Sulfidverbindung (Anhang AIII, Abscheideverfahren M1).

Puffer	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	$\eta$ [%]
Zn-beh. Puffer-frei	451	28.6	56.0	7.2
ILGAR-ZnS	522	32.2	58.1	9.8
ILGAR-CdS	517	28.6	63.1	9.4
CBD-CdS	549	31.1	69.3	11.6

und einer Probe mit CBD-CdS-Pufferschicht (Tabelle 10) zeigt allerdings, daß die Vorbehandlung des Absorbers für eine gute Zelleneffizienz nicht ausreicht; zur Ausbildung einer gut funktionierenden Heterostruktur ist eine Pufferschicht notwendig.

Da diese Vorbehandlung des Absorbers bei der ILGAR-Pufferschichtabscheidung vorteilhaft ist (Abschnitt 5.3.1 und 5.3.2), ist sie Bestandteil des neuen Abscheidekonzepts.

### 5.4.1 ILGAR-Sulfid-Puffer

Im folgenden Abschnitt wird die Einstellung geeigneter Prozeßparameter für die ILGAR-Sulfid-Pufferschichtabscheidung beschrieben. Vor der eigentlichen Pufferabscheidung ist der Absorber gemäß Anhang AIII für Cd-haltige Pufferschichten im Cadmiumsalzbad, für ZnS-Pufferschichten im Zinksalzbad vorbehandelt worden. Wie aus dem Kapitel 5.1.1 hervorgeht, wirken sich die elektronischen Eigenschaften des Puffers im erheblichem Maße auf den Ladungsträgertransport am Puffer/Absorber-Interface aus. Bei den ILGAR-Schichten wird über die Metallsalzkonzentration der Ausgangslösung Einfluß auf die Kristallitgröße und damit verbunden auf die elektronischen Eigenschaften des Puffers genommen (Kapitel 3). Über eine Konzentrationsreihe sollen daher die optimalen Eigenschaften der ILGAR-Puffer in Hinblick auf eine gute Solarzellenperformance herausgearbeitet werden. Zudem muß die Schichtdicke des Puffers eingestellt werden, da der ohmsche Widerstand dieser Schicht Auswirkungen auf die Gesamtstromdichte der Solarzelle hat (Abschnitt 5.2.1).

Für die folgenden Schichtdicken- und Konzentrationsreihen wurden Camarillo-CIGSSe-Absorber verwendet. Die Ausgangsalzschicht wurde im ILGAR-Prozeß direkt ohne Hydroxidzwischenschritt bei  $T=125^{\circ}\text{C}$

zum entsprechen Sulfid-Puffer umgewandelt; Spülschritte in Wasser und THF garantierten die Abwesenheit von Ausgangssalzresten in der Pufferschicht (Anhang AIII, Abscheidungsverfahren M1).

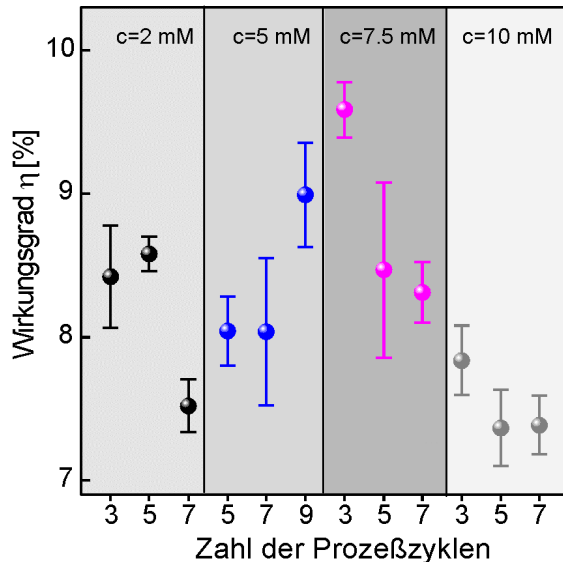


Abbildung 49: Einfluß der Zahl der Prozeßzyklen dZ und der Ausgangssalzkonzentration c bei der ILGAR-ZnS-Pufferabscheidung auf den Wirkungsgrad der fertigen Camarillo-CIGSSe-Solarzelle.

Wie in Abbildung 49 zusammen mit Tabelle 10 zu erkennen ist, führt die Verwendung eines ILGAR-ZnS-Puffers bei allen hier dargestellten Proben zu einer Verbesserung des Wirkungsgrades der Zelle im Vergleich zu einer ebenfalls in Zinksalzlösung behandelten, jedoch pufferfreien Zelle.

Doch zeigt sich auch, daß die Zelleneffizienz stark von der Zahl der Prozeßzyklen und somit von der Schichtdicke des Puffers (S. 35) abhängt. Die Bandanpassung am Puffer/Absorber-Heteroübergang wird über die elektronischen Eigenschaften des Puffers eingestellt. In Abbildung 49 zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Zelleneffizienz von der verwendeten Ausgangssalzkonzentration, welche diese Eigenschaften des Puffers vorgibt. Ein Optimum ergibt sich bei einer Konzentration von  $c=7.5$  mM, wobei hier der Puffer dünn gehalten werden muß ( $dZ=3$ ,  $d(\text{ZnS}) \approx 7$  nm).

Die übrigen Zellenparameter Füllfaktor FF, Leerlaufspannung  $U_{OC}$  und Kurzschlußstromdichte  $J_{SC}$  (Abbildung 50) geben weiteren Aufschluß darüber, inwieweit sich die Schichtdicke des ZnS-Puffers und die Konzentration der Ausgangssalzlösung auf die Eigenschaften der Zellen auswirken. Bei niedriger Konzentration ( $c = 2-5$  mM) ist die erwünschte Puffer/Absorber-Grenzfläche noch nicht ausreichend ausgebildet. Am Verlauf der Leerlaufspannung wird deutlich, daß diese erst bei genügend großer Pufferschichtdicke Werte

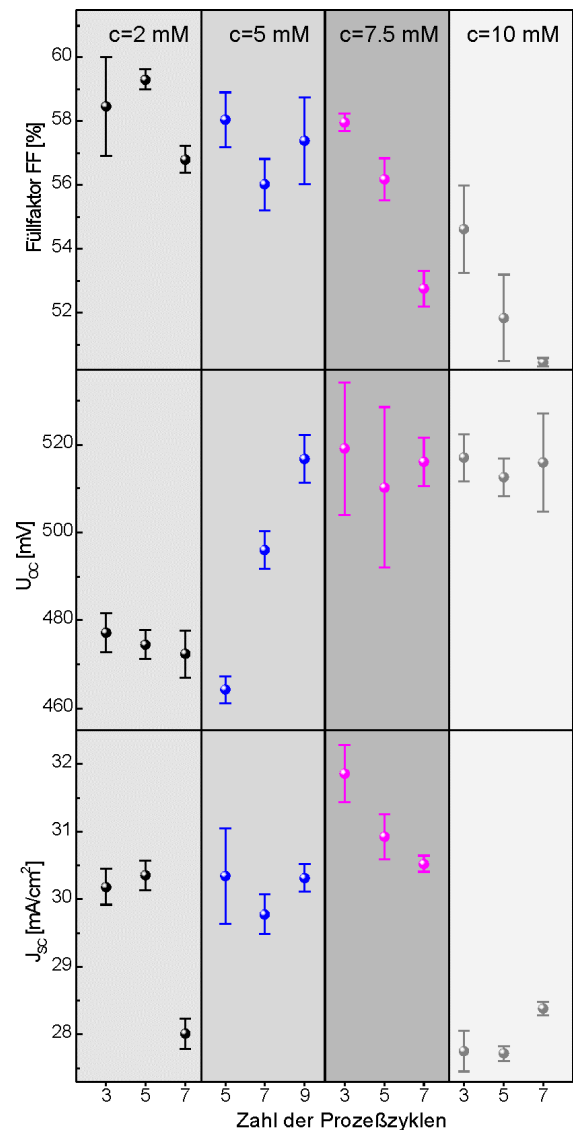


Abbildung 50: Konzentrations- und Zyklenvariation bei der ILGAR-ZnS-Pufferabscheidung. Vergleich von Füllfaktor, Leerlaufspannung und Kurzschlußstromdichte der fertigen CIGSSe-Camarillo-Solarzellen.



oberhalb von  $U_{OC} = 500$  mV annimmt. Mit zunehmender Ausgangssalzkonzentration nimmt die Auftragungsrate des Puffers zu, so daß oberhalb einer Konzentration von  $c = 5$  mM schon bei niedriger Anzahl an Prozeßzyklen genügend dicke Pufferschichten ( $d(\text{ZnS}) \approx 5$  nm) hergestellt werden können. Da mit zunehmender Konzentration die Kristallitgröße kleiner wird und somit die elektronischen Eigenschaften des Puffers verändert werden, verändert sich zudem die Bandanpassung Puffer/Absorber.

Mit zunehmender Schichtdicke, nimmt der Einfluß des Schichtwiderstandes des ILGAR-ZnS auf den Diodenstrom zu (Kapitel 5.2.1). Die extrem geringe Leitfähigkeit von ILGAR-ZnS-Schichten auf Glas ließen eine Bestimmung des spezifischen Widerstands mit den Meßgeräten am HMI nicht zu, d.h. der spezifische Widerstand der ILGAR-ZnS-Schichten muß größer sein als  $10^{12} \Omega\text{cm}$ . Geht man von einer ähnlich niedrigen Leitfähigkeit des ILGAR-ZnS-Puffers aus, so muß der ZnS-Puffer dünn gehalten werden, um den Ladungsträgertransport durch die Puffer/Absorber-Grenzfläche noch zu garantieren, jedoch nicht zu dünn, da ansonsten die Leerlaufspannung zu gering ausfällt.

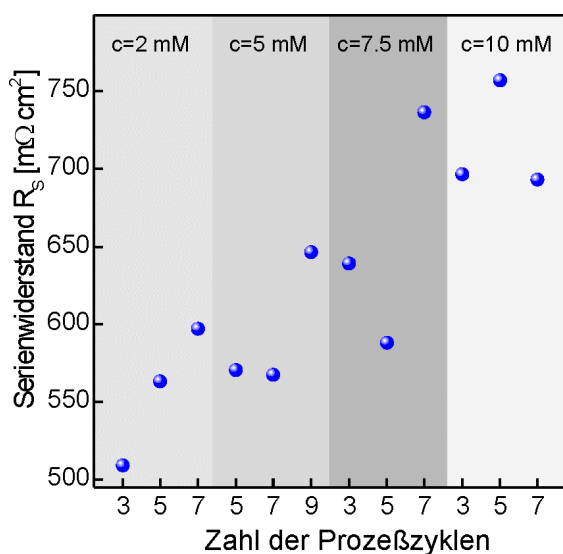


Abbildung 51: Anstieg des Serienwiderstandes mit zunehmender Schichtdicke des ZnS-Puffers.

Der hohe spezifische Widerstand der ILGAR-ZnS-Schichten kann zu einer merklichen Zunahme des Serienwiderstandes der fertigen Solarzelle mit zunehmender Dicke der Pufferschicht führen. Ein ansteigender Serienwiderstand (Kapitel 5.2.1) hat zwar quasi keinen Einfluß auf die Leerlaufspannung, doch nimmt der Füllfaktor deutlich und stetig ab. Dies zeigt sich auch bei der hier durchgeführten Versuchsreihe, bei der sich der Füllfaktor von  $FF = 59\%$  auf  $FF = 50\%$  verringert (Abbildung 50). Die Auswertung der unbeleuchteten J-U-Kennlinien über die numerische Anpassung der Kurven mittels des Zweiodenmodells (Kapitel 5.2.1, Gleichung (40),  $N=2$ ) zeigt einen starken Anstieg des Serienwiderstandes mit zunehmender Ausgangssalzkonzentration und somit Dicke des Puffers (Abbildung 51). Eine tendenzielle Änderung des Parallelwiderstandes bei dieser Versuchsreihe, was ebenfalls Auswirkungen auf den Füllfaktor hätte, konnte nicht beobachtet werden. Er fällt jedoch generell mit Werten zwischen  $R_p = 1000-2000 \Omega\text{cm}^2$  zu niedrig aus. Auch deshalb sind die Füllfaktoren der ILGAR-gepufferten Solarzellen im Falle des ZnS um  $\Delta FF = 11\%$  (abs.), im Falle des CdS um  $\Delta FF = 6\%$  (abs.) geringer als beim CBD-CdS gepufferten Bauelement mit  $FF = 69.63\%$  (Tabelle 10). Da die Begrenzung des Parallelwiderstandes u.a. auf durch pinholes verursachte Kurzschlüsse zurückzuführen ist (Kapitel 5.1.1), müßte die Dicke des Puffers zur Erhöhung des Parallelwiderstandes vergrößert werden. Dies ist jedoch wegen des damit verbundenen Anstiegs des Serienwiderstandes bei einer derart geführten Pufferabscheidung nicht möglich.

Um die Schichtdicke des Puffers vergrößern zu können, muß daher die Leitfähigkeit der Schichten deutlich erhöht werden. Versuche, ILGAR-CdS und ILGAR-ZnS mit z.B. Indium zu dotieren, schlugen jedoch fehl, da sich das Dotieren von Nanopartikeln als schwierig erweist. Diese Teilchen besitzen ihre höchste Defektdichte an ihrer Oberfläche, so daß

Fremdatome wie Indium eher an der Oberfläche als im Innern des Kristalliten vorkommen. Daher kann die Leitfähigkeit der Schichten nur erhöht werden, wenn deren Materialzusammensetzung verändert wird.

#### 5.4.2 ILGAR-Hydroxid-Oxid-Sulfid-Puffer für hocheffiziente CIGSSe-Solarzellen

Weil ZnO undotiert bereits einen niedrigen spezifischen Widerstand im Bereich von nur wenigen  $\Omega\text{cm}$  [ 19 ] besitzt, liegt es nahe, der ILGAR-ZnS-Pufferschicht des letzten Abschnitts 5.4.1 zusätzlich ZnO beizumengen, um so einen niedrigen spezifischen Schichtwiderstand zu erhalten.

Dies kann beim ILGAR-Verfahren durch Verwenden verschiedener Reaktantgase erfolgen. Im Falle eines Oxid-Sulfid-Gemisches wird mit  $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  begast (siehe Kapitel 2.2.5). Mit der zu erwartenden Erhöhung der Leitfähigkeit ist es möglich, dickere Pufferschichten zu verwenden, ohne eine starke Beeinträchtigung der Zelleneigenschaften durch einen hohen Serienwiderstand einzugehen.

Beim Abscheiden von Sulfid-Oxid-Gemischen wird zuerst das Ausgangssalz zum Hydroxid umgewandelt, bevor über Wärmezufuhr die Dehydratisierung bzw. über Begasen mit  $\text{H}_2\text{S}$  die Sulfurisierung eingeleitet wird (Kapitel 2.2.5). Beim gezielt unvollständigen Umsetzen zum Oxid und Sulfid, wie es bei der Pufferabscheidung AIII, Methode M2 vorliegt, ist neben diesen beiden Verbindungen auch das entsprechende Metallhydroxid in der Schicht vorhanden. Die so hergestellte Sulfid-Pufferschicht ähnelt also stark der über CBD hergestellten [ 73 ]. Der für die Solarzelleneffizienz günstigste Hydroxidgehalt stellt sich über ein irreversibles „light-soaking“ ein [ 98 ]: bei Beleuchtung mit Licht ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) führen die hochenergetischen Photonen zur Abspaltung von Wasser aus dem Metall-

hydroxid. Hierbei entsteht das entsprechende Metalloxid. Das Wasser wird beim irreversiblen „light-soaking“ aus der Solarzelle entfernt. Tatsächlich geschieht dies aber nur teilweise. Falls das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül nicht von seinem Entstehungsort weg transportiert wird, erfolgt nach Beenden der Beleuchtung die Rückreaktion zum Hydroxid. Man spricht dann von einem reversiblen „light-soaking“-Prozeß.

Bevor die Bauelement-Eigenschaften von CIGSSe-Solarzellen mit einem ILGAR-Sulfid-Hydroxid-Oxid-Puffer diskutiert werden, soll auf die Zusammensetzung des neuen ILGAR-Puffermaterials eingegangen werden. Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse vereinfachen die Interpretation der Zellenergebnisse und sind hilfreich in der weiteren Solarzellenoptimierung.

Die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung des neuen Puffermaterials geschieht mithilfe der XPS-Analyse. Hierfür wurde ein  $\text{ZnS-Zn(OH)}_2\text{-ZnO}$ -Puffer (dieser wird ab hier  $\text{Zn(OH,O)S}$ -Puffer genannt) über ILGAR auf einen München-CIGSSe-Absorber abgeschieden. Vor der eigentlichen Pufferabscheidung wurde der Absorber im Zinksalzbad vorbehandelt. Die Präparationsbedingungen bei der Pufferabscheidung mit Zinkhydroxid-Zwischenschritt sind dem Anhang AIII, Abscheidemethode M2 zu entnehmen.

Wie das XPS-Übersichtsspektrum der so hergestellten Probe im Vergleich zu einem unbeschichteten Absorber zeigt, (Anhang AIV-e) sind die Emissionsignale von Cu, In, und Se im Spektrum nicht sichtbar. Erst bei genauerer Analyse sind noch äußerst geringe Intensitäten dieser vom CIGSSe herrührenden Emissionslinien nachweisbar. Das Auftreten der Signale zeigt aber, daß entweder keine vollständige Bedeckung des Absorbers vorliegt, oder aber die Pufferschicht nur wenige Monolagen dünn ist.

Deutlich treten schon im Übersichtsspektrum die Signale von Zn, S und O hervor. Der CIGSSe-Absorber ist demnach zum weitaus größten Teil mit dem Zn(OH,O)S-Puffer bedeckt.

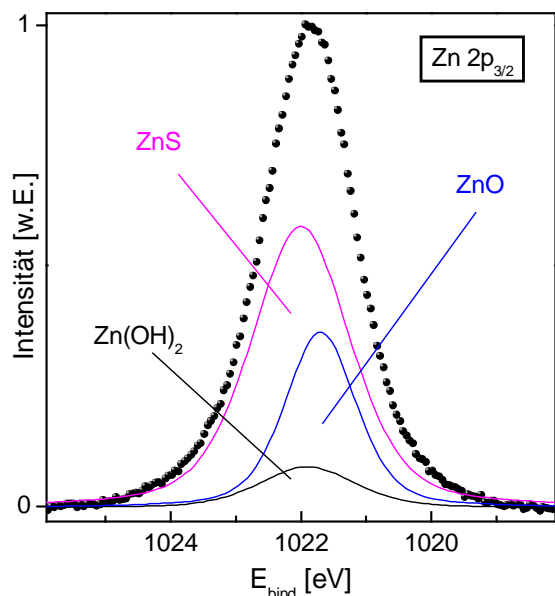


Abbildung 52 Zn 2p-Emissionslinie des München-Absorbers mit einer Zn(OH,O)S-Pufferschicht. Anpassung des Spektrums über mögliche Voigt-Funktionen (schwarz, blau, magenta).

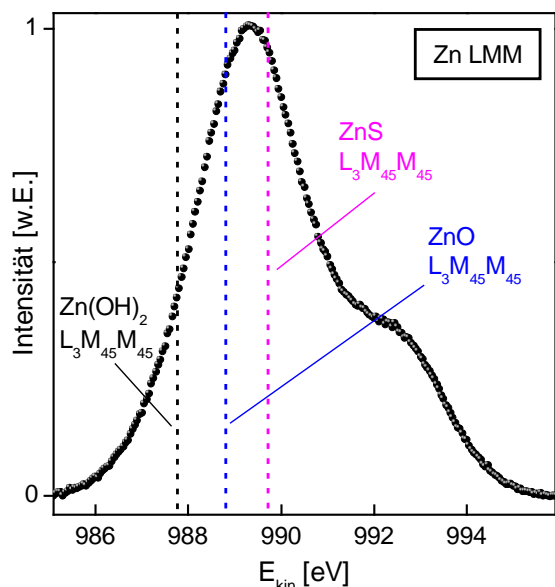


Abbildung 53: Auger-Spektrum Zn-LMM des München-Absorbers mit einer Zn(OH,O)S-Pufferschicht. Energetische Positionen der Zn-Auger-Linien von Zinksulfid, -hydroxid und -oxid (gestrichelt) [ 92, 93].

Zur Klärung der chemischen Materialzusammensetzung des Puffers wird der spektrale Verlauf der Zn 2p<sub>3/2</sub>- und O 1s-Emissionslinie über Voigt-Funktionen angefitet und die Linienpositionen im Zn-Auger-Spektrum herangezogen. Die Zn 2p<sub>3/2</sub>-Linie (Abbildung 52) kann über drei Voigt-Funktionen angepaßt werden. Die energetische Lage dieser drei Linien sind in Tabelle 18 dem Anhang AIV zu entnehmen. Sie sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Literaturwerten von Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO und ZnS [ 92, 93, 97]. Ebenso lassen sich die Zn L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>-Linienpositionen dieser drei Verbindungen im gemessenen Zn-Auger-Spektrum wiederfinden (Abbildung 53, gestrichelte Linien), dessen Maximalwert bei einer kinetischen Energie von E<sub>kin</sub> = 989.4 ± 0.3 eV liegt. Die daraus ermittelten „modifizierten“ Augerparameter (Lage der Zn 2p<sub>3/2</sub>-Linien aus der Anpassung, die der entsprechenden Zn-Augerlinien aus [ 92, 93, 97]) zeigen, daß der Puffer mit großer Wahrscheinlichkeit aus Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO und ZnS besteht (Tabelle 11).

Tabelle 11: XPS-Ergebnis der Zn(OH,O)S-Pufferschicht auf dem München-Absorber. Vergleich des ermittelten „modifizierten“ Auger-Parameters ( $\alpha + h\nu$ ) von Zn und der angepaßten O 1s Bindungsenergien [ $\Delta E \approx \pm 0.3$  eV] mit Literaturwerten möglicher Zinkverbindungen [ 92, 93, 97 ].

	$\alpha + h\nu$ [eV]	O 1S [eV]
<b>Probe</b>	2009.7	531.1
	2010.4	530.4
	2011.7	532.0
<b>Zn(OH)<sub>2</sub></b>	2009.7	531.1
<b>ZnO</b>	2010.5	530.4
<b>ZnS</b>	2011.7	-
<b>H<sub>2</sub>O</b>	-	532.0

Die Anpassung der O 1s-Linie über drei Voigt-Funktionen läßt gleichermaßen den Schluß zu, daß es sich um die beiden festgestellten, Sauerstoff enthaltenden Verbindungen handelt (Tabelle 11), wobei die Probe auch Wasser enthält. Es kann jedoch keine Aussage getroffen werden, ob das letztere auf der Probe

adsorbiert oder in den Puffer eingebaut ist. Auch die Linienpositionen von S  $2p_{3/2}$  und S-Auger (hier nicht aufgeführt) stimmen mit den entsprechenden Literaturwerten für ZnS [ 93 ] überein. Hinweise auf Reste an Ausgangssalz oder Reaktionsnebenprodukte (außer dem  $H_2O$ ) liegen nicht vor. Die Zn(OH,O)S-Pufferschicht ist demnach ein Gemisch aus den drei Verbindungen, wobei exakte quantitative Aussagen über die Stoffmengenanteile dieser Materialien über das XPS-Spektrum nicht gemacht werden können.

Eine lokale EDX-Analyse (EDAX) von derartigen ILGAR-Zn(OH,O)S-Puffern, abgeschieden auf Goldgittern, belegt, daß der Puffer frei von unerwünschtem Ausgangsstoff ( $Zn(ClO_4)_2$ ) und Reaktionsnebenprodukten ist ( $NH_4ClO_4$  und dessen Zerfallsprodukte, Kapitel 2.2.4). Diese enthalten alle Chlor, was bei der Analyse innerhalb der Nachweisgrenze nicht detektiert werden konnte. Der Puffer setzt sich zusammen aus Zink, Schwefel und

Tabelle 12: Stoffmengenanteil der im ILGAR-Zn(OH,O)S-Puffer befindlichen Elemente, bestimmt über EDAX.

	Zn	S	O
<b>Stoffmengenanteil [at. %]</b>	33.7	12.5	53.9

Sauerstoff (Tabelle 12). Aussagen über den Kohlenstoffgehalt in den Schichten können nicht gemacht werden, da das Goldgitter selbst mit Graphit überzogen war, um Aufladungen der Oberfläche während der Analyse zu vermeiden. Laut XPS-Analyse besitzt die Pufferschicht ZnS, ZnO und  $Zn(OH)_2$ . Gemäß dem Meßergebnis der EDAX-Analyse sind 37 % der gesamten Zinkmenge in der Schicht dem ZnS zuzuordnen. Das restliche Zink ist in Zink-Sauerstoffverbindungen eingebaut, also ZnO und  $Zn(OH)_2$ . Der Überschuß an ermitteltem Sauerstoff kann nach dem Ergebnis der XPS-Analyse (Tabelle 11) mit der Präsenz von Wasser erklärt werden. Damit ist nachgewiesen, daß die speziell für ILGAR-

Sulfid-Pufferschichten entwickelte Prozeßführung zur gezielt unvollständigen Umwandlung des Hydroxids zum Sulfid geführt hat.

Die kurze Sulfurisierungszeit von insgesamt nur 5 s während der gesamten Pufferabscheidung (Anhang AIII, Abscheidemethode M2) führt auch dazu, daß ILGAR-Sulfid-Pufferschichten aus kleinen Kristalliten aufgebaut sind. Dies wurde bei ILGAR-Cd(OH,O)S-Puffern über eine Blauverschiebung der Absorptionskante nachgewiesen

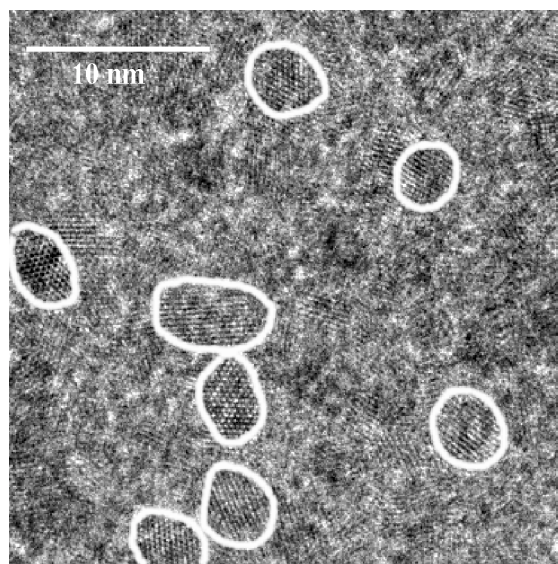


Abbildung 54: High-Resolution-TEM-Aufnahme einer ILGAR-Zn(OH,O)S-Pufferschicht abgeschieden auf einem Goldgitter. Einzelne Kristallite sind weiß umrandet.

(Abbildung 28). Auch der hier auf ein Goldgitter abgeschiedene ILGAR-Zn(OH,O)S-Puffer, so zeigt die TEM-Aufnahme, besteht aus Kristalliten (Abbildung 54, weiß umrandet), welche im Durchmesser kleiner als  $\varnothing = 8$  nm sind.

Um die Auswirkungen des Einbaus von Oxid und Hydroxid in den ZnS-Puffer auf die Bauelement-Eigenschaften zu untersuchen, wurden CIGSSe-Absorber mit dem neuen ILGAR-Puffermaterial beschichtet. Es wurden Camarillo-Absorber verwendet, um einen direkten Vergleich zu den Oxid-freien Pufferschichten aus Kapitel 5.4.1 ziehen zu

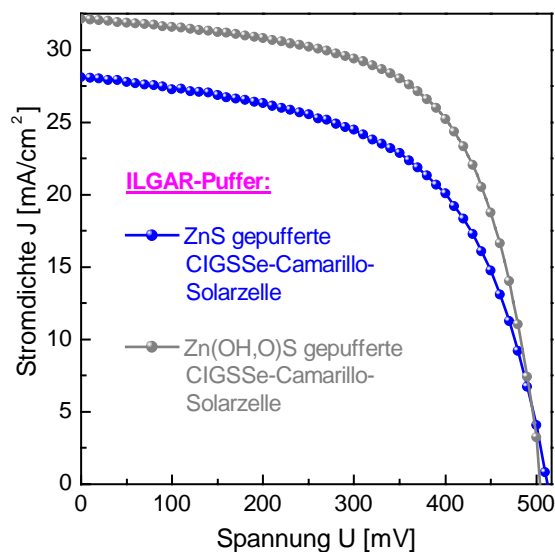


Abbildung 55: Vergleich des Kennlinienverlaufs zweier CIGSSe-Solarzellen mit unterschiedlichem ILGAR-ZnS-Puffer. Die eine Pufferschicht besteht ausschließlich aus ZnS (blau), die andere enthält neben dem Sulfid das Oxid und Hydroxid.

können. Die über XPS und TEM gewonnenen Ergebnisse dienen zur Interpretation der Zelleneigenschaften.

Es werden zwei CIGSSe-Solarzellen betrachtet, die mit ILGAR-ZnS und dem neuen ILGAR-Zn(OH,O)S gepuffert sind. Deren Herstellungsprozeß unterschied sich nur im Begasungsschritt, um so die Schichtzusammensetzung zu variieren. Die Vorbehandlung der Absorber im Zinksalzbad, die Zahl der Prozeßzyklen ( $dZ=6$ ), die Begasungstemperatur ( $T=125^{\circ}\text{C}$ ) sowie Spülschritte in Wasser und THF waren identisch. Die ZnS-Pufferschicht wurde über die Abscheidemethode M1 (Anhang AIII) ohne Hydroxidzwischen Schritt hergestellt. Der

Zn(OH,O)S-Puffer durchlief bei der Abscheidung einen Zinkhydroxid-Zwischenschritt, wurde dann teilweise über Wärmezufuhr zum Oxid dehydratisiert bzw. über Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  zum gewissen Grade zum Sulfid sulfurisiert (Abscheidemethode M2, Anhang AIII).

In Abbildung 55 sind die J-U-Kennlinien der fertigen Solarzellen unter AM 1.5 Beleuchtung dargestellt. Es ist klar zu erkennen, daß die Stromdichten im hier betrachteten Spannungsbereich zwischen  $0\text{ mV} \leq U \leq 520\text{ mV}$  bei der Zelle mit einem Zn(OH,O)S-Puffer (graue Kurve) höher ausfallen. Durch den gezielten Einbau von ZnO und  $\text{Zn(OH)}_2$  ist demnach die Leitfähigkeit des Puffers erhöht worden, so daß Stromverluste reduziert werden konnten, ohne daß die Leerlaufspannung  $U_{\text{OC}} = 513\text{ mV}$  einbricht (Tabelle 13).

Der Serienwiderstand dieser Misch-Pufferschicht ist im Vergleich zum reinen ZnS-Puffer um mehr als die Hälfte reduziert (Tabelle 13), was neben der deutlichen Steigerung der Kurzschlußstromdichte ebenso eine Erhöhung des Füllfaktors zur Folge hat.

Die Verdopplung des Parallelwiderstandes trägt ebenso zum Anstieg des Füllfaktors bei. Letztlich bewirken all diese Verbesserungen bei Verwenden eines Hydroxid-Oxid-Sulfid-Puffers in dem hier betrachteten Fall eine Wirkungsgraderhöhung um  $\Delta\eta = 2\%$  absolut.

Beim ILGAR-CdS-Puffer sind derartige Wirkungsgradsteigerungen auch beobachtbar,

Tabelle 13: Verbesserung der Zellenparameter (AM 1.5) der fertigen Camarillo-Solarzellen durch Einbau von Oxid und Hydroxid in die ILGAR-Sulfid-Puffer. Vergleich zu einer CBD-CdS-gepufferten Zelle. Serienwiderstand  $R_s$  und Parallelwiderstand  $R_p$  sind aus den unbeleuchteten J-U-Kennlinien ermittelt.

	ILGAR-ZnS	ILGAR-Zn(OH,O)S	ILGAR-CdS	ILGAR-Cd(OH,O)S	CBD-CdS
$U_{\text{OC}}$ [mV]	513	507	517	524	548
$J_{\text{SC}}$ [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]	28.1	32.1	28.6	33.6	32.2
FF [%]	56.2	62.0	63.1	65.9	68.7
$\eta$ [%]	8.1	10.1	9.4	11.6	12.1
$R_s$ [ $\text{m}\Omega\text{cm}^2$ ]	770	360	640	310	550
$R_p$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	1100	2100	1100	1300	2800

falls die Pufferschicht wiederum über einen Hydroxidzwischenstadium abgeschieden wird. Der Vergleich der Zellenparameter (Tabelle 13) ergibt ebenfalls eine merkliche Erhöhung der Kurzschlußstromdichte und einen Anstieg des Füllfaktors. Auch hier wurde der Serienwiderstand der Zelle verringert. Wie der Vergleich mit einer CBD-CdS-gepufferten Zelle zeigt (Tabelle 13), erreichen ILGAR-Pufferschichten auf den Camarillo-Absorbern im Fall des CdS fast gleich gute Zelleigenschaften. Die etwas niedrigere Leerlaufspannung und der geringere Füllfaktor sind mit einer noch zu niedrig gewählten Schichtdicke des ILGAR-Puffers zu erklären. Dieses kommt ebenfalls in einem niedrigen Parallelwiderstand zum Ausdruck. Da mit dem ILGAR-Verfahren jedoch die Möglichkeit besteht, über die Schichtzusammensetzung Einfluß auf die Leitfähigkeit zu nehmen, ist eine weitere Schichtdickenerhöhung mit keinerlei Problemen verbunden. Eine derartige Optimierung wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nur auf Siemens-München-CIGSse-Absorbern vorgenommen, da diese zu hocheffizienten Solarzellen führen und zudem eine Fein-Optimierung der Abscheidemethoden erlauben.

Tabelle 14: Zellenparameter der CIGSse-München-Solarzelle mit ILGAR-Zn(OH,O)S-Puffer. Vergleich mit den Parametern der CBD-CdS gepufferten München-Zelle. Serienwiderstand  $R_S$  und Parallelwiderstand  $R_P$  sind aus den unbeleuchteten J-U-Kennlinien ermittelt.

	ILGAR- Zn(OH,O)S	CBD- CdS
$U_{OC}$ [mV]	559	588
$J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	35.9	32.9
FF [%]	70.7	73.1
$\eta$ [%]	14.2	14.1
$R_S$ [m $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	330	610
$R_P$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	2100	4700

Zur Einstellung der Abscheidemethodenparameter für ILGAR-Zn(OH,O)S-Puffer auf München-Absorbern wurden wiederum Konzentrations- und Prozeßzyklenvariationen durchgeführt, um einen guten Kompromiß zwischen niedrigem Serienwiderstand und hohem Parallelwiderstand zu finden. Vor der eigentlichen Pufferabscheidung war die Behandlung des Absorbers im Zinksalzbad (Anhang AIII) notwendig. Die sich ergebenden optimalen Abscheidemethodenparameter für die ILGAR-Zn(OH,O)S-Pufferschicht sind dem Anhang AIII, Abscheidemethode M2 zu entnehmen.

Hiermit erreicht man eine Solarzellenqualität, die durchaus vergleichbar ist mit der von Standard-prozessierten Solarzellen mit CBD-CdS-Pufferschicht. Der Vergleich der J-U-Kennlinien der Solarzellen mit den beiden verschiedenen Puffermaterialien unter AM 1.5 Beleuchtung zeigt Abbildung 56. Ein ILGAR-Zn(OH,O)S-Puffer führt zu Einbußen in Leerlaufspannung und Füllfaktor (Tabelle 14), allerdings ist die Kurzschlußstromdichte im Vergleich zum CBD-CdS-gepufferten Bauelement deutlich erhöht. Diese markante Erhöhung gleicht die Einbußen aus, so daß letztlich der Wirkungsgrad der ILGAR-

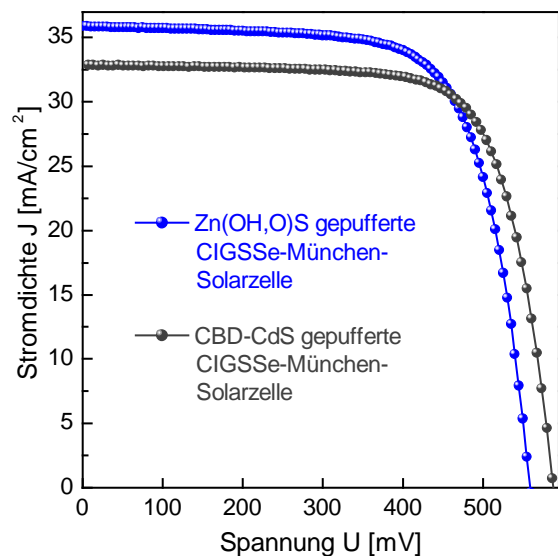


Abbildung 56: Vergleich der J-U-Kennlinien einer ILGAR-Zn(OH,O)S-gepufferten CIGSse-München-Solarzelle mit der einer CBD-CdS gepufferten Referenzprobe unter AM 1.5 Beleuchtung.

gepufferten Zelle ( $\eta = 14.2\%$ ) sogar um  $\Delta\eta = 0.1\%$  (abs.) höher liegt.

Die Einbußen basieren auf einem halb so großen Parallelwiderstand (Tabelle 14) im Vergleich zum CBD-CdS-gepufferten Bauelement. Die zu geringe Schichtdicke des ILGAR-Puffers kann die Ursache hierfür sein. Das ZnO-Fenster hat in diesem Fall größeren Einfluß auf den Bandverlauf des Heteroübergangs als bei dicken Pufferschichten, so daß der Füllfaktor und die Leerlaufspannung reduziert werden. Auch durchgehende Löcher im Absorber von der Oberfläche bis zum Rückkontakt hin können bei einer unvollständig geschlossenen Pufferschicht zu Kurzschlüssen zwischen Front- und Rückkontakt führen. Bei derart dünnen Pufferschichten ( $d < 5\text{ nm}$ ), bei denen die vollständige Bedeckung des Absorbers nicht völlig gewährleistet ist, kann dies ebenfalls einen schlechteren Parallelwiderstand verursachen.

Trotzdem ist der Wirkungsgrad der ILGAR-Zn(OH,O)S-Zelle sogar etwas besser als der der CBD-CdS-Zelle, weil ihr Serienwiderstand halb so groß ist. Das Verwenden einer dünnen Pufferschicht ermöglicht diese deutliche Verringerung des Widerstands. Hierdurch liefert die fertige Zelle eine höhere Stromdichte.

Dies wird auch im spektralen Verlauf der internen Quantenausbeute sichtbar. Die Quantenausbeute ist die photoinduzierte Stromdichte pro Elementarladung, die auf den Photonenfluß normiert ist. Unter der Annahme, daß alle auf die Zelle treffenden Photonen im Absorber absorbiert werden und zum Diodenstrom beitragen, beträgt die Ausbeute an generierten Ladungsträgern 100 %, d.h. es sind keinerlei Verlustmechanismen in der Solarzelle vorhanden. Um Aussagen über die Verluste innerhalb der Solarzelle machen zu können, ist bei der internen Quantenausbeute der Reflexionsverlust an der Zellenoberfläche herausgerechnet. Detailliertere Informationen zum Meßprinzip und zur Auswertung des

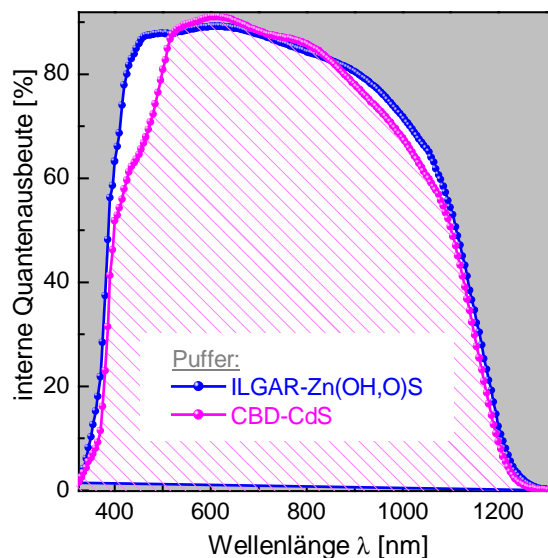


Abbildung 57: Vergleich der spektralen internen Quantenausbeute einer ILGAR-Zn(OH,O)S-gepufferten CIGSSe-München-Solarzelle mit der einer CBD-CdS gepufferten Referenzzelle (Beleuchtungsintensität  $P = 5\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ).

spektral abhängigen Photostroms finden sich in [ 99 ].

Die spektralen internen Quantenausbeuten der beiden verschieden gepufferten Solarzellen sind in Abbildung 57 dargestellt. Bei der CBD-CdS-gepufferten Zelle liegen die Verluste im Wellenlängenbereich zwischen  $350\text{ nm} < \lambda < 500\text{ nm}$  höher als beim ILGAR-gepufferten Bauelement. Die Differenz wird zum größten Teil der optischen Absorption des CBD-CdS zugeschrieben, so daß weniger Photonen in den Absorber gelangen und damit die Quantenausbeute geringer ausfällt als beim ILGAR-Zn(OH,O)S-gepufferten Bauelement. Mit einer Bandlückenenergie von  $E_{\text{gap}} = 3.74\text{ eV}$  (bestimmt aus optischen Transmissions- und Reflexionsdaten) sind im ganzen hier betrachteten Wellenlängenbereich Absorptionsverluste durch den ILGAR-Puffer ausgeschlossen. Dieser beim CBD-CdS auftretende Hauptverlust an spektraler Quantenausbeute führt zu einer verringerten Photostromdichte in diesem Spektralbereich von  $J_{\text{photo}} = 1.6\text{ mA}/\text{cm}^2$ . Hierdurch ist aber nur ein Teil der um  $\Delta J_{\text{SC}} = 3\text{ mA}/\text{cm}^2$  geringeren Kurzschlußstromdichte des CBD-CdS-

gepufferten Bauelements erklärt (Tabelle 14). Eine mögliche Ursache dieser Diskrepanz beruht auf der unterschiedlichen Beleuchtungsstärke bei beiden Meßverfahren (Kennlinienanalyse: AM 1.5, spektrale Quantenausbeute:  $P = 5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ).

Zudem ist in Abbildung 57 oberhalb einer Wellenlänge von  $\lambda = 850 \text{ nm}$  ein weiterer Spektralbereich erkennbar, bei der die CBD-CdS-gepufferte Zelle eine geringere Quantenausbeute besitzt.

Wie Simulationen des spektralen Verlaufs der Quantenausbeute gezeigt haben [ 101 ], kann deren Erhöhung im Spektralbereich oberhalb  $\lambda = 850 \text{ nm}$  auch auf eine stärkere Leitungstyp-Inversion an der Puffer/Absorber-Grenzfläche, zurückgeführt werden. Die verstärkte Leitungstyp-Inversion ist durch positive Ladungen an diesem Interface erzielt worden. Dies führt zu einer niedrigeren Rekombinationsrate der photogenerierten Elektronen [ 101 ] und somit zu einer höheren Quantenausbeute in dem betrachteten Spektralbereich. Zur Überprüfung dieser Hypothese sind UPS-Analysen erforderlich, die Informationen über die Bandkantendiskon-

tinuitäten an der Grenzfläche ILGAR-Puffer/Absorber liefern.

Die bei der CdS-gepufferten Zelle auftretenden Verluste in der Quantenausbeute und der größere Serienwiderstand von  $R_s = 610 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$  erklären die niedrigere Stromdichte  $J_{SC} = 32.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$  dieses Bauelements. Um einen noch höheren Zellenwirkungsgrad im Falle des ILGAR-Zn(OH,O)S-Puffers zu erhalten, ist dessen Schichtdicke noch weiter zu erhöhen. Dieses ist mit einer Variation seiner Materialzusammensetzung zu verbinden. Im speziellen ist es zur Vermeidung eines erhöhten Serienwiderstandes bei einer dicken Pufferschicht notwendig, ihren Sulfidgehalt noch weiter zu verringern und den Oxidgehalt zu erhöhen. Wie die Zellenergebnisse der pufferfreien Proben ergeben, liegt Potential in der Verbesserung der Vorbehandlung des Absorbers, speziell beim Zinksalzbad (Tabelle 4). Eine weitere Steigerung der Solarzelleneffizienz bei ILGAR-Zn(OH,O)S-gepufferten CIGSSe-Solarzellen wird die Aufgabe zukünftiger Arbeiten sein.



Das hohe Potential des in dieser Arbeit entwickelten neuen Abscheidemethoden soll anhand einer Zusammenstellung der Zellenparameter der besten Solarzellen gezeigt werden (Tabelle 15), die einen ILGAR-Sulfid-Puffer enthalten. Zum Vergleich stehen in der Tabelle ebenfalls die Resultate der eigens hergestellten Referenzzellen mit CBD-CdS-Puffern. Es muß betont werden, daß die Abscheide-Parameter des ILGAR-Verfahrens hinsichtlich guter Effizienz bei Siemens-München-Absorbern so eingestellt wurden, daß der Wirkungsgrad maximal war. Bei allen anderen Solarzellentypen in Tabelle 15 wurden

ebenfalls diese Präparationsbedingungen (Abscheidemethode M2, Anhang AIII) verwendet. Bei diesen bedarf es aber einer weiteren Materialentwicklung der Pufferschichten.

Bei den am HMI hergestellten CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen muß erst überprüft werden, ob die besser angepaßten ILGAR-Pufferschichten einen effizienten Heteroübergang in Zukunft gewährleisten können.

Bei allen auf Selenid-basierenden Absorbern erfüllen die ILGAR-Schichten die Anforderungen einer Wirkungsgrad steigernden

Tabelle 15: Zusammenstellung der Zellenparameter der besten Solarzellen basierend auf verschiedenen Absorbern, verschiedenen chemischen Vorbehandlungen, Pufferschichten und Abscheidemethoden der Puffer.

Absorber	Behandlung	Deposition	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	η [%]
Siemens-Camarillo (CIGSSe)	Zn	ILGAR-Zn(OH,O)S	507	32.1	62.0	10.1
	Cd	ILGAR-Zn(OH,O)S	501	33.2	62.3	10.3
	Cd	ILGAR-Cd(OH,O)S	524	33.6	65.9	11.6
	Cd	ILGAR-In <sub>2</sub> (OH,O)S <sub>3</sub>	548	32.2	64.2	11.3
	–	CBD-CdS	548	31.5	69.0	12.1

Absorber	Behandlung	Deposition	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	η [%]
Siemens-München (CIGSSe)	Zn	ILGAR-Zn(OH,O)S	559	35.9	70.7	14.2
	Cd	ILGAR-Cd(OH,O)S	555	36.8	69.3	14.2
	–	CBD-CdS	588	32.9	73.1	14.1

Absorber	Behandlung	Deposition	V <sub>oc</sub> [mV]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	η [%]
HMI (CuInS <sub>2</sub> )	Cd	ILGAR-Cd(OH,O)S	659	18.5	59.8	7.29
	–	CBD-CdS	705	23.5	71.2	11.8

Pufferschicht. ILGAR-Cd(OH,O)S als Pufferschicht einer CIGSSe-München-Zelle führt zu einer Solarzellenqualität wie sie die CBD-CdS-gepufferten Referenzzellen zeigen (Tabelle 15). Wiederum ist der ILGAR-Puffer bewußt dünn gehalten worden ( $d < 10$  nm), so daß Absorptionsverluste durch das CdS gegenüber dem CBD-CdS stark verringert wurden. Dies führt zu einem Gewinn an Stromdichte, was die zur Zeit noch existierenden Einbußen an Füllfaktor und Leerlaufspannung kompensiert. Wie schon bei ILGAR-Zn(OH,O)S sollte in zukünftigen

Entwicklungen bei diesem Material die Schichtdicke weiter erhöht werden, wobei der Sulfidanteil des Puffers reduziert und der Oxidgehalt erhöht wird.

Alle Ergebnisse zeigen (Tabelle 15), daß ILGAR als alternatives Abscheideverfahren für Pufferschichten geeignet ist; ILGAR-Zn(OH,O)S stellt bei technologisch vorteilhaftem Prozeß eine Alternative zum CBD-CdS dar, so daß Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen hocheffizient arbeiten.

## 5.5 Zusammenfassung des Kapitels

*Es wurden das Funktionsprinzip der CBD-CdS-Pufferschicht in einer Chalkopyrit-Solarzelle und die Modifikationen der Absorberoberfläche durch die Abscheidung verschiedener Pufferschichten veranschaulicht. Daraufhin wurde überprüft, in wieweit die Abscheidung verschiedener Cadmium-freier ILGAR-Pufferschichten das Funktionsprinzip des Puffers erfüllt und ob sich außerdem hierdurch chemische Veränderungen an der Absorberoberfläche ergeben.*

*Wie in Abschnitt 5.3.2 zusammengefaßt wurde deutlich, daß es vor der eigentlichen ILGAR-Pufferschichtabscheidung notwendig ist, eine chemische Behandlung des Absorbers in ammoniakalischem Cadmiumsalz- bzw. Zinksalzbad durchzuführen.*

*Bei der systematischen Entwicklung einer geeigneten ILGAR-Pufferabscheidung konnte gezeigt werden, daß eine hocheffiziente Solarzelle nicht mit einem reinen ILGAR-Sulfid-Puffer auskommt, sondern ein Sulfid-Oxid-Hydroxid-Gemisch als Puffer braucht. So erreichten ILGAR-Zn(OH,O)S-gepufferte Bauelemente einen vergleichbaren Solarzellenwirkungsgrad ( $\eta = 14.2$  %) wie diejenigen, die eine standardmäßige CBD-CdS-Pufferschicht enthalten. Aus den bisherigen Experimenten kann geschlossen werden, daß noch effizientere Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen mit ILGAR-Sulfid-Puffer zu erhalten sind, indem der Sulfidgehalt weiter reduziert, damit einhergehend der Oxid-Gehalt im Puffer erhöht sowie die noch zu geringe Schichtdicke vergrößert wird.*