

12 CuInS₂-Dünnschichtsolarzellen

12.1 Aufbau und Herstellung

CuInS₂ eignet sich als direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,5 eV für die Herstellung von effizienten Solarzellen in der Dünnschichttechnologie. Bisher wurden Wirkungsgrade bis 12,5 % erreicht [224], die Produktion in größerem Rahmen [225] durch eine Ausgründung des HMI befindet sich im Aufbau.

Als Vorläufer wurde der sehr ähnliche CuInSe₂-Absorber entwickelt, mit dem schon in größerem Maßstab kommerziell genutzte Solarmodule hergestellt werden (Siemens AG). Ein Überblick über die Entwicklung der CuInSe₂-Dünnschichtzellen von etwa 1960 bis heute wird in [226] gegeben.

Die Abkürzung „CIS“ wird für CuInS₂- wie auch CuInSe₂-Schichten verwendet, die gleichermaßen als Solarmaterial eingesetzt werden.

Die in unseren Untersuchungen ausschließlich verwendeten CuInS₂-Schichten wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Bräunig am HMI hergestellt und uns von Dr. Klaer zur Verfügung gestellt. Sie wurden in einem sequentiellen Prozeß [224] durch Aufdampfen von Kupfer- und Indiumschichten auf mit Molybdän beschichtetem Glas und anschließende Sulfurierung in einem schnellen thermischen Prozeß (RTP, Rapid Thermal Process) [227, 228] hergestellt.

Der schematische Aufbau einer CIS-Zelle ist in Abb.12.1 im Querschnitt gezeigt. Kupfer und Indium werden dabei in mehreren Schichten ($d_{\text{Cu}} = 550 \text{ nm}$ und $d_{\text{In}} = 650 \text{ nm}$) durch DC-Magnetronspütern aufgedampft, wobei ein molares Verhältnis von Cu/In = 1.8 eingehalten wird. Im RTP werden die Proben zusammen mit elementarem Schwefel im Quarzrohr in einem mit Halogenlampen beheizten Ofen schnell auf 680°C erwärmt und schon nach 2 min wieder abgekühlt.

Anderere Möglichkeiten der Schichtherstellung sind die Koevaporation von Cu, In und S auf ein 550°C heißes Glassubstrat mit einem zehnfachen Überschuß an Schwefel gegenüber den Metallen [229, 230] und die Spraypyrolyse einer Lösung von CuCl, InCl₃ und Thioharnstoff an einem 300°C heißen Substrat [229].

Zur Herstellung von CIS-Solarzellen wird das neben CuInS₂ durch Kupferüberschuß im sequentiellen Prozeß entstandene CuS [229] durch Ätzung mit KCN-Lösung entfernt. In einer nachfolgenden chemischen Badabscheidung [231] wird eine ca. 50 µm dicke CdS-Pufferschicht aufgebracht und darauf zwei Schichten ZnO und ZnO:Al aufgedampft, die ein elektrisch leitendes, transparentes Fenster bilden. Nach dem Aufdampfen von metallischen (Al/Ni) Frontkontaktstegen ist der Herstellungsprozeß abgeschlossen.

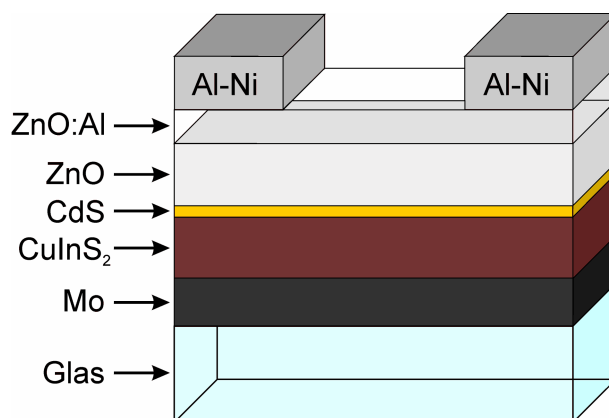


Abb. 12.1: Querschnitt einer CuInS_2 -Zelle

12.2 Benetzungswinkelmessungen an CIS-Schichten

Messungen des Benetzungswinkels an CuInS_2 -Schichten erwiesen sich als geeignete neue empirische Methode, um die Qualität der Schichten für die Herstellung von CIS-Solarzellen einschätzen zu können. Bei dieser Methode wird der Winkel zwischen Wassertropfen und der Absorberschicht gemessen. Auf eine aufwendige Weiterprozessierung zur fertigen Zelle kann bei als ungeeignet erkannter Schicht verzichtet werden. Der Benetzungswinkel hängt von der chemischen Zusammensetzung und der Morphologie der Schicht ab. Ein Vergleich mit Messungen der Wirkungsgrade fertig prozessierter Zellen ergab für Wirkungsgrade von 8 - 10,5 % Kontaktwinkel der Schicht von 53° bis 63° , während bei niedrigeren Effizienzen von unter 6 % Benetzungswinkel im Bereich von 48° - 50° erhalten wurden. Ortsaufgelöste Photostromaufnahmen der einzelnen Zellen mit dem SMSC konnten zellübergreifend ein Gesamtbild der Photoaktivität der Schichten aufzeigen. Gerade diese Technik ermöglichte eine greifbare Darstellung des Zusammenhanges von Benetzungswinkel und Wirkungsgrad und führte in einigen Fällen zu einer neuen Bewertung der Meßwerte.

Benetzungswinkelmessungen wurden als einfach anwendbare Technik zur Charakterisierung verschiedener Halbleiteroberflächen nach Ätz- und Reinigungsschritten verwendet. In der Literatur sind Anwendungen bei thermisch gewachsenen SiO_2 -Oberflächen [232], bei Behandlungen von Waferoberflächen aus $\text{Si}(111)$ mit fluoridhaltigen Lösungen [233], von $\text{Si}(100)$ mit Flußsäure [234], $\text{GaAs}(001)$ mit Salzsäure [235] und alkalischen Lösungen [236], und bei Untersuchungen der Benetzung von Metall- und Keramikoberflächen mit festen Metallen [232] beschrieben.

12.2.1 Experimenteller Teil

Die Zusammensetzung der CIS-Schichten wurde mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht, sie variierte über die Schichtfläche mit rund 3 %, an den Schichträndern wurden größere Abweichungen festgestellt.

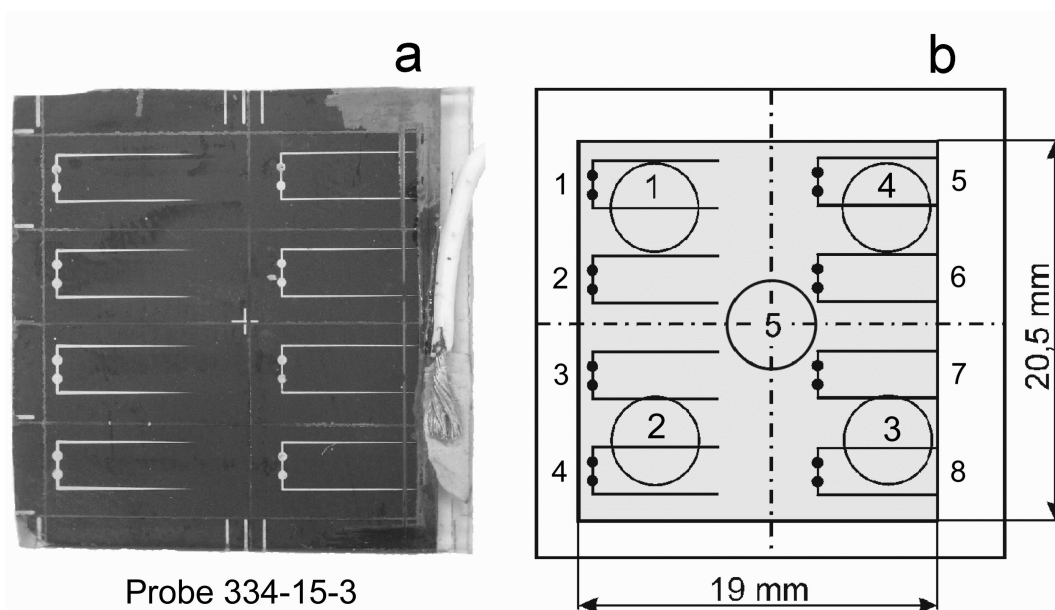


Abb. 12.2: a) Videoaufnahme eines CIS-Moduls mit metallischen Frontkontakten und dem über einen Draht angeschlossenen Rückkontakt; b) Positionen der Benetzungswinkelmessungen (Kreise) auf der CIS-Schicht und der danach auf der Schicht hergestellten Zellen. Die Zellnummern sind außen neben den Zellen eingezeichnet.

An allen Schichten wurden die Benetzungswinkel an jeweils fünf Positionen gemessen: in der Mitte der Schicht und in den Mitten der gedachten Viertelteile. Zur Messung des Benetzungswinkels wurde ein computergesteuertes Gerät¹ verwendet. Bei der Methode werden die Benetzungswinkel von Wassertropfen und Substratoberfläche an der Frontseite von langsam bewegten Tropfen gemessen. Dazu wurde das Substrat auf einem computergesteuerten x-Scantisch vor einer Videokamera plaziert und mit einer Mikropipette ein Tropfen ($1 - 60 \mu\text{l}$) auf die Oberfläche gegeben. Nach der Einstellung von geeigneter Vergrößerung, Bildschärfe und Kontrast wurden Videobilder (768×576 Punkte) aufgenommen und zur Bestimmung des Benetzungswinkels automatisch ausgewertet. Die Messungen wurden bei 23°C durchgeführt. Für die Tropfen und alle Reinigungsschritte wurde ultrareines Wasser verwendet.

Nach diesen Messungen wurden die Schichten für 3 min in 10 %iger wässriger Kaliumcyanidlösung geätzt und mit ultrareinem Wasser gewaschen. Die Benetzungswinkelmessungen wurden an den vorherigen Positionen wiederholt.

Nach der KCN-Ätzung wurden XPS-Messungen und REM-Aufnahmen an verschiedenen Stellen der Schichten angefertigt.

Die CIS-Schichten wurden anschließend nach einem Standardprozeß zu fertigen Solarzellen weiterverarbeitet. In einer chemischen Badabscheidung wurde eine CdS-Pufferschicht ($100 - 400 \text{ \AA}$) aufgebracht und nacheinander eine hochohmige ZnO-, eine niederohmige ZnO:Al-Schicht und die Al/Ni-Frontkontakte aufgedampft. Abb.12.1

¹OCA-30; Data Physics Instruments GmbH, Filderstadt.

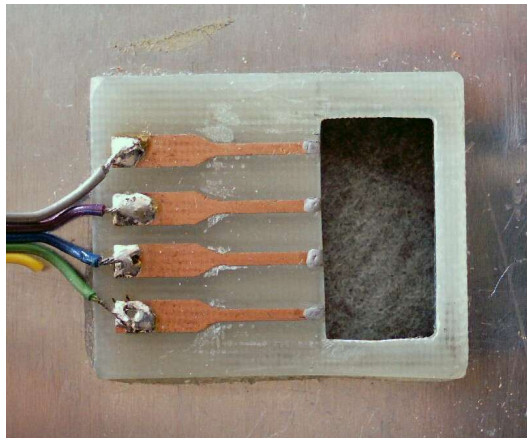


Abb. 12.3: Probenhalter für CIS-Module

zeigt den Aufbau einer Zelle im Querschnitt. Mit einer Präpariernadel und einem Lineal wurde vorsichtig um die Frontkontakte herum die Schicht bis zum Mo-Rückkontakt durchtrennt, so daß pro Schicht acht einzelne Zellen entstanden. An einer Seite wurde die Schicht bis zum Molybdän entfernt und mit Epoxidharz² eine Kupferlitze aufgeklebt, die mit Silberleitkleber³ am Molybdän kontaktiert wurde. Die Zellen haben Abmessungen von rund $5\text{ mm} \times 11\text{ mm}$ bzw. $5\text{ mm} \times 8\text{ mm}$. In Abb.12.2 a ist eine Aufnahme der fertig präparierten Zellen einer CIS-Schicht gezeigt. Rechts daneben in Abb.12.2 b ist die Anordnung der Positionen der Benetzungswinkelmessungen und die relative Lage der später dort prozessierten Zellen dargestellt.

Die Strom-Spannungscharakteristik und der Wirkungsgrad der Zellen wurden an einem computergesteuerten Aufbau gemessen, zur Beleuchtung wurde simuliertes Sonnenlicht (AM1) verwendet.

Um die lokale Photoaktivität über die Schichtfläche darstellen zu können, wurden mit dem SMSC orts aufgelöste Photostrommessungen an den jeweils acht einzelnen Zellen von zwei Proben durchgeführt.

Für diese Messungen wurde ein spezieller Probenhalter angefertigt (Abb.12.3), mit dem die Frontkontakte von jeweils vier Zellen kontaktiert werden können. Er wurde aus einer photoempfindlichen, kupferbeschichteten Epoxidplatine durch Maskenbelichtung, Entwicklung in 5 %iger Natronlauge und Abätzen der belichteten Kupferbereiche in 10 %iger Ammoniumperoxodisulfatlösung hergestellt. Am Ende der vier so entstandenen Kupferstege wurden vier kleine Tropfen Platinleitkleber aufgebracht, die als leicht erhöhte Kontakte auf den Kontaktpunkten der Zellen plaziert wurden. Zum Schutz der Probenoberfläche wurden die übrigen Bereiche des Halters mit Teflonband abgedeckt.

Während der Messungen war der Halter auf den Kippschalter-Meßrahmen montiert, der durch automatisches Umschalten der Kontakte eine aufeinanderfolgende

²UHU plus sofortfest; UHU GmbH, Bühl.

³Leitsilber L100; Reichelt Elektronik GmbH, Sande.

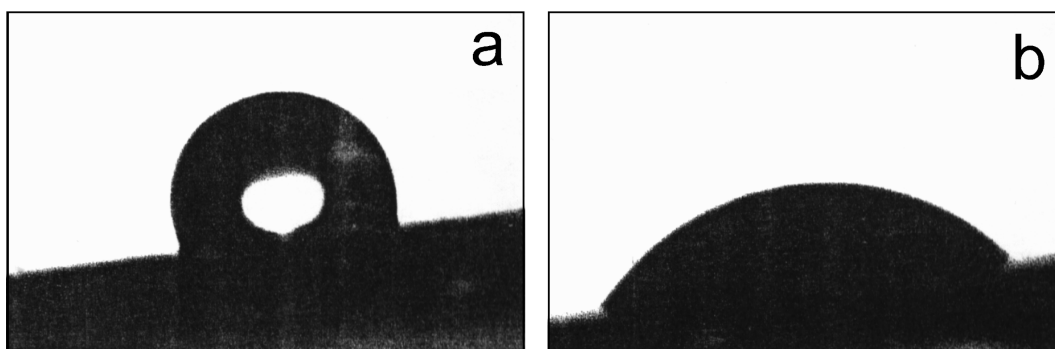


Abb. 12.4: Benetzungswinkelmessungen einer CIS-Schicht mit Wassertropfen.
 a) großer Benetzungswinkel (hydrophob) vor der KCN-Behandlung;
 b) kleiner Benetzungswinkel (hydrophil) danach.

Messung von vier Zellen erlaubte, wofür das Scanprogramm zur Einstellung frei wählbarer Meßbereiche an der Probenoberfläche erweitert wurde.

Bei den Messungen wurde ein He/Ne-Laserspot (632,8 nm) mit einem Durchmesser von $108\ \mu\text{m}$ bei einer Lichtintensität von $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ verwendet, die Schrittweite betrug $80\ \mu\text{m}$.

12.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Nach der Herstellung der CIS-Schichten ist ihre Oberfläche glatt. Sie sind relativ hydrophob und zeigten daher größere Benetzungswinkel im Bereich von $77,8^\circ$ bis $127,3^\circ$. Bei Messungen an reinen CuS-Oberflächen wurden immer Benetzungswinkel größer als 110° aufgefunden. Bei der Ätzung mit KCN-Lösung wird CuS entfernt, die Schichten werden hydrophiler und besitzen matte, aufgeraute Oberflächen, an denen nun deutlich kleinere Benetzungswinkel von 35° bis 63° gemessen wurden (Abb.12.4). Daraus wurde geschlossen, daß die Oberfläche vorher ganz oder teilweise von ausgeeignetem CuS gebildet wurde. Die Ergebnisse der Benetzungswinkelmessungen sind in Tab.12.1 zusammengefaßt. Die Schwankungen der gemessenen Winkel, vor dem Ätzen 40° , nachher 28° , können wahrscheinlich Verunreinigungen der Oberfläche oder Schwankungen in der Zusammensetzung an der Oberfläche zugeschrieben werden.

XPS-Messungen zeigen nach dem Ätzen nur noch die Anwesenheit von In_2S_3 , Na_2S , $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$, Cu_2O und CuInS_2 an der Oberfläche.

An verschiedenen Stellen der CIS-Proben wurden nach dem Ätzen REM-Aufnahmen gemacht, zwei davon sind in Abb.12.5 gezeigt. Sie zeigen große Körner ($1\ \mu\text{m}$ - $1,5\ \mu\text{m}$), die in einen Untergrund kleinerer Körner ($0,3\ \mu\text{m}$ - $0,4\ \mu\text{m}$) eingebettet sind.

Bei den Benetzungswinkelmessungen nach dem Ätzen wurden an denselben Positionen kleinere Winkel an der Rück- und größere an der Frontseite der bewegten Tropfen gemessen. Dieses Phänomen ist als Benetzungswinkelhysterese bekannt, das nach [237, 238] von einer heterogenen Festkörperoberfläche mit Domänen unterschiedlicher Oberflächenenergie herrührt. In einem idealen System sollte nur ein Benetzungswin-

Probe	Position	Benetzungswinkel θ / Grad	
		vor Ätzen	nach Ätzen
334-15-2	1	108,70	63,00
	2	85,30	56,00
	3	95,40	53,00
	4	92,10	61,00
	5	96,10	35,00
334-15-3	1	84,10	54,00
	2	90,00	63,00
	3	89,00	49,00
	4	65,80	48,00
	5	105,50	56,00
334-15-4	1	127,30	61,50
	2	77,80	61,40
	3	101,80	48,00
	4	126,80	50,00
	5	104,10	43,00

Tab. 12.1: Benetzungswinkelmessungen an CIS-Schichten vor und nach dem Ätzen mit KCN-Lösung.

kel erhalten werden, der dem Gleichgewichtszustand entspricht. In der Praxis werden aber metastabile Zustände beobachtet, deren Gibbs-Energie sich in einem lokalen Minimum befindet. Sie treten bei heterogenen und rauen Oberflächen auf und besitzen mehr als einen mechanisch stabilen Benetzungswinkel.

Nach den Benetzungswinkelmessungen wurden die Schichten, wie im experimentellen Teil beschrieben, zu jeweils acht Zellen weiterverarbeitet (Abb.12.2 a). Die Zellen von zwei CIS-Schichten wurden einzeln mit dem SMSC unter gleichen Bedingungen vermessen. Die Messung wurde am niederohmigen Stromeingang des lock-in-Verstärkers praktisch unter Kurzschlußbedingungen durchgeführt. Die einzelnen ortsaufgelösten Photostromaufnahmen der Zellen beider Schichten sind in Abb.12.6 und Abb.12.7 jeweils an ihrer Position auf der Schicht dargestellt. Die Orte der Benetzungswinkelmessungen sind als weiße Kreise eingezeichnet. Außerdem wurden die einzelnen Zellen durch Messung ihrer elektrischen Parameter unter Belichtung mit simuliertem Sonnenlicht (AM1) charakterisiert (Tab.12.2).

Die Zellen der Probe 334-15-2 in Abb.12.6 zeigen eine weitgehend gleichmäßige Photostromverteilung innerhalb der einzelnen Zellen. Nur bei Zelle 6 ist um einen Defekt an einem Frontkontaktsteg (schwarzer Pfeil) eine deutliche Abnahme des Photostroms zu beobachten. Der Photostrom sinkt in diesem Bereich nicht auf Null herab, weil die leitende Zinkoxid-Fensterschicht noch intakt ist. In Abb.12.8 a sind die Photostrom-Spannungskennlinien der Zelle 6 und zum Vergleich der intakten Zelle 5 dargestellt.

Der Kurzschlußstrom von Zelle 6 entspricht fast dem von Zelle 5, möglicherweise

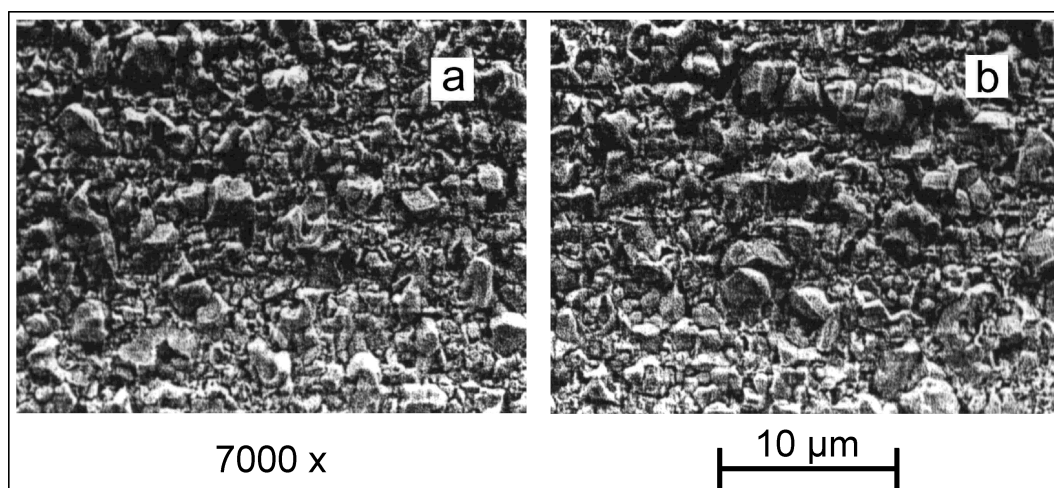


Abb. 12.5: REM-Aufnahmen einer nach der KCN-Ätzung angerauhten CIS-Schicht an zwei verschiedenen Positionen.

wird der lokal geringere Photostrom um den Defekt herum durch den etwas höheren Photostrom in der Umgebung kompensiert. Der wesentliche Unterschied ist aber die wesentlich geringere Photospannung (V_{OC}) und der geringere Füllfaktor, die zu einem Wirkungsgrad von nur einem Prozent führen, verglichen mit 8,0 % bis 10,4 % bei den intakten Zellen. Zum direkten Vergleich sind die Daten der elektrischen Charakterisierung aller Zellen in Tab.12.2 zusammengefaßt. Der Parallelwiderstand R_{sh} dieser Zelle ist mit $23,3 \Omega$ verglichen mit 417Ω bis 1540Ω besonders niedrig. Offenbar ist an dieser Stelle eine relativ niedrige Strombrücke vom Front zum Rückkontakt vorhanden, was sich besonders auf die Photospannung auswirkt und darüber für den geringen Wirkungsgrad verantwortlich ist. Bei den Photoströmen in den orts aufgelösten Messungen (Abb.12.6, Abb.12.7) handelt es sich zwar prinzipiell um Kurzschlußströme, trotzdem gibt es wesentliche Unterschiede, so daß zwar die relativen Verhältnisse bei den orts aufgelösten mit denen der Kurzschlußströme der integralen Messungen, nicht aber ohne weiteres die absoluten Beträge verglichen werden können. So erfolgte die Belichtung bei der orts aufgelösten Messung nur an einzelnen Punkten und nur monochromatisch bei 632,8 nm.

Die Benetzungswinkel liegen im Bereich der Zellen dieser Probe (224-15-2) zwischen 53° und 63° , abgesehen von dem der Mittelposition, 35° , der keiner Zelle direkt zugeordnet werden kann. Dieser Wert wird als Ausreißer angesehen, da er weit von den anderen Werten auf einer der Photostromaufnahme nach anscheinend homogenen Schicht liegt.

Die Probe 334-15-3 zeigt dagegen schon im Photostrombild (Abb.12.7) deutliche Anisotropien. Nur die Zellen 1, 2 und 3 zeigen vergleichbar den Zellen der vorher besprochenen Probe (334-15-2) gleichmäßig hohe Photostromverteilungen über die gesamte Zelloberfläche. Am rechten und unteren Rand der Probe beobachtet man dagegen eine fast sprunghafte starke Abnahme, die bis zu einem Verschwinden des meß-

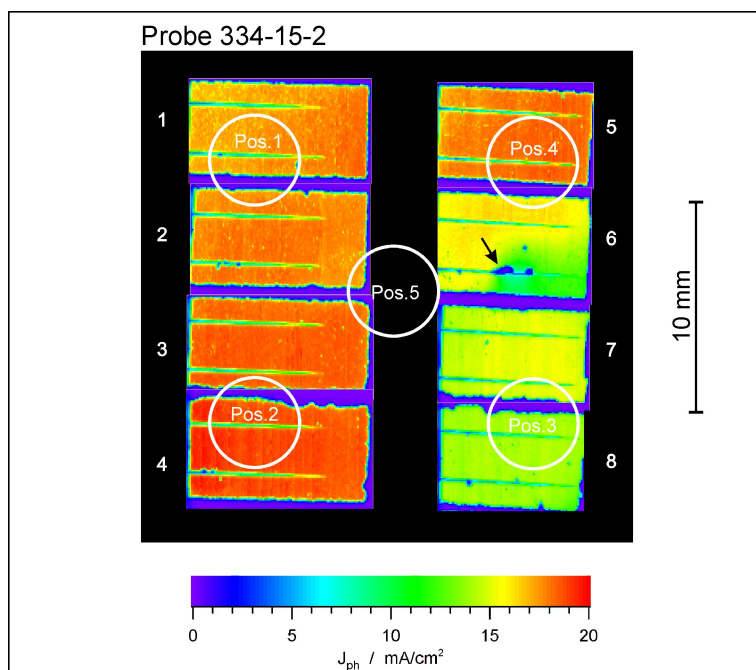


Abb. 12.6: Ortsaufgelöste Photostromaufnahmen der acht Zellen eines CIS-Moduls mit isotroper Photostromverteilung und einem Frontkontaktdefekt bei Zelle 6 (schwarzer Pfeil). (\varnothing_{spot} 108 μm , I_{Licht} 108 mW/cm^2 , l_{step} 80 μm). Die Positionen der Benetzungswinkelmessungen vor der Zellpräparation sind als Kreise eingezeichnet.

baren Photostroms reicht. Dieses Resultat wird auch in den integral gemessenen Kurzschlußströmen reproduziert (Tab.12.2). Die höchsten Werte werden mit 12,7 mA/cm^2 bis 11,3 mA/cm^2 bei den Zellen 1 bis 3 erreicht, während bei den Zellen die an großen Oberflächenbereichen keinen meßbaren Photostrom aufweisen, der Kurzschlußstrom in Tab.12.2 zwischen 8,3 mA/cm^2 und 5,0 mA/cm^2 liegt. Auch die Wirkungsgrade dieser Zellen, 2,3% bis 5,9% gegenüber 9,9% bis 10,4%, sind deutlich geringer als die der intakten Zellen. Die gemessenen Werte für den Kurzschlußstrom I_{SC} , wie auch den Wirkungsgrad η scheinen dabei der photoaktiven Fläche der Zellen proportional zu sein. Dagegen ist die Photospannung aller Zellen dieser Probe (334-15-3) ungefähr gleich groß und entspricht auch der der intakten Zellen von Probe (334-15-2). Dieses Verhalten ist auch in der Photostrom-Spannungskennlinie der Zelle 6 zu beobachten, die zum Vergleich zusammen mit der der Zelle 2 in Abb.12.8 aufgetragen ist.

In den von lokal geringem Photostrom betroffenen Zellen (4 -8) ist der Parallelwiderstand R_{sh} (139 Ω - 548 Ω) deutlich geringer als bei den übrigen drei Zellen dieser Probe (1420 Ω - 1610 Ω). Allerdings sind diese Parallelwiderstände nicht so klein wie bei dem Frontkontaktdefekt bei Probe 334-15-2, und es wird kein Effekt auf die Photospannung beobachtet.

Die photoaktiven Bereiche der einzelnen Zellen fügen sich an den Grenzen zu

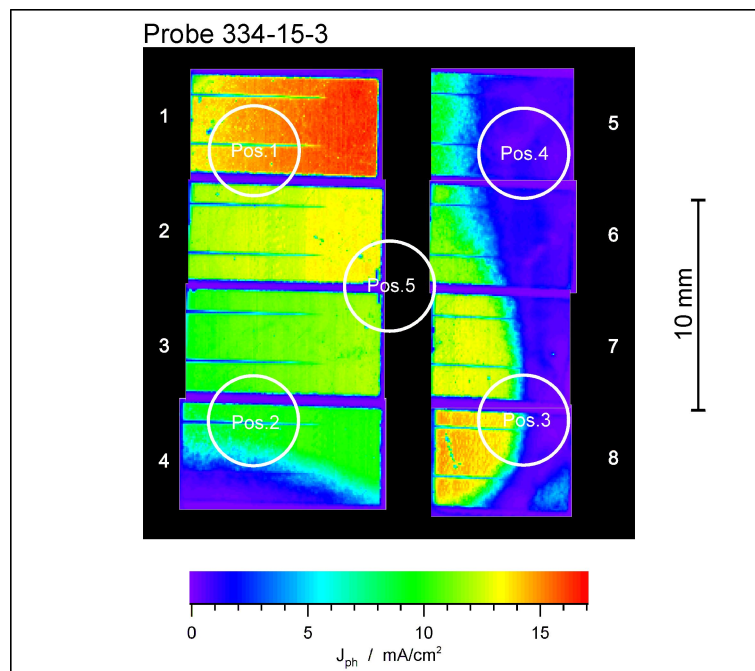


Abb. 12.7: Ortsaufgelöste Photostromaufnahmen der jeweils acht einzelnen Zellen eines CIS-Moduls mit geringen Photoströmen am rechten und unteren Rand. (\varnothing_{spot} 108 μm , I_{Licht} 108 mW/cm^2 , l_{step} 80 μm). Die Positionen der Benetzungswinkelmessungen vor der Zellpräparation sind als Kreise eingezeichnet.

den benachbarten Zellen praktisch nahtlos aneinander. Zusammengenommen bilden sie die Photoaktivität der ganzen Probe ab. Die Variationen der Photoaktivität beruhen auf unterschiedlichen Eigenschaften der CIS-Schicht, andere Einflüsse, wie die einer inhomogenen ZnO-Fensterschicht, konnten ausgeschlossen werden. Da diese Unterschiede nur am rechten und unteren Rand auftreten, wird angenommen, daß sie durch unterschiedliche Prozeßbedingungen während der Bildung der CIS-Schicht, etwa eines Temperaturunterschiedes, hervorgerufen wurden.

Die Benetzungswinkelmessungen (Tab.12.1), die an den fünf Positionen (Abb.12.7) durchgeführt wurden, ergeben an Stellen niedriger Photoaktivität (Pos. 3 und 4) kleinere Benetzungswinkel (48° und 49°) als an den übrigen mit hoher Photoaktivität (54° - 63°).

Die jeweiligen Wirkungsgrade aller Zellen der drei Proben wurden gegen den Benetzungswinkel, der an der entsprechenden Position auf der CIS-Schicht vor der Zellpräparation gemessen wurde, aufgetragen (Abb.12.9). Es fällt eine Häufung wenig effizienter Zellen bei Winkeln kleiner und gleich 50° auf, während die Zellen mit besserem Wirkungsgrad bei größerem Benetzungswinkel auftreten.

Zu einem genauen Verständnis müssen die einzelnen Daten mit den Photostromaufnahmen (Abb.12.6, Abb.12.7) und den elektrischen Parametern (Tab.12.2) vergli-

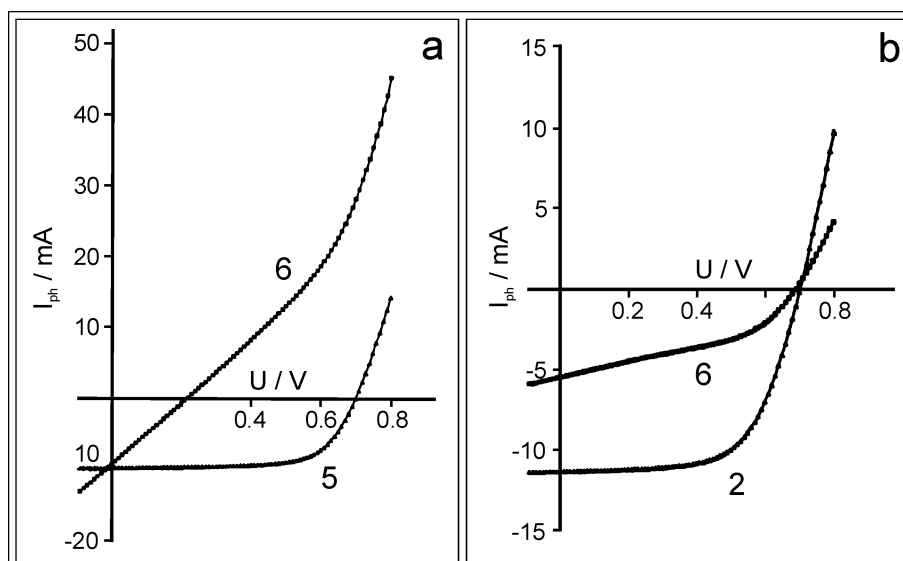


Abb. 12.8: Photostrom-Spannungskennlinien unter AM1-Beleuchtung. a) Probe 334-15-2: Vergleich von Zelle 6 mit Frontkontaktdefekt mit der intakten Zelle 5; b) Probe 334-15-3: Vergleich der partiell aktiven Zelle 6 mit der vollflächig aktiven Zelle 2.

chen werden. Dazu ist jeder Meßpunkt in Abb.12.9 mit der Endziffer der CIS-Probe und der Zellnummer beschriftet. Die Zellen, die jeweils paarweise einer Meßposition vom Benetzungswinkel zugeordnet werden, werden von geschweiften Klammern, die mit der Position markiert sind, zusammengefaßt.

Die Zellen der homogenen Probe 334-15-2 (schwarze Kreise) besitzen alle Wirkungsgrade über 8 % und Benetzungswinkel größer und gleich 53° . Die Abweichungen der jeweils zwei Zellen, die einer Benetzungswinkelmessung zugeordnet werden sind mit maximal 10,5 % des größeren Wertes relativ gering. Zelle 6 (2-6) wird dabei nicht berücksichtigt, da ihr Frontkontakt beschädigt ist.

Bei Probe 334-15-3 (rote Sternchen) sind die Verhältnisse etwas unübersichtlicher. Die vier Zellen 5 bis 8 haben relativ niedrige Wirkungsgrade und sind kleinen Benetzungswinkeln zugeordnet. In der Photostromaufnahme Abb.12.6 erkennt man, daß der Winkel eindeutig auf einem nicht photoaktiven Bereich der CIS-Schicht gemessen wurde. Die danebenliegenden aktiven Bereiche innerhalb der Zellen 5 und 6 führen zu einem mäßigen Wirkungsgrad (2 % - 3 %). Bei den Zellen 7 und 8 wird angenommen, daß der kleine gemessene Benetzungswinkel dem der inaktiven Hälften dieser Zellen entspricht, auch wenn der Flächenbereich, der für die Messung in Frage kommt auch noch einen Teil der aktiven Fläche umfaßt. Die Wirkungsgrade der Zellen sind mit 4 % bis 5 % noch relativ hoch, was aber an dem photoaktiven Bereich der Zellen liegt, dem nach den bisherigen Erfahrungen ein größerer Benetzungswinkel zuzuschreiben wäre. Die Zellen 1 und 2 sind über die ganze Fläche gleichmäßig hoch photoaktiv, sie besitzen praktisch identische Wirkungsgrade und einen relativ großen

Modul	Zelle	V_{oc} / mV	I_{sc} / mA	FF / %	η / %	R_s / Ω	R_{sh} / Ω
334-15-2	1	705	10,40	65,00	9,54	8,35	1430
	2	706	11,27	65,60	10,44	6,71	1460
	3	705	10,35	65,38	9,55	6,22	1330
	4	704	11,06	65,55	10,17	5,80	1540
	5	700	9,89	67,21	9,30	6,79	1200
	6	218	9,33	25,16	1,02	5,20	23,3
	7	690	9,11	64,03	8,05	5,88	907
	8	692	10,61	61,14	8,99	5,22	417
334-15-3	1	693	12,06	59,69	9,94	8,01	1610
	2	702	11,34	62,38	9,94	8,12	1420
	3	700	12,17	61,40	10,47	10,00	1580
	4	675	8,32	44,43	5,00	21,90	312
	5	664	5,00	34,25	2,27	38,60	139
	6	689	5,48	41,07	3,10	25,17	203
	7	704	6,87	61,00	5,90	10,42	488
	8	689	5,44	55,67	4,17	9,60	548
334-15-4	1	667	11,09	46,73	6,92	6,90	31,1
	2	695	11,52	62,77	10,04	6,46	1880
	3	691	10,27	61,98	8,80	8,51	1430
	4	604	11,00	38,71	5,17	8,44	101
	5	641	5,29	33,59	2,58	18,90	211
	6	687	4,15	48,27	2,76	21,32	443
	7	679	2,61	41,13	1,46	67,74	470
	8	676	3,42	47,25	2,19	40,69	326

Tab. 12.2: Parameter der Zellen. (Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlußstrom I_{sc} , Füllfaktor FF, Wirkungsgrad η , Serienwiderstand R_s , Parallelwiderstand R_{sh} .)

Benetzungswinkel.

Bei den Zellen 3 und 4 gibt es dagegen wieder große Unterschiede im Wirkungsgrad. Der große, beiden Zellen zugehörige Benetzungswinkel, wurde eindeutig im photoaktiven Bereich der Zellen gemessen. Zelle 3 weist wie die Zellen 1 und 2 eine gleichmäßig hohe Photoaktivität und einen nur knapp über dem der Zellen 1 und 2 liegenden Wirkungsgrad auf. Zelle 4 besitzt dagegen einen geringen Wirkungsgrad von 4%, der durch die untere nicht photoaktive Hälfte hervorgerufen wird. Da aber, wie erwähnt, der Benetzungswinkel im aktiven Bereich der Schicht gemessen wurde, ist dem Winkel ein höherer Wirkungsgrad zuzuordnen, was mit dem Pfeil am Meßpunkt (3-4) von Zelle 4 in Abb.12.9 angedeutet ist.

Von den Zellen von Probe 334-15-4 (blaue Kreuze in Abb.12.9) liegen keine ortsaufgelösten Photostrommessungen vor, was die Interpretation der Meßergebnisse etwas erschwert.

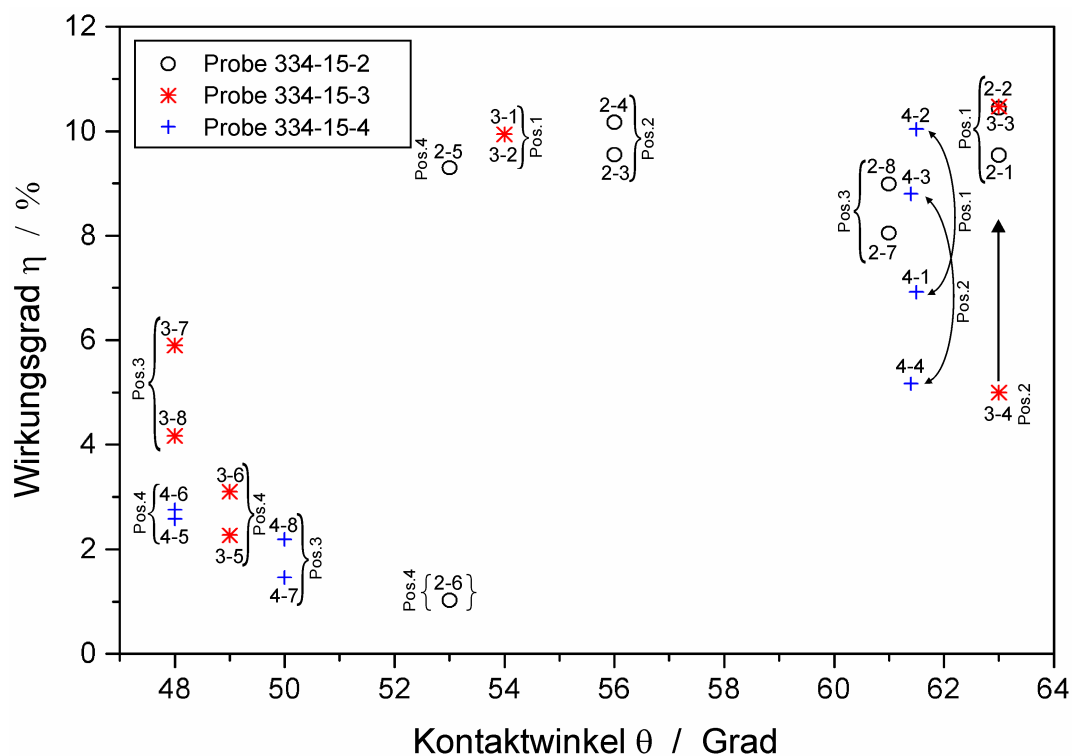


Abb. 12.9: Wirkungsgrad der Zellen in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel an den korrespondierenden Positionen auf der CIS-Schicht nach der KCN-Ätzung.

Die vier Zellen 5 bis 7 liegen, wie bei den vorherigen Proben, untereinander auf der rechten Seite der CIS-Schicht. Ihre Wirkungsgrade sind gering (1,5% - 2,6%), und die gemessenen Benetzungswinkel sind klein (48° und 50°). Bei den anderen vier Zellen ist die Situation nicht so eindeutig. Es wurden große Benetzungswinkel gemessen (61,4° und 61,5°), aber sie weisen für beide Meßpositionen jeweils eine Zelle mit gutem Wirkungsgrad und eine mit deutlich schlechterem Wirkungsgrad auf. Dabei liegen die Zellen mit schlechterem Wirkungsgrad jeweils oben und unten an den Schichträndern. Die kleinen Parallelwiderstände dieser Zellen, die mit denen der ineffizienten Zellen der vorher besprochenen Probe (553-15-3) vergleichbar sind, und der fehlende Einfluß auf die Photospannung, sprechen für ähnliche Verhältnisse wie bei der Probe 553-15-3. Ein zentraler photoaktiver Bereich, der hauptsächlich die Zellen 2 und 3 umfaßt, wäre von einer inaktiven Randzone der CIS-Schicht umgeben, wobei die Benetzungswinkelmeßpositionen 1 und 2 noch auf dem aktiven, die übrigen schon auf dem inaktiven Bereich der Schicht lägen. Die Zellen 1 und 4 könnten dann ausgeklammert werden, bzw. dem großen gemessenen Winkel sollte der hohe Wirkungsgrad der inneren Zellen 2 und 3 zugeordnet werden.

12.2.3 Zusammenfassung

Durch lokale Benetzungswinkelmessungen an CuInS_2 -Schichten konnte im Zusammenwirken mit orts aufgelösten Messungen der Photoaktivität gezeigt werden, daß sich Benetzungswinkelmessungen auch an CuInS_2 -Substraten zur Voruntersuchung oder Qualitätskontrolle der Schichten eignen. Eine aufwändige Weiterprozessierung zu fertigen Zellen könnte dann gegebenenfalls unterlassen werden.

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse kann angenommen werden, daß im Benetzungswinkelbereich von 50° bis 53° eine für die Zelleffizienz kritische Veränderung in der CIS-Schicht stattfindet. Die Änderung der Schichteigenschaften könnte, entsprechend dem Auftreten eines weiten Winkelintervalles, durchaus kontinuierlich verlaufen.

Effiziente Zellen wären aber nur bei Schichten mit einem Benetzungswinkel oberhalb ca. 53° zu erwarten.

Bei ineffizienten Zellen mit kleinerem Benetzungswinkel ist der Parallelwiderstand gegenüber effizienten Zellen der gleichen Schicht um den Faktor 3 - 10 auf Werte zwischen 100 und 55Ω vermindert. Bei Messungen der Strom-Spannungscharakteristik und des Wirkungsgrades war dies mit einer deutlichen Abnahme des Photostroms, nicht aber mit einer Veränderung der Photospannung verbunden.

Mit den orts aufgelösten Photostrommessungen wurde zudem festgestellt, daß diese Zellen im Bereich der Kontaktwinkelmessungen keine meßbare Photoaktivität aufwiesen, und der am Sonnensimulator gemessene verminderte Photostrom von benachbarten noch photoaktiven Teilbereichen der Zellen herrührte.

Außerdem konnten mit den orts aufgelösten Messungen Defekte der Frontkontakte bei einzelnen Zellen identifiziert werden. Abweichend von den ineffizienten Zellen mit kleinem Benetzungswinkel, wurde bei ihnen durch lokale Kurzschlüsse die Photospannung stark vermindert, wobei aber bei integraler Messung der Zelle weitgehend unverändert hohe Kurzschlußströme aufgefunden wurden.

Eine theoretische Deutung steht bislang noch aus, ein Einfluß der Herstellungsbedingungen, z.B. eine andere Temperatur der Probenränder bei der Sulfurierung, wäre denkbar. Ein weiterer möglicher Einfluß könnte durch das nach dem KCN-Ätzen möglicherweise zu kleinem Teil noch vorhandene CuS sein, das mit seinem hohen Benetzungswinkel den Winkel der gesamten Schicht gegenüber einer reinen CuInS_2 -Schicht erhöhen würde. Dagegen spräche aber, daß zwar unterschiedliche Partikel an der Oberfläche in REM-Aufnahmen gefunden wurden, XPS-Messungen nach der Ätzung aber kein CuS nachwiesen.

Für weitere Untersuchungen wäre es wünschenswert, an mehr CIS-Schichten, deren lokale Herstellungsparameter, wenn möglich, ermittelt werden müßten, mehr Benetzungswinkel mit höherer Ortsauflösung zu messen. In den folgenden orts aufgelösten Photostromaufnahmen der Zellen ließe sich der Benetzungswinkel dann besser einer aktiven oder inaktiven Schichtzone zuweisen. Vielleicht wäre es auch möglich die Schichtbereiche, die sich im Benetzungswinkel unterscheiden, vor der Zellpräparation genauer, etwa mit XPS-Messungen, zu charakterisieren.

12.3 Untersuchungen neuer Pufferschichten

Bei der Herstellung von effizienten CIS-Zellen muß auf die Absorberschicht eine dünne Pufferschicht abgeschieden werden, bevor die ZnO-Fensterschichten aufgebracht werden können. Bei der Herstellung der CIS-Schicht entstehen auch niederohmige Phasen, die durch den Ätzschritt nicht vollständig zu entfernen sind. Diese würden als Strombrücken wirken und die Ausbildung eines guten pn-Heterokontaktes zwischen der p-CIS-Schicht und dem n-ZnO-Fenstermaterial verhindern [239].

Bei CuInSe₂- und CuInS₂-Zellen führt eine durch chemische Badabscheidung [231, 240] eingebrachte CdS-Pufferschicht zu den höchsten Wirkungsgraden, aber auch das reaktive Magnetron-Sputtern [241] von Cadmium in einer Ar/H₂S Atmosphäre hat sich bewährt. Wegen der hohen Giftigkeit und langen biologischen Halbwertszeit des Cadmiums werden jedoch seit einigen Jahren Alternativen gesucht.

In der Literatur werden für CuInSe₂-Schichten Pufferschichten aus InSe₂ durch Aufdampfen von In und Se [242, 243] beschrieben. Weitere vielversprechende Schichtmaterialien sind ZnO und ZnSe, mit MOCVD (MOCVD: metal organic chemical vapor deposition) abgeschieden [244], ZnO [239, 245] und ZnSe [246] durch chemische Badabscheidung und mit CVD (CVD: chemical vapor deposition) [247].

Für die neueren CuInS₂-Substrate wurde Zinkoxid untersucht, das im Bad abgeschieden wurde [248, 249]. Es wurde aber nur ein relativ bescheidener Wirkungsgrad von $\eta = 3,8\%$ erreicht.

Bei unseren Untersuchungen wurden Salze von Indium, Zink, Cadmium, Mangan und Zinn eingesetzt. Die Abscheidungsversuche wurden in Anlehnung an verschiedenen Veröffentlichungen von Herrn Lokhande [250–252] zur chemischen Abscheidung von meist sulfidischen Schichten durchgeführt. In Abwesenheit einer Schwefel- oder Selenquelle werden aber, wie in [245], Oxid- und Hydroxidschichten der Metalle abgeschieden.

CIS-Schichten wurden in Voruntersuchungen zunächst lokal mit den metallhaltigen Lösungen behandelt und der Einfluß der Metalle durch ortsaufgelöste Messungen des Kurzschlußstromes mit dem SMSC mit der unbehandelten Restfläche verglichen.

Später wurden Schichtteile durch Eintauchen großflächig mit unterschiedlichen Abscheidungszeiten behandelt. Bei Indium und Mangan wurden hohe Photoströme gemessen, die in die Nähe (ca. 75 %) der bei konventionellen Zellen mit CdS-Pufferschicht gemessenen Photoströme kamen.

Die CIS-Schichten auf Mo-Rückkontakt und Glassubstrat wurden uns von Herrn Klaer zur Verfügung gestellt.

12.3.1 Experimenteller Teil

Chemische Badabscheidung

Es wurden für die Badabscheidung sechs verschiedene Lösungen angesetzt, aus denen durch Mischen von 1 ml von Lösung F mit 10 ml Metallsalzlösung (A bis E) das jeweils verwendete Bad frisch hergestellt wurde :

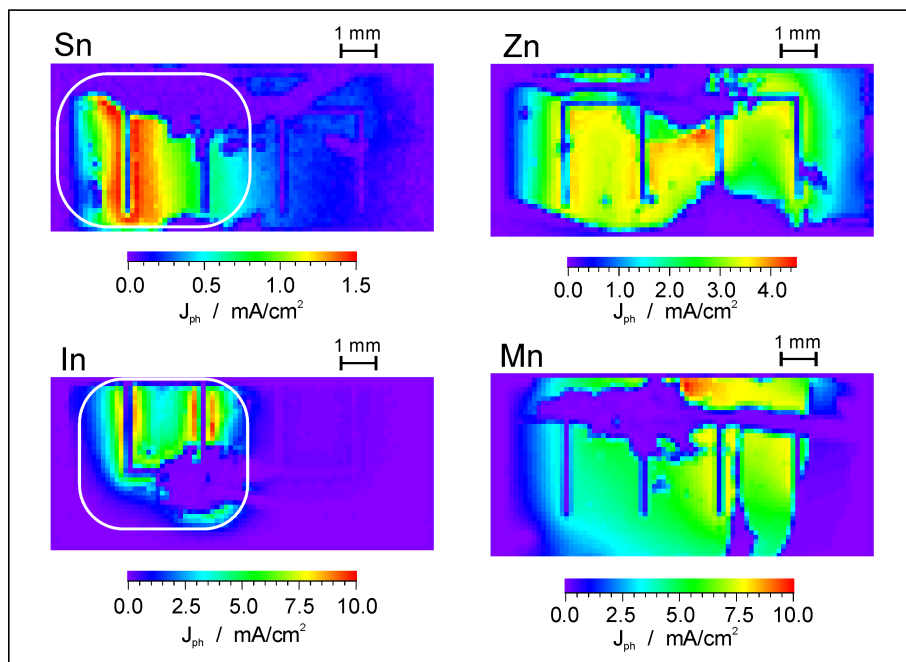


Abb. 12.10: Lokale Behandlung von CuInS_2 -Substraten mit In-, Zn-, Sn- und Mn-haltigen Lösungen in Gegenwart von Hydrazinhydrat und Triethanolamin führt zur Bildung von oxidischen und hydroxidischen Pufferschichten. Nach Fertigstellung der CIS-Solarzelle weisen die behandelten Stellen deutlich höhere Photoströme als die unbehandelte Umgebung auf.

- A) 0,215 g $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ in 100 ml dest. Wasser (4,15 mM)
- B) 0,25 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml dest. Wasser (11,2 mM)
- C) 0,2 g $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml dest. Wasser (10,0 mM)
- D) 1,0 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml dest. Wasser (69,6 mM)
- E) 0,25 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml dest. Wasser (11,0 mM)
- F) 1 ml $\approx 80\%$ Hydrazinhydrat und 1 ml Triethanolamin in 98 ml dest. Wasser

Hydrazinhydrat ist eine schwächere Base als Ammoniak und wirkt wie dieses als Komplexligand gegenüber den Metallkationen. Zusätzlich ist Triethanolamin, das als dreizähliger Ligand wirken kann, als Mediator anwesend. Die Abscheidung verläuft daher langsamer als in reiner ammoniakalischer Lösung.

Bei den Voruntersuchungen wurden die CIS-Schichten zunächst in 10% KCN für 3 min geätzt und mit dest. Wasser gewaschen. Die Schichten wurden an einzelnen verschiedenen Stellen mit den Abscheidungslösungen für 3 min behandelt. Anschließend wurden sie für 3 min in dest. Wasser gelegt und abgespült.

Nach dem Trocknen wurden nach dem üblichen Verfahren die ZnO-Fensterschicht und die Al:Ni-Frontkontakte aufgedampft. Mit einer Präpariernadel wurden anschließend die Schichten manuell durch Einritzen bis zum Mo-Rückkontakt in einzelne Zellen unterteilt. An einer Seite wurde der Mo-Rückkontakt freigelegt.

In weiteren Experimenten wurden CIS-Schichten in die indium- oder manganhaltige Lösung getaucht, wobei durch unterschiedlich langes Eintauchen in einzelnen Abschnitten auf der Schicht die Abscheidungen variiert wurden.

Untersuchung der Photoaktivität mit dem SMSC

Für die folgenden orts aufgelösten Photostrommessungen mußten die Zellen einzeln mit elektrischen Kontakten versehen werden.

Da für die neuen CIS-Zellen keine passenden Probenhalter vorhanden waren und die Untersuchungen zunächst nur in einem kleineren Rahmen geplant waren, wurden Drähte mit leitendem Silberepoxid⁴ auf die metallischen Frontkontakte und den Mo-Rückkontakt aufgeklebt. Trotz der relativ großen Klebefläche bewährte sich dies nicht, ein größerer Zellbereich wurde abgedeckt und die Verbindungen waren trotzdem nicht mechanisch stabil.

Die orts aufgelösten Photostrommessungen wurden mit dem SMSC-Aufbau unter Kurzschluß durchgeführt. Für die Beleuchtung wurde der He/Ne-Laser mit einer Lichtintensität von rund 100 mW/cm² eingesetzt, bei Laserspotdurchmessern von rund 200 µm.

12.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Eine Auswahl von Photostrommessungen an CIS-Zellen mit nur lokal behandelten CuInS₂-Oberflächen ist in Abb.12.10 gezeigt. Hohe Photoströme wurden bei Behandlung mit indium- und überraschenderweise auch manganhaltiger Lösung beobachtet, bei Zink und Zinn war der beobachtete Effekt deutlich geringer. Bei der Behandlung mit Zinn und Indium (links) wurde die Schicht nur im markierten Bereich behandelt, auf den Schichten der rechten Seite wurde die Lösung großflächiger aufgebracht.

Die folgenden Untersuchungen wurden auf die wirksameren Mangan- und Indiumabscheidungen beschränkt.

Um die Zellen später elektrisch charakterisieren zu können, wozu eine geschlossene Pufferschicht nötig ist, wurde die Badabscheidung nun großflächig durchgeführt. Dabei wurde an zwei Proben derselben CIS-Charge zum Vergleich jeweils die Hälfte der Oberfläche mit Indium, die andere mit Mangan-Lösung behandelt. Nach dem Trocknen wurde wieder die ZnO-Fensterschicht und die Frontkontakte aufgedampft.

Nach Unterteilung der Schicht in einzelne Zellen wurden die Anschlußdrähte aufgeklebt. Wegen den Problemen mit dem Silberepoxid wurde diesmal Leitsilber⁵ verwendet, das aber selbst nicht klebt. Die Drähte wurde zunächst mit Cyanacrylatkleber⁶ auf der Probe fixiert, mit einer Pinzette über die Al/Ni-Kontakte gebogen und mit einem feinen Pinsel Leitsilber zwischen Draht und Kontakt aufgebracht. Diese Kontaktierung war stabiler und verdeckt nur relativ kleine Probenbereiche, trotz-

⁴Elecolit 325B; Panacol-Elosol GmbH, Oberursel.

⁵Leitsilber L100; Reichelt Elektronik GmbH, Sande.

⁶UHU plus sofortfest; UHU GmbH; Bühl.

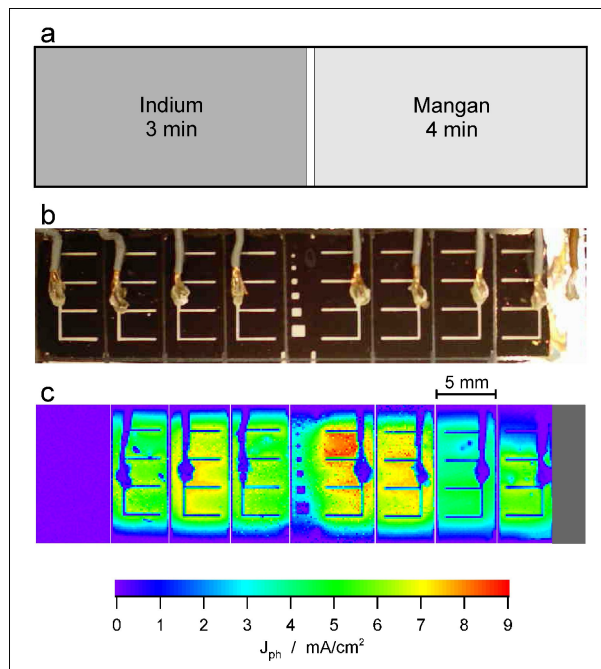


Abb. 12.11: Vergleich von In- und Mn-Behandlung (Probe 26758). a) Abscheidung; b) Videoaufnahme; c) Photostromaufnahme

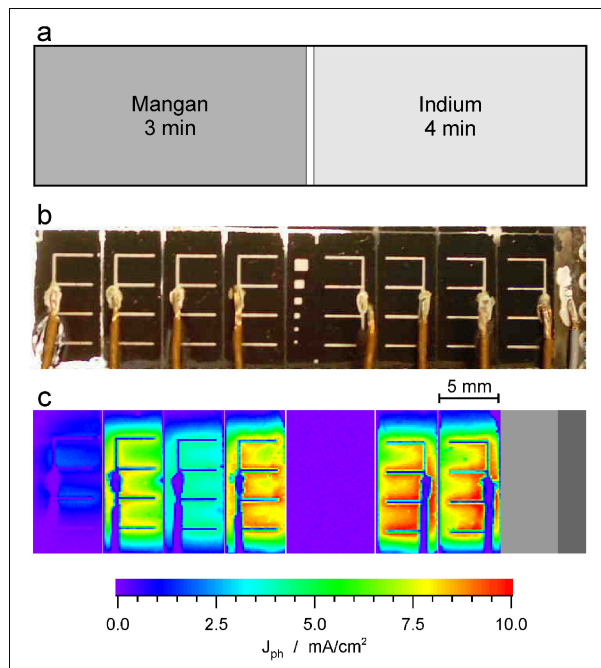


Abb. 12.12: Vergleich von In- und Mn-Behandlung (Probe 26757). a) Abscheidung; b) Videoaufnahme; c) Photostromaufnahme

dem lösten sich einige Drähte ab, wobei auch die Fensterschicht mitunter beschädigt wurde.

Dieses Experiment ist in Abb.12.11 und Abb.12.12 dargestellt. In den obersten Teilbildern (a) ist die Behandlung mit der jeweiligen Metallsalzlösung und die Einwirkdauer angegeben. Darunter sind die jeweils acht aus den CIS-Schichten hergestellten Solarzellen in einer Videoaufnahme gezeigt (b). Im untersten Teilbild (c) sind die Photostromabbildungen der einzelnen Zellen in ihrer Lage auf der Probe zusammengestellt. Sie wurden mit dem SMSC unter Kurzschlußbedingungen bei einer Lichtintensität von 101 mW/cm^2 , einem Laserspotdurchmesser von $204 \mu\text{m}$ und einer Schrittweite von $150 \mu\text{m}$ gemessen.

Auf der rechten Seite der Probe 26758 (Abb.12.11), der Mangan-behandelten Hälfte, wurden die höchsten Photoströme (9 mA/cm^2) gemessen. Die Verteilung der Photoaktivität über die Zelloberfläche ist trotz der gleichförmigen Behandlung der ganzen Seite nicht sehr homogen. Innerhalb der aktivsten Zelle beträgt sie etwa 40% , die weniger aktiven Zellen am rechten Rand erreichen Photoströme von rund 6 mA/cm^2 , was den weniger aktiven Bereichen der aktivsten Zelle entspricht. Zum Vergleich der Pufferschichtabscheidungen sollten die maximal erreichten Photostromdichten herangezogen werden, da etwa unterschiedliche Kontaktwiderstände und andere Fehler immer zu einer gewissen Variation führen können.

Die linke mit Indium-Lösung behandelte Seite zeigt mit maximal $7,5 \text{ mA/cm}^2$ geringere Photostromdichten, die Verteilung ist mit einer Abweichung von ca. 25% homogener.

Bei Probe 26757 (Abb.12.12) sind die Verhältnisse gerade umgekehrt. Hier liefert die Indium-behandelte CIS-Schicht mit maximal 10 mA/cm^2 die höheren Photostromdichten als die Mangan-behandelte Hälfte mit maximal 9 mA/cm^2 .

Bei beiden Proben müssen die jeweils unterschiedlichen Abscheidungszeiten berücksichtigt werden, die auf der linken Seite jeweils 3 min und auf der rechten Seite jeweils 4 min betragen. Bei beiden Proben werden die maximalen Photostromdichten jeweils auf der Seite mit der längeren Abscheidungsdauer erreicht, der Unterschied zwischen Indium und Mangan ist dagegen in diesem Experiment nicht deutlich trennbar.

In einem weiteren Versuch wurden an den Schichten zweier neuer Proben Pufferschichten mit unterschiedlichen Abscheidungszeiten zwischen 3 min und 6 min hergestellt. Dazu wurden die Proben zu einem Viertel in das chemische Bad gesenkt und im Abstand von einer Minute jeweils um ein Viertel der Probenlänge herabgelassen. Abschließend blieb die ganze Probe für 3 min in der Lösung, wurde dann herausgenommen mit dest. Wasser abgespült, getrocknet und wie zuvor zu acht einzelnen Zellen weiterprozessiert. Nach dem Kontaktieren wurden Photostrommessungen unter den gleichen Bedingungen wie bei den vorhergehenden Messungen durchgeführt.

Die Abscheidung mit Indium-Lösung ist in Abb.12.13 gezeigt. Trotz zweier defekter Zellen ist die Zunahme des Photostroms mit der Abscheidungsdauer deutlich zu erkennen. Die maximalen Photostromdichten steigen vom ca. 6 mA/cm^2 nach 3 min bis auf 13 mA/cm^2 nach 6 min an.

Für Mangan ist die Abscheidung mit Zeiten von 3 min bis 6 min in Abb.12.14 dar-

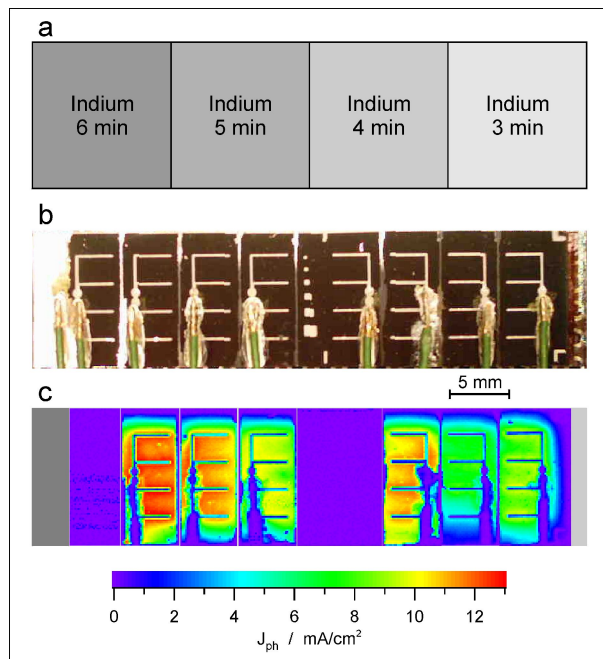


Abb. 12.13: In-Bebehandlung unterschiedlicher Dauer (Probe 25762). a) Abscheidung; b) Videoaufnahme; c) Photostromaufnahme

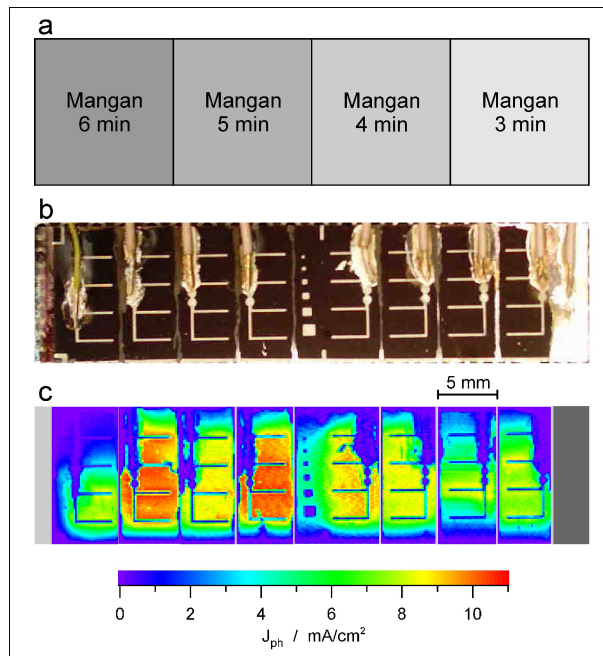


Abb. 12.14: Mn-Bebehandlung unterschiedlicher Dauer (Probe 25761). a) Abscheidung; b) Videoaufnahme; c) Photostromaufnahme

gestellt. Wieder nimmt die maximale Photostromdichte mit der Abscheidungsdauer von ca. 8 mA/cm^2 bei 3 min bis 11 mA/cm^2 bei 6 min zu.

Damit erscheint die Pufferschicht, die mit dem In-Bad hergestellt wurde, etwas wirksamer als die aus dem Mn-Bad. Wahrscheinlich ließen sich aber bei längeren Abscheidungszeiten wirksamere Pufferschichten mit beiden Bädern herstellen.

Die Zellen der vier In- und Mn-behandelten Proben wurden am Sonnensimulator (100 mW/cm^2 Halogenbeleuchtung) in der AG Lux-Steiner vermessen. Alle Zellen hatten sehr geringe Wirkungsgrade von bis zu $\eta = 0,1 \%$. Die Photospannungen lagen unter $0,1 \text{ V}$ und die Füllfaktoren im Bereich von 25% . Auf eine genaue Aufstellung der Werte wurde wegen der hohen Meßungenauigkeit dieser kleinen Werte verzichtet.

Die Kurzschlußphotoströme waren dagegen mit bis zu $5,29 \text{ mA/cm}^2$ relativ hoch. Sie waren aber bei der integralen Messung deutlich geringer als die Maximalwerte der orts aufgelösten Messung.

Die Serien- und Parallelwiderstände der Zellen konnten wegen der aufgeklebten Drahtkontakte nicht getrennt gemessen werden. Statt dessen wurden die Widerstände der Zellen zwischen den Kontakten gemessen, die grob als Reihenschaltung von Serien und Parallelwiderstand angesehen werden können. Die Werte aller Zellen der vier Proben waren sehr klein und lagen zwischen 5Ω und 11Ω . Damit sind zwar die Serienwiderstände wie erwünscht klein, aber die ebenfalls kleinen Parallelwiderstände deuten auf das Vorhandensein von Strombrücken zwischen Rückkontakt und ZnO-Schicht hin. Die Füllfaktoren von rund 25% weisen auf eine völlig von den niedrigen Parallelwiderständen (vgl. Abb.2.2, S.27) dominierten linearen Kennlinienverlauf hin.

Nach Gl.2.6

$$\eta = \frac{FFI_{sc}V_{oc}}{P_{h\nu}}$$

wird der niedrige Wirkungsgrad der Zellen von der sehr geringen Leerlaufspannung hervorgerufen, da Füllfaktor (ca. 25%), Kurzschlußstrom (ca. 3 mA) und eingestrahlte Lichtleistung (100 mW/cm^2) relativ groß sind.

Für die Leerlaufspannung gilt für nicht verschwindend kleine Stromdichten näherungsweise Gl.2.3

$$V_{oc} = \frac{e_0}{kT} \log \frac{I_{sc}}{I_0}.$$

Daraus wird ersichtlich, daß bei hohem Kurzschlußstrom eine kleine Leerlaufspannung auf einen hohen Sättigungsstrom zurückzuführen ist.

Der Sättigungsstrom I_0 wird von Gl.2.2 (S.25) bestimmt:

$$I_0 = \left(\frac{e_0 D_n n_p}{L_n} + \frac{e_0 D_p p_n}{L_p} \right).$$

Da aus den CIS-Schichten mit der herkömmlichen CdS-Pufferschicht effiziente Zellen mit einer Photospannung von ca. $0,7 \text{ V}$ hergestellt werden, ist anzunehmen,

daß die Minoritätsladungsträgerkonzentration in der CIS-Schicht (n_p) und der ZnO-Schicht (p_n) und die entsprechenden Diffusionskonstanten D_n bzw. D_p für die geringe Photospannung keine Rolle spielen. Durch das Vorhandensein von Strombrücken würden aber die Diffusionslängen L stark verkleinert.

12.3.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die aus den In, Sn, Zn und Mn enthaltenen Lösungen abgeschiedenen Pufferschichten, die Kurzschlußstromdichte gegenüber unbehandelten Bereichen deutlich erhöhten.

Besonders stark war die Erhöhung bei Mn- und In-behandelten Zellen, wobei die In-haltige Schicht noch etwas besser als die Mn-haltige wirkte. Schichten von Manganoxiden oder -hydroxiden wurden vorher als Pufferschicht noch nicht untersucht. Bei beiden Badabscheidungen wurde eine weitere Verbesserung mit steigender Abscheidungsdauer von 3 min bis 6 min beobachtet, die optimale Abscheidungszeit wurde vermutlich noch nicht erreicht.

Trotzdem trennen die hergestellten Pufferschichten CIS und ZnO-Schicht noch nicht effektiv genug, was sich in dem beobachteten niedrigen Parallelwiderstand und der daraus resultierenden geringen Photospannung zeigt. Wegen der noch vorhandenen Strombrücken besitzen diese Zellen trotz des z.T hohen unter Kurzschlußbedingungen gemessenen Photostroms einen geringen Wirkungsgrad.

Möglicherweise könnte eine weiter verlängerte Badabscheidung mit den verwendeten In- und Mn-Lösungen auch hier eine Verbesserung hervorbringen.

