

## 6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines zum CBD-Verfahren alternativen, neuen Abscheidekonzepts für sulfidische Pufferschichten von Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Solarzellen, welches über den ILGAR-Prozeß realisiert wurde. Außerdem sollte das für solche Chalkopyrit-Dünnschicht-solarzellen meist verwendete Schwermetall-haltige CdS durch ein alternatives, umweltverträglicheres Material ersetzt werden, das zudem im sichtbaren Wellenlängenbereich geringer optisch absorbiert. Neben der systematischen Wirkungsgradsteigerung beim Verwenden der alternativen Pufferschicht in Solarzellen sollten die sich hierbei ergebenden elektronischen Bauelement-Eigenschaften sowie die physikalischen Materialeigenschaften der Pufferschicht erarbeitet werden.

Zusammengefaßt ergeben sich folgende Erkenntnisse:

### **ILGAR-Deposition unterschiedlicher Verbindungen**

Beim ILGAR-Sulfid-Prozeß, so wurde in Kapitel 2 gezeigt, konnte durch Variation des Metallsalzes in der Ausgangslösung eine Vielzahl von verschiedenen Metallsulfid-schichten abgeschieden werden.

Durch Modifizieren des Begasungsschritts wurde das ILGAR-Verfahren auf Metallhydroxid- und Metalloxidschichten ausgedehnt. Für diesen von mir mitentwickelten ILGAR-Oxid-Prozeß ist bereits ein Patent erteilt und international angemeldet worden [Pat.1, Pat.2].

Darüber hinaus wurde eine spezielle Begasungsvariante zur Abscheidung von ILGAR-Pufferschichten hocheffizienter Chalkopyrit-Dünnschicht-solarzellen entwickelt.

### **Chemische Zusammensetzung von nanokristallinen ILGAR-Sulfidschichten und deren Kristallstruktur**

Es konnte in Kapitel 3 u.a. über TEM-Aufnahmen gezeigt werden, daß ohne zusätzlich in den ILGAR-Prozeß integrierte Spülschritte die abgeschiedenen Sulfid-schichten nanokristallin sind. Es findet sich beim ILGAR-CdS die hexagonalen Kristallstruktur, sowie die nur bei nanokristallinem

CdS stabile kubisch-flächenzentrierte Struktur. Dieses konnte sowohl über eine Fourier-Analyse bei der TEM-Messung als auch über Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden.

Die Auswertung von XRD-, EDX- und RFA-Analysen ergab für alle ungespülten, bei Raumtemperatur prozessierten Sulfidschichten einen deutlichen Gehalt an nicht-umgesetztem Ausgangsmaterial.

### **Modell zur Beschreibung des Kristallitwachstum unter Ausnutzung der Nanokristallinität der Sulfidschichten**

Die ILGAR-Sulfidschichten zeigen wegen ihrer Nanokristallinität und dem damit verbundenen Größenquantisierungseffekt in den optischen Absorptionsspektren eine deutliche Blauverschiebung der Absorptionskante. Darüber konnte in Kapitel 3 unter Zuhilfenahme des EMA-Modells auf den Radius der Sulfid-Kristallite zurückgerechnet werden.

Im Falle des CdS wurde ein stark vereinfachtes Modell zur Beschreibung der Absorptionskante angewendet. Dieses Modell ergab Kristallitradien, die mit den TEM-Ergebnissen gut übereinstimmten. Für unterschiedliche Ausgangskonzentrationen lieferte das Modell jeweils ein lineares, von der Ausgangssalzkonzentration abhängiges Anwachsen der Kristallitgröße mit zunehmender Schichtdicke. Bei geringeren Konzentrationen werden größere Kristallite gebildet. Es wurde gezeigt, daß das Kristallisationsverhalten, besonders die

Nukleationsrate des Ausgangssalzes, die Kristallitgröße von Ausgangsstoff und Endprodukt vorgibt.

Zur Auswertung der optischen Absorptionsspektren von nanokristallinen ILGAR-ZnS-Schichten wurde ein Simulationsprogramm erarbeitet, welches die exzitonische optische Anregung der Nanopartikel, die Phonon-Photon-Wechselwirkung, die Tatsache einer Kristallitgrößenverteilung und die Gegenwart von nicht-umgesetztem Zinkchlorid berücksichtigt. Dies Simulationsprogramm ermöglicht eine rasche und unkomplizierte Bestimmung von Partikelgrößen und ist in der Lage, über RFA bzw. EDX gewonnene stöchiometrische Aussagen bei nanokristallinen Schichten zu überprüfen.

Aus der Auswertung der Simulationsdaten folgt u.a., daß einhergehend mit dem Anstieg der Schichtdicke der Anteil an ZnS in der Schicht zunimmt. Gleichzeitig verbreitert sich die Kristallitgrößen-Verteilung und ihr Maximum verschiebt sich zu größeren Radien hin.

Das bei CdS ermittelte, lineare Anwachsen der Kristallitgröße mit zunehmender Schichtdicke wurde bei ILGAR-ZnS ebenfalls beobachtet. Dieses Verhalten scheint ein vom Material unabhängiges, ILGAR-Sulfid-spezifisches Wachstumsverhalten zu sein.

### **Reaktionsablauf im ILGAR-Prozeß**

In Kapitel 4 wurden Möglichkeiten zur Abscheidung von ILGAR-Sulfidschichten vorgestellt, die weder Ausgangssalz noch Reaktionsnebenprodukte enthalten. Die so hergestellten Schichten zeigen bei vollständigem Reaktionsumsatz keinen Größenquatisierungseffekt mehr, so daß von deutlich größeren Kristalliten in den Schichten auszugehen ist. Erst bei gezielt unvollständiger Sulfurisierung tritt die Nanokristallinität der jetzt in Metallhydroxid und -oxid eingebetteten Sulfidpartikel wieder in Erscheinung.

Resultate von Schichten, die durch unterschiedliche Intervall-Begasung hergestellt wurden, erlaubten es, ein Modell zur Beschreibung des Reaktionsablaufs zu entwickeln. TEM-Ergebnisse und die beobachtete unvollständige Entfernung von Ausgangssalz durch Spülschritte sind weitere Indizien für einen Umlagerungsprozeß des hergestellten Sulfids und des nicht-umgesetzten Ausgangsmaterials innerhalb des abgeschiedenen Nanoteilchens.

Sowohl das in Kapitel 3 entwickelte Wachstumsmodell als, auch jenes zur Beschreibung des ILGAR-Reaktionsablaufs stellen wichtige Ausgangspunkte für die weitere Prozeß-Optimierung dar.

### **Chemische Vorbehandlung des Chalkopyrit-Absorbers und ihre Rolle im neuen Abscheidekonzept für Pufferschichten**

In Kapitel 5 wurde gezeigt, daß bei Raumtemperatur die Ammoniak-freien Metallsalzlösungen im ILGAR-Verfahren eine chemische Behandlung des  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Absorbers (CIGSSe) vor der Pufferschicht-Abscheidung notwendig machen. Die in zwei Herstellungsschritten ablaufende ILGAR-Puffer-Deposition hat den Vorteil, Reaktionsabläufe an der Absorberoberfläche, die beim CBD-Verfahren simultan ablaufen, getrennt zu untersuchen.

Wie die XPS-Analysen von Ammoniak- bzw. KCN-behandelten Absorbern ergaben, entfernen beide wäßrige Lösungen Natriumcarbonat und Selendioxid von der Absorberoberfläche. REM-Aufnahmen zeigen die anschließend veränderte Schichtmorphologie. Die Änderungen in der chemischen Verschiebung der vom CIGSSe herrührenden XPS-Signale sind Indiz für eine Verringerung des an den Absorber gebundenen Sauerstoffs durch die Behandlungen.

Erstmalig wurden mit XPS-Untersuchungen und mit optischer Spektroskopie viele Hinweise geliefert, daß sich bei der Vorbehandlung des Absorbers in Cadmium- bzw.

Zinksalzlösung Cadmium- bzw. Zinkhydroxid auf der Oberfläche bilden.

Steigende Badtemperaturen bei der Zinksalz-Dimethylsulfoxid-Behandlung des CIGSSe-Absorbers führten bei pufferfreien Zellen zum Anstieg der Leerlaufspannung. Dieses Ergebnis stützt die jüngsten Annahmen einer Diffusion von Metallionen in die Absorberoberfläche.

Diese Beobachtungen bei der chemischen Behandlung des Absorbers liefern neue Erkenntnisse über den pn-Heteroübergang der Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzelle. Die idealisierte Vorstellung vom Bandverlauf am Puffer/Absorber-Heteroübergang und vom Ladungsträgertransport über diese Grenzfläche müssen neu überdacht werden.

#### **ILGAR-Zn(OH,O)S-Pufferschichten für hocheffiziente Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen**

Wie in Kapitel 5 gezeigt, erhält man trotz Integration der chemischen Vorbehandlung in das neue Abscheidekonzept nur dann eine gut funktionierende Metallsulfid-Pufferschicht,

Durch die erarbeiteten grundlegenden Erkenntnisse über das Funktionsprinzip des neuen ILGAR-Prozesses gelang es, ein zum CBD-Verfahren alternatives, ökologisch und ökonomisch günstigeres Abscheidekonzept für Sulfid-Pufferschichten von CIGSSe-Solarzellen zu entwickeln.

Die systematische Untersuchung der einzelnen Prozeßabläufe während der Pufferabscheidung und die hierdurch erhaltenen neuen Erkenntnisse tragen zum Verständnis des Funktionsprinzips der Pufferschicht in der Heterodiode bei.

Durch die Entwicklung einer effizienten ILGAR-Zn(OH,O)S-Pufferschicht für Chalkopyrit-Solarzellen konnte der Nachweis erbracht werden, daß ein zur CBD-CdS-Pufferschicht alternatives, Cadmium-freies Puffermaterial zu Solarzellen mit vergleichbarer Zellenqualität führt.

Die gewonnenen Erkenntnisse über die physikalischen Eigenschaften des alternativen Pufferschichtmaterials sowie über die elektronischen Eigenschaften des kompletten Bauelements sind eine Grundlage für die weitere Entwicklung des neuen Abscheidekonzepts alternativer Pufferschichten.

wenn gezielt Oxid und Hydroxid in das entsprechende Sulfid eingebaut werden. Die bessere Leitfähigkeit des Puffers verringert den Serienwiderstand der fertigen Solarzelle deutlich, Füllfaktor und Kurzschlußstromdichte nehmen zu. Aus dem gleichen Grund können die Pufferschichten dicker sein, das Risiko von Kurzschlüssen sinkt.

Eine Solarzelle mit einer ILGAR-Zn(OH,O)S-Pufferschicht auf hocheffizientem Siemens-München-CIGSSe-Absorber erreichte einen Wirkungsgrad von  $\eta=14.2\%$ . Die entsprechende Solarzelle mit CBD-CdS-Pufferschicht besaß einen Wirkungsgrad von  $\eta=14.1\%$ . Eine niedrigere Stromdichte der CBD-CdS-gepufferten Referenzzelle läßt sich laut interner Quantenausbeute u.a. auf den hohen Absorptionsverlust durch das CdS im Wellenlängenbereich unter 500 nm zurückführen. Weitere ILGAR-Puffer-Verbindungen, wie Cd(OH,O)S und  $\text{In}_2(\text{OH,O})\text{S}_3$  führten ebenfalls zu einer guten Solarzellenperformance.

