# Herstellung und Untersuchung lokal-gewachsener Chalkopyrit-Absorber für Konzentratoranwendungen

im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin eingereichte Dissertation zur Erlangung der Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

angefertigt am

Helmholtz-Zentrum Berlin

Nanooptische Konzepte für die Photovoltaik

vorgelegt von

## Berit Heidmann

August 2017

Erstgutachterin: Frau Prof. Dr. Martina Schmid

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Paul Fumagalli

Tag der Disputation: 29.11.2017

Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn Wissen ist begrenzt.

(A. Einstein)

# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel erstellt zu haben.

Die Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt oder veröffentlicht.

Berlin, den

### Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen, Konstanten und Symbole	VIII
1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen	5
2.1 Kristallstruktur	5
2.1.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie	6
2.1.2 Elektronenrückstrahlbeugung	8
2.2 Optische Eigenschaften	9
2.2.1 Photolumineszenz	10
2.3 Elektrische Eigenschaften	14
2.3.1 Aufbau der CIGSe-Solarzelle	14
2.3.2 Funktion der Solarzelle	15
3. Konzentratorsolarzellen und Herstellung von Chalkopyriten	21
3.1 Konzentratorsolarzellen	21
3.2 Herstellung der Chalkopyrit-Absorber	24
3.2.1 Herstellung der Vorläuferschichten	25
3.2.2 Selenisierung	
4. Herstellung von CISe-Mikroabsorbern durch Nukleation	28
4.1 Nukleation der Indium-Inseln	28
4.1.1 Variation der Herstellungsparameter	28
4.1.2 Regelmäßige Anordnung der Indium-Inseln	28
4.2 Variation der Kupfer-Menge	29
4.2.1 Morphologische Untersuchungen	
4.2.2 Untersuchung der Komposition	
4.2.3 Opto-elektrische Untersuchungen	40
4.3 Schlussfolgerung	45
5. Wachstum von CIGSe-Mikroabsorbern durch Nukleation	
5.1 Herstellung der Proben am IKZ	46
5.2 Kompositionelle Untersuchungen	46
5.3 Opto-elektrische Untersuchnungen	49
5.4 Schlussfolgerung	52
6. Herstellung der Mikroabsorber mit Hilfe von laserinduziertem Vorwärtsübertrag	53
6.1 Herstellung der metallischen Vorläuferschichten	53
6.2 Der laserinduzierte Vorwärtsübertrag	54
6.3 Untersuchung des LIFT Übertrages	55

6.4 Herstellung von CISe-Mikroabsorbern	59
6.5 Herstellung von CIGSe-Mikroabsorbern	
6.6 Opto-elektrische Untersuchungen	
6.7 Schlussfolgerung	
7. Mikrosolarzellen	
7.1 Herstellung von Mikrosolarzellen	
7.2 Analyse der Mikrosolarzellen	
7.2.1 Untersuchung der Morphologie und Zusammensetzung	
7.2.2 Stabilität der Mikrosolarzellen	71
7.3 Strom-Spannungs-Messungen von Mikrosolarzellen	
7.4 Vergleich der hergestellten Mikrosolarzellen	75
8. Untersuchung der Mikrosolarzellen unter Konzentration	
8.1 CISe-Inseln aus dem Nukleationsansatz	
8.2 CIGSe-Inseln aus dem Nukleationsansatz	80
8.3 CIGSe-Mikroabsorber aus dem LIFT-Ansatz	
8.4 Vergleich der Analyse unter konzentriertem Licht	
8.5 Vergleich mit anderen Chalkopyrit-Solarzellen	
8.6 Schlussfolgerung	
9. Mikrokonzentratoroptik	
9.1 Wahl der Linsen	
9.2 Ausrichten von Optik und Zelle	
10. Zusammenfassung	
Anhang A: Ergänzende Rechnungen	XI
Anhang B: Methoden	XIV
Kurzfassung	XVI
Abstract	XVII
Literaturverzeichnis	XVIII

# Abkürzungen, Konstanten und Symbole

Abkürzung	Beschreibung			
Al	Aluminium			
$AI_2O_3$	Aluminiumoxid			
AM1.5	Referenz Solarspektrum unter 48° Einfallswinkel			
AZO	Aluminium dotiertes Zinkoxid			
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung			
CBD	Chemische Badabscheidung			
CdS	Cadmiumsulfid			
CdTe	Cadmiumtellurid			
Cu	Kupfer			
Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub>	Kupferindium			
CGSe/CuGaSe₂	Kupfergalliumdiselenid			
CIGSe/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	Kupferindiumgalliumdiselenid			
CISe/CuInSe <sub>2</sub>	Kupferindiumdiselenid			
EBSD	Elektronenrückstrahlbeugung			
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie			
EEG	Erneuerbare-Energie-Gesetz			
EVA	Ethenylen-Vinyl-Acetat			
fcc	kubisch-flächenzentriert			
Ga	Gallium			
IKZ	Leibnitz-Institut für Kristallzüchtung			
In	Indium			
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Indiumselenid			
ISE	Institut für Solare Energiesysteme			
KCN	Kaliumcyanid			
LIFT	laserinduzierter Vorwärtstransfer			
Мо	Molybdän			
MoSe <sub>2</sub>	Molybdänselenid			
Mo:Na	Natrium dotiertes Molybdän			
Ni	Nickel			
n-	n-dotiert			
PL	Photolumineszenz			
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung			
PVComB	Photovoltaik Kompetenzzentrum Berlin			
p-	p-dotiert			
REM	Rasterelektronenmikroskopie			
RT	Raumtemperatur			
RTP	schnelle thermische Bearbeitung (eng.: Rapid Thermal Processing)			
Se	Selen			
Si	Silizium			
SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	Siliziumoxid-Nitrid			
SLG	Soda Lime Glas			
Т	Temperatur			
UHV	Ultra-Hochvakuum			
XRD	Röntgenbeugung			
Zn	Zink			
ZnO	Zinkoxid			
Symbol Finhei	t Beschreibung			

Symbol	Einheit	Beschreibung
а	Å	Gitterkonstante
Arim	μm²	Randfläche

Symbol	Einheit	Beschreibung
A <sub>total</sub>	μm²	Gesamtfläche
b <sub>EDX</sub>	μm	Breite des Angeregten Volumens bei EDX Messungen
B	0	Winkel
с	Å	Gitterkonstante
C		Konzentrationsfaktor
d	nm	Abstand/Schichtdicke
d	um	Findringtiefe der Elektronen
$a_{EDX}$	$m^{2}/c^{-1}$	Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger
ם ת	$1/m^3$	Zustandedishto
	1/111 a)(	
E F	ev	Energie
$E_G$	ev	
$E_{LB}$	eV	Energie der Leitungsbandkante
$E_U$	eV	Urbach-Energie
$E_{VB}$	eV	Energie der Valenzsbandkante
$E_0$	keV	Anregungsenergie der Elektronen
f	J⁻¹m⁻³	Ladungsträgerverteilung
FF	%	Füllfaktor
h	μm	Höhe
Ι		(im Zusammenhang mit PL-Messungen) Intensität
Ι	mA	(im Zusammenhang mit I-V-Messungen) Strom
$I_L$	mA	Photostrom
I <sub>MP</sub>	mA	Strom bei maximaler Leistung der Solarzelle
I <sub>0</sub>	mA	Dunkelstrom
Ini		Intensität des PL-Spektrums
	cm	Abstand
inc	mA/cm <sup>2</sup>	Kurzschlusstromdichte
	m	Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger
2 n		(in Zusammenhang mit Kennlinien-Messung) Diodenfaktor
n n	mol	(in Zusammenhang mit dat Varläufarschicht Barachnung) Staffmanga
n	moi cm <sup>-3</sup>	Ladungeträgerkonzontration
ni N	m <sup>-3</sup>	Detierung
N m		Massa
	g a /aa a l	Masse malana Masaa
	g/moi	molare masse
Pout	mw	gemessene Leistung
$P_{in}$	mW	eintreffende Leistung
r	μm	Radius
Rs	Ω	Serienwiderstand
<b>R</b> <sub>SH</sub>	Ω	Parallelwiderstand
Т	К	Temperatur
V	μm³	(im Zusamenhang mit det Vorläuferschicht-Berechnung) Volumen
Vb	V	Barrierespannung
$V_{MP}$	mV	Spannung bei maximaler Leistung der Solarzelle
V <sub>oc</sub>	mV	Leerlaufspannung
α	1/cm	Absorptionskoeffizient
η	%	Solarzellen-Effizienz
ρ	g/cm <sup>3</sup>	Dichte
θ	0	Winkel
w	nm	Breite der Kikuchi-Bänder
λ	nm	Wellenlänge
$ au_{ m tot}$	m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	totale Rekombinationsrate
Trad	m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	strahlende Rekombinationrate
- I au		

<b>Symbol</b> $ au_{ m nonrad}$	<b>Einheit</b> m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	Beschreibung nicht strahlende Rekombinationrate	
Konstante	Wert	Einheit	Beschreibung
h	4,1357x10 <sup>-15</sup>	eVs	Planck'schen Wirkungsquantum
k <sub>B</sub>	8,6174x10 <sup>-5</sup>	eV/K	Boltzmann-Konstante
me	9.1094x10 <sup>-31</sup>	kg	effektive Elektronenmasse
$m_h$	9.1094x10 <sup>-31</sup>	kg	effektive Masse der Löcher
q	1,6022x10 <sup>-19</sup>	С	Elementarladung

### 1. Einleitung

Die Energiepolitik ist in Deutschland seit dem Reaktorunglück in Fukushima 2011 im Wandel. Der Fokus der Energiegewinnung verschiebt sich von den nicht nachhaltigen Brennstoffen, wie Öl und Kernspaltung, hin zu den erneuerbaren Energien, wie Wind-, Wasser- und Solarenergie. Im Jahr 2000 wurden in Deutschland nur 40 Terrawattstunden (TWh) des Energiebedarfs mit Strom aus erneuerbaren Energien erzeugt, 2016 lag die Stromerzeugung schon bei 192 TWh (Abbildung 1.1). Dies entspricht 29,5% der gesamten Bruttostromerzeugung in Deutschland. Dieser Trend soll mit dem Erneuerbare-Energie-Gesetz (EEG) fortgeführt werden [1]. Demnach sollen 40% bis 45% des Stroms in Deutschland bis 2025 und 55% bis 60% bis 2035 mit erneuerbaren Energien abgedeckt sein.



### Abbildung 1.1: Bruttostromerzeugung in Deutschland 2016 in TWh [2].

Für die im EEG angestrebten Ziele sind Biomasse, Wind- und Sonnenenergie die wichtigsten Energieträger. Während Windenergie bereits über 12% der gesamten Bruttoenergie erzeugt, werden mit Biomasse 7% und mit der Photovoltaik 6% der Energie abgedeckt [2].

Aufgrund der Energiewende sollen und müssen größere und effizientere Photovoltaikanlagen gebaut werden. Daher ist es essentiell notwendig, die Anschaffungskosten dieser Anlagen zu senken. Generell können die Kosten entweder durch Steigerung der Effizienz oder durch Senkung der Produktionskosten erreicht werden. Die Stromkosten einer Solaranlage können durch die Auswahl der Solarmodultechnologie variieren. Beispielsweise kosten Anlagen, bestehend aus kristallinen Silizium, 5,1 € ct/kWh, während Chalkopyrit-Dünnschichtmodule 4,8 € ct/kWh kosten [3].

Eine signifikante Kostenreduzierung bei der Massenherstellung der Dünnschichtmodule auf Basis von Chalkopyriten mit der Summenformel Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGSe) kann durch Einsparungen bei den Materialkosten der Solarzellen erreicht werden. Besonders Indium ist aufgrund seiner Seltenheit eine teure Ressource [4, 5, 6]. Eine Möglichkeit ist, die Schichtdicke der Absorber zu reduzieren. Solche Ultra-Dünnschichtabsorber sind lediglich einige 100 nm dick [7]. Eine andere Möglichkeit, die Kosten zu senken, besteht darin, die Ausdehnung der Absorber lateral zu reduzieren. Eine Anordnung von CIGSe-Inseln in Mikrometer-Größe (Durchmesser zwischen 40 µm und 100 µm) in Kombination mit lichtkonzentrierender Optik hat nicht nur ein hohes Potential der Materialersparnis, sondern auch der Effizienzsteigerung [8]. Ein weiterer Vorteil ergibt sich dadurch, dass sich für Mikrokonzentrator-Solarzellen durch ihre, im Vergleich zu der photoelektrisch passiven Umgebungsfläche, kleine Absorber-Dimension das Wärmemanagement verglichen mit makroskopischen Konzentratorsolarzellen verbessert. Außerdem wird die widerstandsoptimierte Kontaktierung erleichtert [9]. Das Konzept der CIGSe Mikrokonzentrator-Solarzellen wurde schon mit Hilfe von sogenannten top-down Ansätzen geprüft. Eine Materialersparnis zu erzielen ist hierbei jedoch schwierig (nur durch Recycling möglich), da kommerzielle flächige Absorber durch verschiedene Techniken (z.B. Lithographie [10] oder Abschattung [11]) auf Mikrometer-Größe herunter skaliert werden (top-down Prozess). Wirkliche Materialeinsparungen können nur erreicht werden, wenn bei der Herstellung der Mikrokonzentrator-Solarzellen der Absorber mit nur einer geringen Größe von einigen Mikrometern auf dem Substrat gewachsen wird (bottom-up Prozess).

Diese Arbeit zeigt die Entwicklung geeigneter Methoden zur Herstellung der CIGSe-Mikroabsorber, die im Rahmen eines DFG Projekts in Kooperation mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) und dem Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) auf zwei unterschiedlichen Wege durchgeführt wurde:

• Ansatz 1 (Nukleationsmethode): Mit Hilfe der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl.: *physical vapor deposition*, PVD) werden am IKZ

metallische Mikro-Inseln, bestehend aus Indium oder Indium-Gallium, punktuell auf ein vorher von der BAM laserstrukturiertes Substrat aufgebracht.

 Ansatz 2 (LIFT Methode): Eine flächige Vorläuferschicht, bestehend aus Indium, Gallium und Kupfer, wird in einem PVD-Prozess gewachsen und anschließend durch laserinduzierten Vorwärtstransfer (engl.: *laser induced forward transfer*, LIFT) an der BAM lokal auf ein anderes Substrat übertragen.

Der Schwerpunkt der eigenen Arbeit liegt bei der Vervollständigung der Vorläufer mit Kupfer und der anschließenden Selenisierung. Resultierende CISe- und CIGSe-Absorber werden in Hinblick auf ihre Morphologie, Komposition und opto-elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Die Herstellung von Solarzellen und deren Charakterisierung bildeten einen weiteren wesentlichen Teil meiner Arbeit. Vergleiche zwischen Solarzellen aus der Nukleations- und LIFT Methode, eigenen flächigen Referenzsolarzellen sowie zu anderen Mikrosolarzellen aus der Literatur werden gezogen.

Die Grundlagen der Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen, deren Kristallstruktur sowie die optischen und elektrischen Eigenschaften werden in Kapitel 2 beschrieben. Des Weiteren werden die dazugehörigen Analysemethoden wie die energiedispersive Röntgenspektroskopie die Elektronenrückstrahlbeugung die (EDX), (EBSD), Photolumineszenz (PL)-Spektroskopie und die *I-V*-Messungen, dargestellt.

In Kapitel 3 erfolgt die Beschreibung des Konzentratorsolarzellen-Konzeptes. Hier werden flächige Konzentratorsolarzellen eingeführt und die Vorteile von Mikrokonzentratorsolarzellen erläutert. Bisherige Untersuchungen aus der Literatur werden kurz mit Ergebnis beschrieben. Außerdem wird der verwendete Herstellungsprozess für die flächigen Referenzabsorber beschrieben.

Kapitel 4 beschreibt die Entwicklung und Herstellung der Mikroabsorber durch Nukleation von Indium-Inseln. Eine Optimierung des Absorber-Wachstums wird beschrieben. Hierzu wird in verschiedenen experimentellen Serien der Anteil von Kupfer auf den Indium-Inseln variiert. Um die Qualität der Mikroabsorber zu beurteilen, werden die Morphologie, Komposition und opto-elektrischen Eigenschaften untersucht und mit flächigen Referenzzellen verglichen.

In Kapitel 5 wird die Herstellung von Indium-Gallium-Inseln durch die Nukleationsmethode und deren Fertigstellung zu CIGSe-Mikroabsorbern beschrieben. Die Morphologie, Komposition und opto-elektrischen Eigenschaften werden untersucht.

Der LIFT Prozess und die Vervollständigung der daraus resultierenden Mikroabsorber ist in Kapitel 6 dargestellt. Hier wird der Einfluss der Komposition der flächigen Vorläuferschichten auf den LIFT Übertrag in verschiedenen experimentellen Serien untersucht. Des Weiteren werden CISe- und CIGSe-Mikroabsorber hergestellt. Letztere werden auf ihre Komposition und opto-elektrischen Eigenschaften untersucht.

Kapitel 7 beschreibt die Prozessierung der Mikroabsorber zu Solarzellen und damit verbunden ein geeignetes Isolierungskonzept von Front- und Rückkontakt. Zudem werden die hergestellten Mikrosolarzellen in ihrer Zusammensetzung und Stabilität untersucht. Hier werden auch die verschiedenen Mikrosolarzellen in Hinblick auf ihre elektrischen Eigenschaften miteinander verglichen.

In Kapitel 8 werden die Ergebnisse von Strom-Spannungs-Messungen unter unterschiedlichen Beleuchtungsstärken gezeigt und analysiert. Es wird der Einfluss von der Lichtkonzentration auf die Solarzellenparameter diskutiert und das Ergebnis der verschiedenen Mikrosolarzellen miteinander verglichen. Auch ein Vergleich der Mikrosolarzellen mit anderen Chalkopyrit-Solarzellen hat stattgefunden.

Um das Konzept der Mikrokonzentratorsolarzellen umzusetzen, war neben der Entwicklung eines Herstellungsprozesses für Mikrosolarzellen auch deren Kombination mit einer Konzentratoroptik notwendig. Nach welchen Aspekten eine solche Optik ausgewählt werden sollte und wie sie auf den Mikrosolarzellen ausgerichtet werden kann, ist in Kapitel 9 nachzulesen.

In Kapitel 10 werden die Ergebnisse dieser Arbeit abschließend zusammengefasst.

### 2. Grundlagen der Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen

In diesem Kapitel erfolgen Erläuterungen der Kristallstruktur, der optischen und elektrischen Eigenschaften der Chalkopyrite und die dazugehörigen Analysemethoden. Es werden nur die Analysemethoden berücksichtigt, die essentiell für die spätere Auswertung der vorliegenden Arbeit sind. Die Beschreibung von der Rasterelektronenmikroskopie und der Röntgenbeugung erfolgen in Anhang B.

### 2.1 Kristallstruktur

Die Atome der CIGSe-Absorber ordnen sich in der sogenannten Chalkopyrit-Struktur an. Diese lässt sich von der Zinkblende-Struktur ableiten. Die Zinkblende-Struktur besteht aus zwei, um ein Viertel entlang der Raumdiagonalen verschobenen fcc-Gittern, die mit unterschiedlichen Atomen besetzt sind. Der wesentliche Unterschied zur ursprünglichen Zinkblende-Struktur (Gitterkonstante: a = 5.41 Å) besteht darin, dass die Zn-Atome durch Cu-, In- oder Ga-Atome ersetzt werden. Die Schwefelatome werden durch Selenatome ausgetauscht (Abbildung 2.1). In CISe (Gitterkonstanten: a = 5.78 Å und c = 11.61 Å) und CGSe (Gitterkonstanten: a = 5.59 Å und c = 11.02 Å) ist entweder Indium oder Gallium in das Kristallgitter eingebaut. In einem CIGSe-Kristall teilen sich In und Ga die in Abbildung 2.1 blau markierten Gitterplätze. Das Verhältnis von Indium und Gallium Atomen ist entscheidend für die Bandlücke des Absorbermaterials (siehe Kapitel 2.2).



Abbildung 2.1: Einheitszelle des CIGSe, wobei die Kupfer-Atome rot, die Indium- und Gallium-Atome blau und Selen-Atome gelb dargestellt sind [12].

Die strukturelle Charakterisierung beinhaltet die Untersuchung der Morphologie, der lateralen und vertikalen Verteilung der Absorber-Elemente, der Phasen und der Orientierung der Kristallite im Absorber. Für die Untersuchung der Morphologie der hergestellten Absorber wird die Rasterelektronenmikroskopie verwendet (Beschreibung siehe Anhang B). Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (Kapitel 2.1.1) wird die elementare Verteilung der Elemente im Absorber untersucht. Die Röntgenbeugung liefert Informationen über die Kristallstruktur des Absorbers (Beschreibung siehe Anhang B), während die Elektronenrückstrahlbeugung (Kapitel 2.1.2) die Orientierung der Kristallite und die Korngrenzen aufzeigt.

#### 2.1.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) kann mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskopes (REM) durchgeführt werden. Wechselwirken die einfallenden hochenergetische Elektronen mit den Probenatomen, werden diese ionisiert. Die freigewordenen leerstehenden Plätze der inneren Elektronenschalen werden mit Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt, wobei charakteristische Röntgenstrahlung (E > 100 eV) emittiert wird. Die Energie der Röntgenstrahlung ist abhängig vom Energieniveau der Elektronenschale, aus der im ersten Schritt das Elektron herausgeschlagen wurde, und der Elektronenschale, aus der in der Folge ein anderes Elektron in die Lücke übergeht. Die Energie einer beobachteten Röntgenlinie gibt daher Aufschluss über ein in der Probe befindliches Element. Die Intensität der Linie ist unter anderem abhängig von der Konzentration des Elements auf der Probenoberfläche und im oberflächennahen Bereich innerhalb der Probe. Ein Elektron, das von der L-Schale in die K-Schale übergeht, emittiert Kα-Strahlung. Geht ein Elektron von der nächst höheren Schale, der M-Schale, in die K-Schale über, bezeichnet man die Strahlung als Kβ-Strahlung. Die Energie der Elektronen ist einer der Faktoren, der das Volumen des emittierenden Bereiches in der Probe bestimmt (Abbildung 2.2).



Abbildung 2.2: Anregungsbirne bei EDX-Messungen (nach [13]).

Dieses Anregungsvolumen wird durch die sogenannte Anregungsbirne mit folgenden empirischen Formeln beschrieben [14]:

Eindringtiefe: 
$$d_{EDX} \left[ \mu m \right] = \frac{0.1}{\rho \left[ \frac{g}{cm^3} \right]} \frac{\mu m g}{cm^3} \left( \frac{E_0 [keV]}{keV} \right)^{1.5}$$
 (2.1)

Breite des angeregten Volumens: 
$$b_{EDX}[\mu m] = \frac{0.077}{\rho[\frac{g}{cm^3}]} \frac{\mu m g}{cm^3} \left(\frac{E_0[keV]}{keV}\right)^{1.5}$$
 (2.2)

Hierbei ist  $E_0$  die Energie der Elektronen in keV und  $\rho$  die Dichte in g/(cm<sup>3</sup>) des zu untersuchenden Materials. Die Energie der einfallenden Elektronen muss so gewählt werden, dass die gesuchten Elemente zur Emission charakteristischer Strahlung angeregt werden. Bei einer Anregungsenergie von 10 keV dringen die einfallenden Elektronen bis zu 550 nm in den Chalkopyrit-Absorber ein. Tiefer liegendes Material kann somit nicht untersucht werden. Da es sich in dieser Arbeit um die Untersuchung eines mehratomigen Schichtsystems handelt, ist die Intensität der einzelnen Elemente abhängig von der Materialmenge in den Schichten. Aufgrund der geringen Gallium-Menge im Absorber ist das Gallium-Signal in den aufgenommenen Spektren weniger intensiv als die Signale der anderen Elemente. Ein EDX-Spektrum von CIGSe zeigt die Signal-Intensitäten der Absorber-Elemente (Abbildung 2.3). Zusätzlich wird auch Signal vom Mo-Rückkontakt detektiert. Ein solches Spektrum wird für die qualitative Analyse der Probe verwendet. Hier kann anhand der Signal-Intensitäten anhand einer Referenzdatenbank das Element zugeordnet werden.



Abbildung 2.3: EDX-Spektrum von CIGSe.

Für die quantitative Analyse müssen zusätzlich Probeneinflüsse berücksichtigt werden. Hierzu gehören Beschaffenheit der Probe und Aufnahmebedingungen (z.B. Beschleunigungsspannung, Arbeitsabstand, Zählzeit, usw.).

### 2.1.2 Elektronenrückstrahlbeugung

Mittels der Elektronenrückstrahlbeugung (engl.: *electron backscatter diffraction*, EBSD) lässt sich die Mikrostruktur metallischer, kristalliner Materialien bestimmen. Typischerweise geschieht dies mit Hilfe eines REMs. Die Verbindung von EBSD- und REM-Messungen ermöglicht eine schnelle Aufnahme der räumlich aufgelösten kristallographischen Daten einer Probe. Jeder Bildpunkt bekommt auf dem Beugungsbild eine Orientierung zugewiesen.

Die kristallographische Orientierung wird durch die Analyse der Beugungsmuster bestimmt. Die Bildung dieser Beugungsmuster wurde erstmals von Kikuchi [15] beschrieben; die Muster werden daher auch Kikuchi-Linien genannt. Abbildung 2.4 zeigt die Entstehung der Kikuchi-Linien an einer gekippten Probe. Sie entstehen durch Mehrfachstreuung des einfallenden Elektronenstrahls am Probenmaterial. Wenn der Elektronenstrahl in das Probenmaterial eindringt, wechselwirkt er elastisch mit allen Gitterebenen. Zusätzlich streuen viele Elektronen inelastisch und erzeugen so einen diffusen Untergrund im Streubild. Elektronen, für die die Bragg-Bedingung erfüllt ist, werden an den Gitterebenen reflektiert. So bilden sich Beugungskegel (sogenannte Kossel-Kegel) mit der Kegelachse parallel zur Ebenennormale in einem Winkelabstand von  $2\theta$ . Die Kegel verlassen die Oberfläche unter einem Winkel  $\theta$  und werden als Linien vom Detektor aufgenommen [16]. Das Muster auf dem Detektor ist eine Projektion des gebeugten Kegels.



Abbildung 2.4: Entstehung von Kikuchi-Linien [17].

Die Mittellinien der Kikuchi-Bänder entsprechen den Schnittlinien der beugenden Ebenen mit dem Detektor. Daher kann jedes Kikuchi-Band durch die Miller-Indizes der beugenden Kristallebene indiziert werden. Die Breite *w* der Kikuchi-Bänder ist gegeben durch [18]:

$$w \approx 2l\theta \approx \frac{nl\lambda}{d}$$
 (2.3)

Hierbei ist *I* die Distanz zwischen Probe und Detektor, *d* der Abstand zwischen den Kristallgitterlinien,  $\lambda$  die Wellenlänge und *n* eine Konstante. Da das Beugungsmuster an die Kristallstruktur der Probe gebunden ist, ändert sich das resultierende Beugungsmuster, wenn sich die Kristallorientierung ändert, ebenfalls. Mit Hilfe einer Analyse-Software kann nun an jedem Messpunkt die Kristallorientierung ermittelt werden und so die Orientierung der Probe ortsaufgelöst analysiert werden. Eine Karte aller aufgenommenen Messpunkte gibt dann Aufschluss darüber, wie groß einzelne Kristalle sind und welche Orientierung sie haben.

### 2.2 Optische Eigenschaften

Eine weitere wichtige Materialeigenschaft ist der optische Absorptionskoeffizient  $\alpha$  des Absorber-Materials. Abbildung 2.5 zeigt den Absorptionskoeffizienten verschiedener Halbleiter in Abhängigkeit der Photonenenergie.



Abbildung 2.5: Photonenenergieabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten verschiedener Halbleitermaterialien [19].

Halbleiter mit direkter Bandlücke wie CISe zeigen einen starken Anstieg des Absorptionskoeffizienten mit Photonenenergien, die größer als die Bandlücke sind ( $\alpha \sim 10^5$  1/cm). Im Gegensatz dazu erfolgt bei Halbleitern wie Silizium mit indirekter Bandlücke ein schwächerer Anstieg ( $\alpha \sim 10^4$  1/cm). Das Verhalten des Absorptionskoeffizienten führt dazu, dass Chalkopyrit-Halbleiter im Vergleich zu Silizium-Halbleitern eine geringere Schichtdicke für die Absorption des Lichtes benötigen.

Im Chalkopyrit-Absorber kann mit einer Änderung der Komposition die Bandlücke angepasst werden. Wie sich die Bandlückenenergie mit dem Gallium-Gehalt ändert, ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Je mehr Gallium anstelle von Indium in den Kristall eingebaut wird, desto größer wird die Bandlücke. Die Bandlücke von CISe beträgt 1.03 eV, während die von CGSe 1.7 eV beträgt.



# **Abbildung 2.6:** Darstellung der Bandlücken von CIGSe als Funktion des Gallium-Gehaltes [20].

In der Theorie wird eine optimale Bandlücke für CIGSe Solarzellen mit einem Gallium-Gehalt von ~0,7 prognostiziert [21]. In der Praxis ist bisher die höchste Effizienz bei einem Gallium-Gehalt von ungefähr 0,3 erhalten worden [22]. Eine postulierte Ursache für diesen Umstand ist, dass CuGaSe<sub>2</sub> keine Defektverbindungen an der Oberfläche bildet, die für einen guten Übergang zur Cadmiumsulfid-Pufferschicht sorgen [23].

### 2.2.1 Photolumineszenz

Optische Absorption und Lumineszenz treten bei dem Übergang von Elektronen zwischen Elektronenzuständen auf, hierzu gehören Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband und Defektübergänge. Mit Hilfe der Photolumineszenz (PL) können Informationen über die opto-elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters untersucht werden. Dazu wird mit einem Laser die Probe angeregt. Im Fall des Halbleiters wird der Effekt der Anregung genutzt, bei dem Elektron-Loch-Paare in der Probe entstehen. Rekombinieren diese Elektron-Loch-Paare strahlend, emittieren sie Licht, welches energie-aufgelöst gemessen werden kann. Um allerdings Elektron-Loch-Paare erzeugen zu können, müssen die eingestrahlten Photonen eine höhere Energie besitzen als die Bandlückenenergie. Die entstandenen Elektronen bzw. Löcher relaxieren zu den jeweiligen Bandkanten, von denen sie mit einer charakteristischen Lebensdauer, die zwischen  $10^{-9}$  bis  $10^{-6}$  Sekunden liegt, rekombinieren. Die totale Rekombinationsrate  $\tau_{tot}$  lässt sich berechnen durch [24]:

$$\frac{1}{\tau_{\rm tot}} = \frac{1}{\tau_{\rm rad}} + \frac{1}{\tau_{\rm nonrad}}.$$
(2.4)

Hierbei ist  $\tau_{rad}$  die strahlende Rekombination, die mit PL gemessen werden kann und  $\tau_{nonrad}$  die nicht strahlende Rekombination. Da in dieser Arbeit lediglich PL-Messungen bei Raumtemperatur (RT) durchgeführt werden, kann man davon ausgehen, dass als strahlende Übergänge nur Band-Band-Rekombinationen auftreten. Andere Defektübergänge sind bei RT unterdrückt.

### **Rekombination bei Raumtemperatur**

Abbildung 2.7 zeigt ein Zustandsdichte-Energie-Diagramm eines Halbleiters. Bei hohen Temperaturen kann es durch thermische Unordnung bei kristallinen Materialen, wie den Chalkopyrit-Absorbern, neben dem Valenz- und Leitungsband durch atomare Dislokation zur Bildung von Bandausläufern kommen. Hierdurch können neben der Band-Band-Rekombination auch Übergänge aus den Bandausläufern in die Bänder oder zwischen den Bandausläufern möglich sein.



Abbildung 2.7: Zustandsdichte-Energie-Diagramm eines halbleitenden Materials. Es sind neben dem Band-Band-Übergang (roter Pfeil) drei weitere Elektronenübergänge erkennbar: Übergänge aus besetzten Zuständen des Valenzbands (VB) in die Ausläufer des Leitungsbands (LB), aus den Ausläufern des VB in das LB (grüne Pfeile) sowie Übergänge aus besetzten Zuständen der VB-Ausläufer in LB-Ausläufer (brauner Pfeil) (aus [25]).

Bei Raumtemperatur dominiert die Band-Band-Rekombination, bei der es sich um strahlende Rekombination von Elektronen und Löchern aus den entsprechenden Bändern handelt. Der Band-Band-Übergang eines Elektrons resultiert hier in der Emission eines Photons mit der Energie der Bandlücke. Um den Verlauf der hochenergetischen Seite des PL-Spektrums bei einem Band-Band-Übergang anzunähern, nehmen wir für einen direkten Bandübergang wie bei den Chalkopyrit-Absorbern an, dass mit der Photonenenergie *E* und der Bandlücke *E*<sub>g</sub> für die Zustandsdichte *D*<sub>j</sub> der Ladungsträger gilt [26]:

$$D_i \propto E^2 (E - E_G)^{0.5}$$
 (2.5)

Die Verteilung der freien Ladungsträger f wird angenommen als eine Boltzmann-Verteilung [26]:

$$f \propto \exp(-(E - E_G)/k_B T)$$
(2.6)

Eine Kombination der vorangegangenen Formeln ergibt den Verlauf des PL-Spektrums. Es gilt die Formel [27, 26]:

$$I_{PL}(E) \propto E^2 (E - E_G)^{0.5} \exp(-(E - E_G)/k_B T)$$
 (2.7)

Hier ist E die Photonenenergie,  $E_G$  die optische Bandlückenenergie,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur der Ladungsträger.

Die weiteren Übergänge von Bandausläufern in die Bänder oder zwischen den Bandausläufern sind bei Raumtemperatur unterdrückt. Diese Übergänge zeigen sich lediglich in einer Verbreiterung des PL-Signals an der Niederenergie-Seite. Die niederenergetische Seite des PL-Signals kann mit Hilfe einer Exponentialfunktion beschrieben werden. Es werden hier die Photonen betrachtet, die eine etwas niedrigere Energie als die Bandlücke besitzen. Diese Photonen entstehen durch Anregung von lokalisierten Zuständen nahe der Bandkanten. Unter der Annahme, dass alle Zustände besetzt sind gilt [28]:

$$I \propto \exp(-\frac{E}{E_{II}}) \tag{2.8}$$

 $E_U$  ist hierbei die Urbach-Energie. Je kleiner der Wert der Urbach-Energie ist, desto weniger Zustände sind unterhalb der Bandlücke besetzt. Demnach ist die Urbach-Energie ein Maß für die Energieweite der Bandkante. Für Chalkopyrit-Absorber liegt die Urbach-Energie bei 20 meV-60 meV [29, 27].

Des Weiteren spielt die Eindringtiefe des Lasers in das zu untersuchende Material eine große Rolle für die Oberflächensensitivität der Messung. Im Falle der zu untersuchenden Chalkopyrit-Mikroabsorber können mit der verwendeten Laserwellenlänge  $\lambda$  von 660 nm und dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  von 10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> die obersten 1 µm des Absorber-Materials untersucht werden. Die Eindringtiefe des Lasers lässt sich nach [30] mit dem Inversen des Absorptionskoeffizienten berechnen.

### 2.3 Elektrische Eigenschaften

### 2.3.1 Aufbau der CIGSe-Solarzelle



Abbildung 2.8: Schematischer Querschnitt einer CIGSe-Solarzelle (nach [31]).

In Abbildung 2.8 ist der Aufbau der in dieser Arbeit benutzten, flächigen CIGSe-Solarzellen für die Verwendung flächiger Referenzsolarzellen dargestellt. Auf einem Glassubstrat, das als Trägermaterial dient, wird ein ca. 800 nm dickes Molybdän (Mo)-Schichtsystem aufgebracht, welches den Rückkontakt der Zelle bildet. Für die Herstellung wird am Kompetenzzentrum Dünnschicht- und Nanotechnologie für Photovoltaik Berlin (PVComB) zunächst eine 150-200 nm dicke Siliziumoxid-Nitrid (SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)-Barriere auf das Glassubstrat aufgetragen, bei dem es sich um ein Soda Lime Glas (SLG) handelt. Diese Barriere soll verhindern, dass Natrium aus dem Glas unkontrolliert in den Absorber diffundiert. Nach dieser Barriere werden nacheinander folgende Schichten aufgebracht; eine 50 nm dicke Mo-Haftschicht, eine 580 nm dicke Mo-Leitschicht, eine 70 nm dicke, mit Natrium dotierte Molybdän-Schicht (Mo:Na) und abschließend eine 50 nm dicke Mo-Deckschicht. Die einzelnen Schichten werden mittels Sputterdeposition auf das Glas aufgebracht. Molybdän eignet sich gut als Rückkontakt, da es thermisch so stabil ist, dass es den für die Absober-Synthese erforderlichen Temperaturen standhält. Außerdem wird zwischen dem CIGSe-Absorber und dem Molybdän ein ohmscher Kontakt gebildet [32].

Auf dem Molybdän-Rückkontakt ist eine 1,5 -2,5 μm dicke, intrinsisch p-dotierte CIGSe-Absorber-Schicht aufgebracht, deren Herstellung in Kapitel 3.2 näher beschrieben wird.

Auf dem Absorber befindet sich eine 50 nm dicke Cadmiumsulfid (CdS)-Pufferschicht. Diese wird mit Hilfe einer chemischen Badabscheidung (engl.: *chemical bath deposition*, CBD) präpariert. Hierzu werden die Proben in eine Lösung aus 1,1 mol Ammioniak, 0,14 mol Thiocarbamid und 0,002 mol Cadmiumacetat für 7 min bei 60°C getaucht. CdS wird genutzt, um die Defekte an der Grenzschicht zwischen Absorber- und Fensterschicht zu reduzieren. Außerdem dient es der Bandlückenanpassung [33].

Nach der Pufferschicht folgt ein 370 nm dicker Frontkontakt, auch Fensterschicht genannt, da er für einen großen Teil der eintreffenden elektromagnetischen Strahlung wegen seiner großen Bandlücke von 3,3 eV transparent ist. Er besteht aus intrinsischem Zinkoxid (ZnO) und Aluminium dotiertem Zinkoxid (AZO). Zur Verringerung von elektronischen Streuprozessen an der Grenzfläche zum Absorber wird zuerst das intrinsische ZnO und anschließend stark Al-dotiertes ZnO für die Leitfähigkeit aufgebracht. Die ZnO-Schicht wird durch Gleichstrom-Magnetronsputterdeposition bei einer Substrattemperatur von 150°C und bei einem Druck von  $8.0x10^{-3}$  mbar aufgebracht. Der Schichtwiderstand des ZnO beträgt  $30 \Omega$  und hat eine Schichtdicke von 130 nm, während die AZO-Schicht einen Schichtwiderstand von 5  $\Omega$  hat und die Schichtdicke 230 nm beträgt. Das Verhältnis zwischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu ZnO beträgt 2,98 wt% für das AZO-Target. Die Fensterschicht formt zusammen mit dem CIGSe-Absorber den pn-Übergang der Solarzelle.

Abschließend ist auf der Fensterschicht noch ein metallischer Kontakt aus Nickel-Aluminium (Ni/Al) aufgebracht. Der Ni/Al-Kontakt wird mit Elektronenstrahlverdampfung durch eine Maske aufgedampft. Er dient im Wesentlichen der besseren Stromsammlung.

### 2.3.2 Funktion der Solarzelle

Die Funktion der Solarzellen basiert auf der Existenz eines pn-Übergangs im Halbleitermaterial. Bei Silizium-Solarzellen bilden eine p- und eine n-dotierte Silizium-Schicht den pn-Übergang. Der pn-Übergang entsteht also im Absorbermaterial (Homoübergang, engl.: *homo-junction*). Im Gegensatz dazu ist in einer CIGSe-Solarzelle der gesamte Absorber p-dotiert und zusätzlich wird eine n-dotierte Schicht auf den Absorber aufgebracht (Heteroübergang, engl.: *hetero-junction*).

Werden p- und n-dotierte Halbleiter in Kontakt gebracht, bewirkt der Überschuss an Löchern im p-dotierten Material und der Überschuss an Elektronen im n-dotierten Material, dass die Elektronen im Halbleiter wandern. Dadurch entsteht an der Grenzfläche beider Halbleiter ein Gebiet, in dem die Löcher mit den Elektronen rekombinieren. Zu den beweglichen Ladungsträgern gehören unbewegliche Dotierungsatome, die ionisiert im jeweiligen Halbleitermaterial zurückbleiben. Es entsteht ein elektrisches Feld, das der Diffusion der Ladungsträger entgegenwirkt, wodurch eine Verarmungszone entsteht. Betrachtet man hierzu das Bändermodell (Abbildung 2.9a), so sind die Fermi-Energien beider Halbleiter im Gleichgewicht und ein stetiger Potentialübergang der Energiebänder ist entstanden [34].

Wird eine Spannung angelegt, so dass Elektronen im n-Typ Gebiet injiziert werden, so ist ein Stromfluss durch die Verarmungszone möglich. Man spricht von Durchlassrichtung. Die Bänder passen sich an und die Barrierespannung *V*<sub>b</sub> wird kleiner. Außerdem erhöht sich das Fermi-Level des n–Typ Gebietes durch die Injektion der Elektronen, während das Fermi-Level des p-Typ Gebietes gleichbleibt (Abbildung 2.9b).



Abbildung 2.9: Banddiagramm einer Solarzelle a) ohne angelegte Spannung und b) mit angelegter Spannung (nach [35]).

Wird der pn-Übergang der Solarzelle nun beleuchtet, kann durch Absorption eines Photons in der Raumladungszone ein Elektron-Loch-Paar erzeugt werden. Hier werden Elektron und Loch räumlich getrennt und können am Front- bzw. Rückkontakt gesammelt werden.

Der Stromfluss durch einen pn-Übergang wird in einer idealen Solarzelle unter Beleuchtung berechnet durch die Superposition der Dioden-Kennlinie einer unbeleuchteten Solarzelle und dem Photostrom [36]:

$$I = I_L - I_0 \left[ exp\left(\frac{qV}{nk_BT}\right) - 1 \right]$$
(2.9)

Hierbei ist V die angelegte Spannung und I der Strom.  $I_0$  bezeichnet den Dunkelstrom,  $I_L$  bezeichnet den Photostrom, n ist der Diodenfaktor,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante, q die Elementarladung und T die Temperatur.

Für eine elektrische Charakterisierung werden typischerweise Strom-Spannungs-Messungen (*I-V*-Messungen) unter Standardbedingungen durchgeführt. Dabei wird die Solarzellen-Betriebstemperatur auf 25°C festgesetzt und ein Beleuchtungsspektrum unter AM (engl.: Air Mass) 1.5 mit Hilfe von Halogen- und Xenon-Lampen nachgebildet. Unter AM1.5 versteht man den Weg, den das Sonnenlicht durch die Atmosphäre der Erde bei einem Einstrahlwinkel von 48.2° durchlaufen muss, bevor es auf die Solarzelle einfällt. Bei einem AM1.5 Sonnensimulator erreicht die eintreffende Strahlung auf der Probe exakt eine Energie von 1000 W/m<sup>2</sup>.



Abbildung 2.10: Exemplarische I-V-Kurve.

Aus der Strom-Spannungs-Charakteristik einer realen Solarzelle lassen sich vier charakteristische Parameter bestimmen (Abbildung 2.10). Zunächst gilt für den Kurzschlussstrom  $I_{SC}$ , der bei einer Spannung (V=0) abgelesen wird:

$$I_{SC} = I_L \tag{2.10}$$

Die Leerlaufspannung  $V_{OC}$  kann an der Stelle *I*=0 abgelesen werden. Hier gilt:

$$V_{OC} = \frac{nk_BT}{q} ln\left(\frac{l_{SC}}{l_0} + 1\right)$$
(2.11)

Der Füllfaktor ist ein dimensionsloser Güteparameter, der sich aus dem Quotienten aus maximaler Leistung und ( $I_{SC}V_{OC}$ ) berechnet:

$$FF = \frac{I_{MP}V_{MP}}{I_{SC}V_{OC}}.$$
(2.12)

Hierbei ist  $I_{MP}$  der Strom und  $V_{MP}$  die Spannung am Punkt der maximalen Leistung während der Messung. Der Wert von *FF* liegt demnach zwischen null und eins. Bei zunehmenden Verlusten flacht der Verlauf der Kennlinie ab, wodurch die Leistung und der Füllfaktor einer Zelle sinken.

Die letzte wichtige Kenngröße ist die Effizienz. Sie gibt das Verhältnis zwischen der gemessenen Leistung ( $P_{out}$ ) zu der eintreffenden Leistung ( $P_{in}$ ) an und lässt sich durch folgende Formel beschreiben:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{SC}V_{OC}FF}{P_{in}}.$$
(2.13)

Bei einer realen Solarzelle treten zusätzlich zu dem pn-Übergang einer idealen Solarzelle auch Serien- ( $R_s$ ) und Parallelwiderstände ( $R_{SH}$ ) auf. Ein Ersatzschaltbild ist in Abbildung 2.11 gezeigt.



Abbildung 2.11: Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle.

Werden nun die Widerstände berücksichtigt, so ergibt sich für die I-V-Kurve (nach [37])

$$I(R_s, R_{SH}) = I_L - I_0 \exp\left[\frac{q(V + IR_s)}{nk_BT}\right] - \frac{V + IR_s}{R_{SH}}$$
(2.14)

Da alle weiteren Solarzellenparameter von *I* abhängig sind, ändern diese sich auch mit den Widerständen.

Des Weiteren ist es in dieser Arbeit notwendig, das Verhalten der Solarzellenparameter unter Konzentration der Beleuchtungsstärken zu betrachten, da durch Linsen das Licht auf die Mikrosolarzellen fokussiert werden soll. Mit Hilfe eines Konzentrator-Sonnensimulators kann die Energie des eintreffenden Lichtes von 1000 W/m<sup>2</sup> bis 100 000 W/m<sup>2</sup> eingestellt werden. Für die eintreffende Leistung gilt dann:

$$P'_{in} = P_{in} \cdot C. \tag{2.15}$$

Für den Kurzschlussstrom ( $I_{sc}$ ) und die Leerlaufspannung ( $V_{oc}$ ) gilt unter konzentriertem Sonnenlicht für eine Solarzelle mit geringem Serienwiderstand [38]:

$$I'_{sc} = \mathbf{C} \cdot I_{sc} \tag{2.16}$$

$$V'_{oc} = V_{oc} + \frac{nk_BT}{q}\ln C$$
(2.17)

Hieraus wird ersichtlich, dass die Effizienz durch eine Steigerung der Konzentration erhöht werden kann, da nicht nur der Strom proportional mit *C* steigt (Formel (2.16)), sondern auch der  $V_{oc}$  um den Term  $\frac{nk_BT}{q} \ln C$  (Formel (2.17)) zunimmt.

Mit den Formeln für den Kurzschlusstrom, die Leerlaufspannung und der eintreffenden Leistung unter konzentriertem Licht ergibt sich für die Effizienz:

$$\eta' = \frac{V'_{OC} \mathcal{L}_{SC} FF}{\mathcal{L}_{P_{in}}} = \frac{V'_{OC} I_{SC} FF}{P_{in}} = \eta + \frac{nk_B T}{q} \ln C \cdot \frac{j_{sc} FF}{P_{in}}.$$
(2.18)

Abhängig von der Konzentration des Sonnenlichtes kann es in der Solarzelle zu Temperatureffekten kommen und damit zu Änderungen der Solarzellen-Eigenschaften. Diese Änderungen entstehen hauptsächlich durch die Erhöhung der intrinsischen Ladungsträgerkonzentration  $n_i$  mit steigender Temperatur, für die gilt [39]:

$$n_i^2 = 4\left(\frac{2\pi k_B T}{h^2}\right)^3 m_e^{*3/2} m_h^{*3/2} exp\left(\frac{-E_G}{k_B T}\right)$$
(2.19)

mit *T* der Temperatur, *h* und *k* dem Planck'schen Wirkungsquantum und der Boltzmann-Konstante,  $m_e$  und  $m_h$  den effektiven Massen der Elektronen und Löcher. Die Ladungsträgerkonzentration beeinflusst den Dunkelstrom ( $I_0$ ) [40]:

$$I_0 = \frac{qD}{LN} n_i^2 \tag{2.20}$$

q ist hierbei die Elektronenladung, D die Diffusionskonstante der Minoritätsladungsträger, L die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger und N die Dotierung.

Eine Kombination der vorangegangenen Formeln 2.19 und 2.20 ergeben:

$$I_0 = BT^3 exp\left(\frac{-E_G}{nk_BT}\right)$$
(2.21)

Hierbei ist *B* eine temperaturunabhängige Konstante. Die Bandlücke  $E_G$  von Halbleitern ist wiederrum temperaturabhängig. Sie nimmt bei steigender Temperatur ab. Nach der Varshni -Formel ist diese Abhängigkeit phänomenologisch beschrieben [41]:

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$
(2.22)

 $E_G(0)$  ist hierbei die Bandlückenenergie extrapoliert zum absoluten Temperatur-Nullpunkt. Kombiniert man Formel 2.11, Formel 2.21 und Formel 2.22, so ergibt sich für die Leerlaufspannung:

$$V_{OC}(T) = \frac{nkT}{q} ln \left( \frac{I_{SC}}{BT^3 exp\left(\frac{-E_G(T)}{nk_BT}\right)} \right)$$

$$= \frac{nkT}{q} \left( ln(I_{SC}) - ln \left( BT^3 exp\left(\frac{-E_G(T)}{nk_BT}\right) \right) \right)$$

$$= \frac{nkT}{q} \left( ln(I_{SC}) - ln(BT^3) + \frac{E_G(T)}{nk_BT} \right)$$

$$= \frac{E_G(T)}{q} - \frac{nkT}{q} ln(\frac{BT^3}{I_{SC}})$$
(2.23)

Die vorangegangene Formel zeigt, dass die Leerlaufspannung aufgrund des geringer werdenden Bandabstandes bei höherer Temperatur abnimmt. Die Grundlagen dieses Kapitels werden später zur Analyse der Messergebnisse herangezogen.

### 3. Konzentratorsolarzellen und Herstellung von Chalkopyriten

In diesem Kapitel wird das Prinzip der Konzentratorsolarzellen beschrieben. Hierzu werden zunächst makroskopische Konzentratorsolarzellen erläutert, bevor die Besonderheiten von Mikrokonzentratorsolarzellen dargelegt werden. Dieser Arbeit vorangegangene Studien zu Mikrosolarzellen werden vorgestellt. Außerdem wird die Herstellungsmethode des sequenziellen Prozesses für Chalkopyrite beschrieben, die in dieser Arbeit angewandt wird.

### 3.1 Konzentratorsolarzellen

Flächige Solarzellen wie monokristalline Silizium-Solarzellen sind gut erforscht und haben sich auch in privaten Haushalten etabliert. Um die hohen Herstellungskosten solcher monokristallinen Solarzellen zu senken, sind Dünnschichtsolarzellen aus verschiedensten Materialien (beispielsweise armorphen Silizium, CIGSe oder CdTe) entwickelt worden. Ein weiteres Konzept, um Solarzellenmaterial einzusparen und damit Kosten zu senken, sind Konzentratorsolarzellen. Im Fall von CIGSe-Dünnschichtsolarzellen soll vor allem das seltene und teure Metall Indium eingespart werden.

Klassische Konzentratorsolarzellen, mit einer Absorber-Fläche in der Größenordnung von Zentimetern, basieren auf der Anwendung von Parabol-Spiegelsystemen oder Fresnel-Linsen [42]. Diese optischen Systeme fokussieren Sonnenlicht auf hocheffiziente Solarzellen aus Silizium oder Mehrfachsolarzellen. Durch die Konzentration des Sonnenlichtes auf eine Solarzelle ist theoretisch eine absolute Effizienzsteigerung von 30% auf 65% möglich. Für Mehrfachsolarzellen kann sogar eine Steigerung bis zu einem Wirkungsgrad von 85% erreicht werden [43]. Das Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) baute ein Mini-Modul, bestehend aus einer Mehrfachsolarzellen Galliumindiumphosphid, aus Galliumarsenid und Germanium, welche aber teuer in ihrer Herstellung ist, und hocheffizienter Optik mit einem Wirkungsgrad von 46% [44]. Die Solarzellenfläche in solchen Modulen liegt typischerweise im Bereich einiger 10 cm<sup>2</sup>. Bei einer solchen Konfiguration kommt es allerdings auf Grund der hohen Konzentrationsfaktoren (zwischen 300- und 600facher Konzentration) in Kombination mit einer relativ großen Absorber-Fläche zu einer starken Wärmeentwicklung [45, 46]. Daher wird für solche Systeme ein aktives Kühlungssystem benötigt. Außerdem ist für klassische Konzentratorsolarzellen ein aufwendiges, großes, häufig auch teures System zum Nachführen der Optik notwendig,

damit bei sich änderndem Sonnenstand das Licht weiterhin auf die Solarzelle fokussiert wird [47].

Durch das Konzept der Mikrokonzentrator-Solarzellen kann die Wärmeentwicklung in den Mikroabsorbern reduziert werden [37, 48, 11]. Aufgrund der Mikrometer-Größe geben die Solarzellen Wärme schneller an ihre Umgebung ab. Außerdem können Mikrosolarzellen und Konzentrationsoptik direkt miteinander kombiniert werden, z.B. indem die Mikrooptik in die Laminierung der Module integriert wird. Hierdurch ist eine weitere Kostensenkung bei der Produktion möglich. Simulationen zu dem Verhalten von Mikrosolarzellen unter Konzentration wurden mit den Absorber-Materialien Silizium (Si) und CIGSe von Yoon et al. [49] und Paire et al. [37] durchgeführt. Auch experimentelle Untersuchungen sind beispielsweise von der Gruppe um M. Paire [11, 48], B. Reinhold [38] und E. Lotter [10] erfolgt. Paire et al. erreichten bei hohen Konzentrationsfaktoren (475 Sonnen) eine absolute Effizienzsteigerung von bis zu 5% [48]. E. Lotter hat gezeigt, dass bei Solarzellen mit einer Fläche von 0,06 mm<sup>2</sup> bei 77 Sonnen eine absolute Effizienzsteigerung von 4% möglich ist [10]. Die dafür verwendeten *top-down* Mikrosolarzellen werden aus hoch-effizienten, flächigen Absorbern hergestellt, die mittels mechanischem Schneiden, Laserablation oder chemischem Ätzen auf Mikrometer-Größe reduziert werden.

E. Lotter fand bei Untersuchungen heraus, dass die Effizienz der Mikrosolarzellen von der Herstellungsmethode der Absorber abhängig ist. Es zeigt sich, dass die Zellkanten der Mikroabsorber einen großen Beitrag zu Parallelwiderständen leisten. Mechanisch geritzte Kanten weisen eine rein ohmsche Shuntcharakteristik auf, während die Laserablation und das chemische Ätzen dazu neigen, den p-n-Übergang nahe der Kanten zu beschädigen [10], was sich insbesondere bei höheren Lichtintensitäten als Füllfaktorverlust zeigt. Zellen mit Alkali-Nachbehandlung sind aufgrund von hohen Serienwiderständen auf niedrige Konzentrationen limitiert. Auch Zellen mit einer nicht optimierten Pufferschicht erweisen sich als ungeeignet unter konzentriertem Licht [10].

B. Reinhold hat eine experimentelle Serie an geritzten Mikrosolarzellen mit Flächenvariation durchgeführt. Diese Untersuchung zeigt, dass kleinere Zellgrößen ihr Effizienzmaximum bei höheren Konzentrationsfaktoren besitzen [38]. Insgesamt ließ sich in dieser Arbeit eine absolute Effizienzsteigerung von 3,8% für Linien-Solarzellen und 4,8% für punktförmige

Solarzellen beobachten. So konnte gezeigt werden, dass eine Verkleinerung der Solarzellen in Kombination mit Lichtkonzentration zu Erhöhung der Effizienz führt.

Auch die Gruppe um M. Paire hat den Einfluss von Widerständen auf die Mikrosolarzellen-Effizienz untersucht. Hier wurde herausgefunden, dass der Serienwiderstand mit steigender Lichtkonzentration sinkt [11]. Außerdem wurden verschiedene Kontaktierungsmöglichkeiten für Mikrosolarzellen untersucht. Ein Vergleich von einem Punktkontakt in der Mitte der Mikrosolarzelle zu einem Ringkontakt um die Zelle herum hat gezeigt, dass sich aufgrund des größeren Kontaktierungsumfanges der Ringkontakt besser für die Kontaktierung eignet [48]. Bei der Untersuchung von Mikrozellen, die mittels chemischen Ätzens aus flächigen Absorbern hergestellt wurden, ist das Verhalten unter konzentriertem Licht untersucht worden. Aufgrund von erhöhten Temperaturen sättigt der V<sub>oc</sub> hier bei höheren Lichtkonzentrationen und fällt schließlich. Dieser Temperatureffekt in Kombination mit Widerstandseffekten führt zu der Entstehung eines Effizienzmaximums. Für große Mikrozellen entsteht dieses Effizienzmaximum bei niedrigeren Konzentrationen [50]. Diese Beobachtung deckt sich mit den Untersuchungen von Reinhold et al. Außerdem ist es gelungen, ein Mini-Modul herzustellen, das eine absolute Effizienzsteigerung von 1,8% zeigt [51]. In dieser Studie wurde sowohl theoretisch ein optisches System zum Fokussieren des Lichtes untersucht als auch ein Prototyp für ein Modul mit integrierten Linsen entwickelt. Es wurde für das Modul ein System aus Primär- und Sekundäroptik aufgebaut, da hier die optischen Verluste bei nicht senkrechtem Lichteinfall geringer sind. Dennoch ist die Winkeltoleranz mit 3,5° gering. Beide Optiken wurden hier mit Photolack hergestellt, wobei die Sekundäroptik direkt auf der Solarzelle aufliegt. Eine Ausrichtung beider Optiken übereinander wurde mit Hilfe eines Dreiachsen- und Dreiwinkelsystems gelöst. An den topdown Mikroabsorbern ist es also möglich, das Grundprinzip der Mikrosolarzellen zu testen und die Einflüsse von verschiedenen Parametern, wie Temperatur und Widerstand, zu analysieren. Außerdem ist mit Hilfe des so genannten top-down Ansatzes gezeigt worden, dass eine Effizienzsteigerung möglich ist. Eine Materialersparnis konnte hierdurch jedoch nicht erreicht werden.

Essenziell für die Materialersparnis ist das direkte Wachstum von Mikroabsorbern auf einem geeigneten Rückkontakt. Erste Experimente hierzu wurden von den Gruppen um S. Sadewasser und M. Paire durchgeführt [52, 53]. Beide Gruppen nutzten die

Elektrodeposition für das Wachstum der Mikroabsorber. S. Sadewasser konnte zeigen, dass punktförmige Mikrosolarzellen auf einem Molybdän-Rückkontakt mit strukturiertem Siliziumdioxid unter Materialersparnis fabriziert werden konnten [52]. Die resultierenden Solarzellen zeigen noch eine Effizienz von unter 0,3% bei der Beleuchtung von einer Sonne. Die geringe Effizienz wurde begründet mit (i) der Bildung eines dicken MoSe<sub>2</sub> Films, was zu einer Verschlechterung des Serienwiderstandes führen kann, (ii) schlechter Kristallinität der Absorber, was zu einer Verschlechterung des Parallelwiderstandes führen kann, und (iii) einer nicht optimierten CdS-Pufferschicht auf dem Absorber. Außerdem wurde theoretisch der Effekt der Temperatur berücksichtigt, der bei größer werdenden Mikrosolarzellen (ab 100 µm Durchmesser) für die Entstehung eines Effizienzmaximums sorgt. In der Simulation ist ein Konzentrationsfaktor von 100 bis 200 Sonnen optimal [52]. In der Gruppe von M. Paire wurden linienförmige Mikroabsorber durch lokale Vorstrukturierung des Mo-Rückkontaktes hergestellt [53]. Absorber einer Breite von 1100 µm und einer Länge von 1 cm zeigten unter einer Sonne Standardbeleuchtung eine Effizienz von 7,6%, während die reduzierte Breite von 100 µm eine Effizienz von 5,4% zeigten. Die kleineren Mikrosolarzellen zeigten bei der Analyse aufgrund von Kanteneffekten größere Parallelwiderstände als die größeren Zellen. Außerdem ist aufgrund von Rekombination sowie nicht zu vernachlässigenden Serienwiderstände ein geringer Füllfaktor von unter 50% beobachtet worden.

Ausgangspunkte für das Wachstum von *bottom-up* Mikroabsorbern sind in dieser Arbeit die Nukleation von Indium-Inseln an vordefinierten Positionen [54, 55] oder der laserinduzierte Vorwärtstransfer von metallischen Vorläuferstrukturen auf Molybdän [56]. Beide Ansätze werden in dieser Arbeit beschrieben und die daraus erzeugten Mikroabsorber im Hinblick auf ihre Eigenschaften analysiert. Das Sonnenlicht soll mit Hilfe von lichtkonzentrierender Optik auf den *bottom-up* Mikrosolarzellen potentiell bis zu ca. 100-fache Konzentration erreichen.

### 3.2 Herstellung der Chalkopyrit-Absorber

Für die Solarzellen in dieser Arbeit wurde ein zweistufiger Prozess [57, 58] zur Herstellung der flächigen Referenzabsorber und Mikroabsorber verwendet. Für die flächigen Absorber wird ein Schichtsystem (Vorläuferschicht), bestehend aus Indium und (Gallium-) Kupfer auf ein mit Molybdän beschichtetes Glassubstrat aufgebracht, so dass die erste und die letzte Schicht Indium ist. Die Vorläufer für die Mikroabsorber werden in den jeweiligen Kapiteln (Kapitel 4, 5 und 6) näher erläutert. Danach folgt eine getrennte Absorber-Synthese, bei der dem Vorläuferschichtsystem Selen und Temperatur hinzugefügt wird. Die Realisierung der beiden Einzelschritte wird in den nachfolgenden Abschnitten näher erklärt.

### 3.2.1 Herstellung der Vorläuferschichten

Zur Herstellung der Vorläuferschichten werden in dieser Arbeit die Thermische- und die Elektronenstrahlverdampfung benutzt. Die so hergestellten Vorläuferschichten werden entweder zur Prozessierung von flächigen Referenzabsorbern oder für den LIFT-Prozess verwendet. Bei den genannten Beschichtungsarten handelt es sich um Vakuumprozesse. Sowohl für das thermische Verdampfen, als auch für das Elektronenstrahlverdampfen, wird in dieser Arbeit die CREAMET 450 ebeam V4 Anlage (siehe Abbildung 3.2) der Firma CreaVac verwendet.



Abbildung 3.1: Fotografie der CREAMET 450 ebeam V4 Anlage.

Um die Vorläuferschichten herzustellen wird elementares Indium in einem Molybdän-Schiffchen mit einer angelegten Spannung von 1,5 V und einem Strom von 110 A verdampft. Gallium wird aus einem Molybdän-Schiffchen bei einer Spannung von 1,1 V und einem Strom von 200 A verdampft. Die erreichte Temperatur liegt in der Nähe des Siedepunktes des zu verdampfenden Materials (für Indium 2000°C und Gallium 2400°C) [59]. Mit diesen Verdampfungsparametern wird für Indium eine stabile Rate von 8 Å/s erzielt. Gallium wird mittels Einwaage verdampft, um eine Schichtdicke von 96 nm zu erreichen. Das Aufbringen von Kupfer erfolgt mit Hilfe der Elektronenstrahlverdampfung. Um eine Rate von 5 Å /s zu erreichen, wird ein Strom von 76 mA und eine Spannung von 10 kV genutzt.

Schlussendlich entsteht ein Schichtsystem aus Indium, Kupfer und Gallium, welches für den genutzten Prozess variiert und optimiert wird. Im nächsten Schritt müssen die Vorläuferschichten selenisiert werden.

### **3.2.2 Selenisierung**

Während des Selenisierungsprozesses wird Selen in den Absorber eingebracht. Hierbei wird 0,046 g elementares Selen angeboten und in einem Hochtemperaturprozess verdampft.

Um die Proben zu selenisieren, wird in einer Graphit-Kammer (Abbildung 3.2a) das Selen um die Probe herum platziert und in einen Röhrenofen geschoben (Abbildung 3.2b). Während des Prozesses variiert der Druck des Selenisierungsofens zwischen 700 mbar und 800 mbar. Die Reaktion wird unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Bei hoher Temperatur (220°C) des Selens verdampft dieses und reagiert mit den metallischen Vorläuferschichten.



Abbildung 3.2: a) Fotografie der Graphit-Kammer mit Proben und Mo. b) Fotographie des für den Selenisierungsprozess genutzten Röhrenofens.

Für die Synthese der Vorläuferschichten zu CIGSe ist ein Aufheizen der Probe notwendig. Das verwendete Temperaturprofil besteht aus einer Vorlegierungstemperatur (220-250°C für 10 min) und einer Hochtemperatur (550°C für 6 min). Schematisch ist dieser Temperaturverlauf in Abbildung 3.3 gezeigt.


Abbildung 3.3: Schematischer Temperaturverlauf während der Selenisierung.

Dieses Verfahren wird in dieser Arbeit als Standardherstellung für die Fertigstellung von Vorläufern genutzt, so dass jetzt im nächsten Schritt lokale Absorber mit Nukleation und laserinduzierten Vorwärtstransfer hergestellt werden können.

## 4. Herstellung von CISe-Mikroabsorbern durch Nukleation

In diesem Kapitel wird die Entwicklung und Herstellung der Mikroabsorber durch Nukleation von Indium-Inseln und die Optimierung des Absorber-Wachstums beschrieben. Hierzu wird in verschiedenen experimentellen Serien der Anteil von Kupfer auf den Indium-Inseln variiert. Um die Qualität der Mikroabsorber zu beurteilen, werden die Morphologie, Komposition und opto-elektrischen Eigenschaften untersucht und mit flächigen Referenzzellen verglichen.

#### 4.1 Nukleation der Indium-Inseln

Die lokalen Indium-Vorläufer wurden am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung hergestellt. Hierzu wurde eine Züchtungsmethode der Vorläufer einschließlich dazugehöriger Anlagen entwickelt. Daher wird die Herstellung der Indium-Inseln hier nur kurz beschrieben. Genaueres ist in der Literatur von *Ringleb et al.* nachzulesen [54, 55].

#### 4.1.1 Variation der Herstellungsparameter

Für das Wachstum von Indium-Inseln als Vorläufer für Mikroabsorber ist es essentiell, dass möglichst flache, morphologisch homogene Inseln von bis zu 2 μm Höhe und einem Durchmesser von mehreren 10 μm hergestellt werden. Dazu sind in der Arbeit von *Ringleb et al.* [54, 55] die Aufdampfrate des Indiums und die Temperatur des Substrates variiert worden. Für die Herstellung der Indium-Inseln wird eine modifizierte Vakuumanlage des Typs Edwards Auto 306 verwendet. Das verwendete Substrat ist Float-Glas der Firma Weidner Glas (Art.Nr.: 449004). Zunächst erfolgt das Aufbringen von 400 nm Molybdän mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers auf das Glas. Vor der Molybdän-Abscheidung wurde das Substrat auf 410°C-510°C hochgeheizt. Das Aufdampfen von 100 nm Indium findet nach Erreichen der Maximaltemperatur statt. Genaueres ist bei *Ringleb et al.* [55] nachzulesen.

#### 4.1.2 Regelmäßige Anordnung der Indium-Inseln

Des Weiteren ist es für die Herstellung eines vollständigen photovoltaischen Moduls notwendig, dass die einzelnen Mikroabsorber in einem definierten Abstand voneinander angeordnet sind. Eine Möglichkeit hierfür stellt die Strukturierung des Substrates mit einem Femtosekunden Laser dar (Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.1:** a) Laser-aufgerautes Substrat. b) Laser-Aufrauung nach der Indium-Abscheidung. c) Mikroskopie-Aufnahme von strukturiertem Substrat im Vergleich zu unstrukturiertem Substrat. Abbildung modifiziert aus [55].

An der Bundesanstalt für Materialprüfung und –forschung wird mit Hilfe eines gepulsten Ti:Saphir fs-Lasers des Typs Femtopower Compact Pro der Firma Femtolasers GmbH, die Substratoberflächen in regelmäßigen Abständen angeraut (Abbildung 4.1a). Die zentrale Wellenlänge beträgt 790 nm, die Pulslänge 30 fs und die maximale Wiederholrate 1 kHz. Wird auf die so präparierte Molybdän-Schicht Indium aufgedampft, lagert sich das Indium vorzugsweise in den angerauten Flächen ab (Abbildung 4.1b). Diese geordnet abgeschiedenen Indium-Inseln können gut zur Herstellung von Mikroabsorbern verwendet werden. Die angerauten Flächen der Probe dienen also als Nukleationskeime für die aufgedampften Indium-Atome. In Abbildung 4.1c) ist ein Ausschnitt außerhalb und innerhalb des Arrays zu sehen. Es zeigt sich, dass sich bei geeigneter Wahl der Abscheidungsparameter nur Indium in den laser-strukturierten Bereichen ablagert. Außerhalb der Struktur sind die Indium-Inseln zufallsangeordnet [55].

## 4.2 Variation der Kupfer-Menge

Die schon beschriebenen Indium-Inseln müssen durch Zugabe von Kupfer zu Vorläufern für die Absorber weiter prozessiert werden. Zu diesem Zweck wird eine Schicht Kupfer auf die Indium-Inseln mittels PVD aufgedampft. Die Variation der Kupfer-Schichtdicke und die Optimierung der Mikroabsorber ist bereits in Heidmann et al. beschrieben worden [60].

Das stöchiometrische Cu-In-Verhältnis beträgt im idealen CuInSe<sub>2</sub>-Kristall 1:1. Da das Verhältnis von Kupfer und Indium in den metallischen Vorläufern die Stöchiometrie im resultierenden Absorber bestimmt, muss es im Falle des hier verwendeten Ansatzes aufgrund der speziellen Geometrie der Vorläufer zunächst optimiert werden. Auf die hier verwendeten Indium-Inseln, die meist durch das Abscheiden von nominell 100 nm In gewachsen wurden, sind in einer Reihe von Experimenten Kupfer-Schichtdicken von 40 nm bis 1000 nm aufgedampft und anschließend selenisiert worden. Das Aufbringen der Kupfer-Schicht erfolgt mit der Anlage Creamet 450 durch Elektronenstrahlverdampfung. Hierfür wurden Kupfer-Kugeln (Alfa Aesar) einer hohen Reinheit (99.999%) mit einer Rate von 5 Å /s verdampft. Die molaren Cu:In-Verhältnisse konnten nicht wie bei den flächigen Absorbern über die aufgedampften Schichtdicken berechnet werden. Unter der Annahme der Verwendung von flächigen Absorbern wird bei einer Schichtdicke von 100 nm Indium und 40 nm Kupfer ein Verhältnis von ~0,9 erreicht. Für die Selenisierung wird der beschriebene Prozess aus Kapitel 3.1.2 verwendet.

Bei der Mikroabsorber-Herstellung entsteht in dem Bereich der Indium-Inseln eine CuInSe<sub>2</sub>-Mikroinsel. Zwischen diesen kommt es zur Bildung von Kupferseleniden. Die Kupferselenide Schichtdicke steigt mit der aufgedampften Kupfer-Schichtdicke. Diese Kupferselenide würden sich negativ auf die Effizienz der Mikrosolarzellen auswirken, da sie die einzelnen Mikroabsorber miteinander kurzschließen würden. Daher werden die Kupferselenide für die weitere Prozessierung zur Solarzelle mit Hilfe von 10%-iger KCN-Lösung 3 min lang von der Probe geätzt. Nach diesem Schritt ist der Absorber freigelegt. Es bleiben nur noch CuInSe<sub>2</sub>-Inseln und, bei einem Mangel von Kupfer im Vorläufer, Indium-Selen-Verbindungen auf der Probe zurück. In Abbildung 4.2 sind die einzelnen Herstellungsschritte schematisch aufgeführt und durch REM-Bilder realer Proben ergänzt. Es ist deutlich zu sehen, dass sich die Topographie der Insel nicht wesentlich vor und nach dem Aufbringen von Kupfer unterscheidet (Abbildung 4.2a und 4.2b). Direkt nach der Selenisierung (Abbildung 4.2c) ist der Absorber in einer Schicht aus Kupferselenid eingebettet. Nach dem KCN-Ätzen (Abbildung 4.2d) ist der Absorber freigelegt.

30



Abbildung 4.2: Schematische Abbildung (oben) und REM-Bilder (unten) der einzelnen Herstellungsschritte des CISe-Absorbers. a) Indium-Inseln auf Molybdän. b) Vervollständigung der Insel mit einer Kupfer-Schicht. c) Nach der Selenisierung entstehen Absorber-Inseln aus CISe und Kupferselenide. d) Die Kupferselenide wurden mit Hilfe von KCN entfernt (nach [60]).

Die so hergestellten Absorber werden im Folgenden in Abhängigkeit der Kupferschichtdicke bezüglich ihrer Topographie, Komposition und ihrer photoelektrischen Aktivität charakterisiert und die Ergebnisse miteinander verglichen.

#### 4.2.1 Morphologische Untersuchungen

In zwei verschiedenen Experimentserien, bei denen zum einen die Kupfer-Schichtdicke und zum anderen die Größe der Indium-Inseln variiert wurden, wurde die Topographie der resultierenden Mikroabsorber zunächst mit dem REM untersucht. Abbildung 4.3a-d zeigt Absorber, die aus zwei unterschiedlichen Indium-Inselgrößen (a+b: 60 µm Durchmesser und 4 µm Höhe, c+d: 40 µm Durchmesser und 2 µm Höhe) hergestellt wurden. Beide Indium-Insel-Konfigurationen sind sowohl mit 150 nm Kupfer (a+c) als auch mit 500 nm Kupfer (b+d), beschichtet worden. Für große Indium-Inseln (60 µm Durchmesser) und eine Kupfer-Schichtdicke von 150 nm entsteht während des Selenisierungsprozesses ein breiter Rand um die ursprüngliche Vorläuferinsel. Die molaren Cu:In-Verhältnisse von Abbildung 4.3a-d entsprechen hierbei 0,17, 0,56, 0,33 und 1,11 (Rechnung befindet sich in Anhang A). Mit einer Größe von < 1 µm sind die entstandenen CISe-Kristalle sehr klein. Auch beim Bedampfen der großen Indium-Inseln mit 500 nm Kupfer (~2 µm). Nutzt man jedoch kleinere Indium-Inseln (40 µm Durchmesser) als Vorläufer, so zeigt sich, dass die Inseln nur bei einer Beschichtung mit 150 nm Kupfer auslaufen. Bei einer Beschichtung mit 500 nm Kupfer

entsteht in diesem Fall kein Rand um den ursprünglichen Insel. Die Größe der CISe-Kristalle beträgt in beiden Fällen ungefähr 2 μm.

Betrachtet man die Topographien in Abhängigkeit der Cu:In-Verhältnisse, so fällt auf, dass die Rand-Bildung bei großen Indium-Inseln für die gesamte Serie (0,06-1,2 Cu:In-Verhältnis) zu beobachten ist. Der Fehlerbalken repräsentiert die Standabweichung aus 20 verschiedenen Absorbern. Alle Inseln lassen sich also in einen inneren Kern ( $A_{central}$ ) und einen äußeren Rand ( $A_{rim}$ ) aufteilen. Zur Ermittlung einer geeigneten Kupfer-Schichtdicke wird das Verhältnis zwischen Randfläche ( $A_{rim}$ ) und Gesamtfläche ( $A_{total}$ ) in Abhängigkeit der Kupfer-Schichtdicke betrachtet (Abbildung 4.3e). Es zeigt sich, dass bei großen Indium-Inseln (60 µm) und kleinem Cu:In-Verhältnis (0,06 Cu:In-Verhältnis) zunächst ein breiter Rand entsteht ( $A_{rim}/A_{total} = 0,81 + /-0,05$ ). Der Rand nimmt bis zu einem Cu:In-Verhältnis von 0,87 ab ( $A_{rim}/A_{total} = 0,38 + /-0,02$ ). Danach bleibt das Verhältnis von Randfläche zu Gesamtfläche gleich. Für kleine Indium-Inseln (40 µm) entsteht generell ein kleinerer Rand als bei den Großen. Die kleinen Inseln erreichen bei 500 nm Kupfer, was einem Cu:In-Verhältnis von 0,88 entspricht, ein Verhältnis  $A_{rim}/A_{total} = 0,02 + /-0,05$ .



**Abbildung 4.3:** a)-d) Absorber, hergestellt aus Indium-Inseln mit 60  $\mu$ m Durchmesser (oben) und 40  $\mu$ m Durchmesser (unten), beschichtet mit 150 nm (links) und 500 nm (rechts) Kupfer. Die Längen sind nicht gleich. e) Verhältnis der Randfläche ( $A_{rim}$ ) zu der Gesamtfläche ( $A_{total}$ ) des Absorbers in Abhängigkeit der Kupfer-Schichtdicke (nach [60]).

Das Phänomen des "Auslaufens" lässt sich unter der Annahme von thermodynamisch dominierten Prozessen gut mit dem Cu-In-Phasendiagramm [61, 62] erklären. Hierzu wird zunächst das Kupfer zu Indium (Cu:In)-Verhältnis für die verschiedenen Kupfer-Schichtdicken wie beschrieben berechnet.



Abbildung 4.4: Ausschnitt aus einem Cu-In-Phasendiagramm (nach [61]).

Beim Betrachten des Cu-In-Phasendiagramms (Abbildung 4.4) fällt auf, dass bei ca. 200°C eine Phase existiert, in der festes Cu in flüssigem In gelöst ist (rot markiert) [62]. Dieses Gemisch ist mit Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub> im Gleichgewicht. Für unseren Prozess entsprechen 200°C der Temperatur in der Vorlegierungsphase, bei der der Dampfdruck des Selens noch vernachlässigbar ist. Vermutlich lösen sich hier besonders dünne Kupfer-Schichten schnell in dem flüssigen Indium (dies ist gleichbedeutend mit Kupfer-Armut oder einem Cu:In-Verhältnis, das sehr viel kleiner als 1 ist). Wahrscheinlich ist, dass das flüssige Gemisch, nachdem das überdeckende Kupfer gelöst ist, unter die umgebende Kupfer-Schicht kriecht. Da Indium auf dem Molybdän-Substrat durch das Aufbringen bei hoher Temperatur eine wenige nanometer-dicke Benetzungsschicht bildet [63], ist es wahrscheinlich, dass das flüssige Gemisch entlang dieser Schicht kriecht. Dadurch erhöht sich der Kupfer-Anteil im Cu-In-Gemisch weiter und das Gleichgewicht in der Phase wird mehr und mehr zu dem festen Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub> verschoben. Die Folge ist, dass die Inseln nicht weiter auslaufen. Für größere Kupfer-Schichtdicken muss das flüssige Indium-Kupfer-Gemisch weniger weit auslaufen, um ein stöchiometrisches Verhältnis zu erreichen. Dies erklärt das abnehmende Arim/Atotal-Verhältnis für größer werdendes Cu:In-Verhältnis.

Bei den großen Indium-Inseln gilt das eben beschriebene Verhalten nur für Schichtdicken  $\leq$  500 nm. Für größere Schichtdicken bleibt das  $A_{rim}/A_{total}$ -Verhältnis gleich. Dies bedeutet einen gleichbleibenden Rand, trotz zunehmender Kupferschichtdicke. Bei den kleinen Indium-Inseln ist das nicht der Fall. Hier verschwindet der Rand ab einer Schichtdicke von 400 nm Cu vollständig, d.h. das Kriechen der flüssigen In-Cu-Phase wird komplett unterdrückt oder durch die auf die Vorlegierungsphase folgende Selenisierungsphase aufgehalten.

Eine Ursache hierfür könnte in einer unterschiedlichen Temperaturverteilung innerhalb der 40 µm und 60 µm Inseln liegen. Eine mögliche Erklärung ist, dass der Temperaturgradient zwischen der Molybdän-Indium-Grenzfläche und der Inseloberfläche für große Inseln stärker ausgeprägt ist. Der Temperaturgradient entsteht durch das Aufliegen der Proben auf der geheizten Graphithalterung. Vermutlich ist die Temperatur am Substrat, welches auf dem gut wärmeleitenden Graphit aufliegt, höher als in der Stickstoff-Atmosphäre, die im Vergleich zum Umgebungsdruck einen leichten Unterdruck aufweist. Dies würde bedeuten, dass sich die Probe von der Glasseite zuerst aufheizt. Die Phase aus flüssigem Indium und gelöstem Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub> bildet sich so zuerst an der Cu-In-Grenzfläche unten am Substrat, das heißt am äußeren Rand der Insel. Dies führt dazu, dass das Indium-Kupfer-Gemisch über die Probe kriecht, bevor sich festes Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub> bildet, das selenisert wird. Bei den 40 µm Inseln legieren das Indium und das Kupfer vermutlich gleichmäßiger. Der Auslaufprozess wird zudem durch die Reaktion mit Selen gestoppt. Bei kleinen Inseln liegt auf Grund des kleineren Volumens die Vermutung nahe, dass das gesamte Volumen der Inseln schneller selenisiert wird als das Volumen der großen Inseln. Dies begünstigt die kompaktere Morphologie der kleinen Inseln noch zusätzlich. Abschließend lässt sich aus der morphologischen Untersuchung der Schluss ziehen, dass kleinere Indium-Inseln zu kompakteren Mikroabsorbern führen.

#### 4.2.2 Untersuchung der Komposition



**Abbildung 4.5:** XRD-Messungen von verschiedenen CISe-Mikroabsorbern zur Phasen-Identifikation. a) Spektrum 20 von 25° bis 60° und b) 20 von 25° bis 35° normiert auf den Molybdän-Reflex (nach [60]).

Zusätzlich kann mit Hilfe der XRD-Spektren eine Aussage darüber getroffen werden, welche Verbindungen auf der Probe vorliegen. Die XRD-Spektren in Abbildung 4.5a zeigen deutlich drei CISe-Reflexe - bei 26,6° ((112) Reflex), 44,2° ((220) Reflex) und 52,4° ((312) Reflex) - sowie einen ausgeprägten Molybdän-Reflex ((110) Reflex) bei 40,5°. Erkennbar sind bei 41,9° und 56° zwei Reflexe, die dem MoSe<sub>2</sub> zuzuordnen sind ((100) und (110) Reflex). Der MoSe<sub>2</sub>-Reflex bei 56° ist für dünne Kupfer-Schichtdicken ausgeprägter als für dicke (siehe Vergrößerung in Abbildung 4.5a). Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei kleineren Kupfer-Schichtdicken größere Anteile des Molybdän-Substrates selenisiert werden. Die Lage der CISe Reflexe weist auf eine nahezu stöchiometrische Phase hin [64]. Neben den genannten Reflexen werden auch Indiumselenid (In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)-Reflexe bei 28° ((006) Reflex), 31,1° ((201) Reflex) und 32,5° ((202) Reflex) detektiert. Dies deckt sich mit der Annahme aus den vorhergehenden Untersuchungen, dass der lokale Kupfer-Indium-Vorläufer für Kupferarmut und große Indium-Inseln nicht vollständig legiert.

Zur besseren Vergleichbarkeit ist in Abbildung 4.5b nur der 2Ø-Bereich von 25° bis 35° gezeigt und die Diffraktogramme sind auf die Intensität des Molybdän (110)-Reflexes normiert. Zusätzlich ist auch das Diffraktogramm eines flächigen CuInSe<sub>2</sub>-Absorbers gezeigt.

Dieser Absorber wurde, bis auf die Tatsache, dass die metallischen Vorläufer bei Raumtemperatur abgeschieden wurden, mit denselben Parametern hergestellt wie die Mikroabsorber und hatte vor der Selenisierung ein Cu:In-Molverhältnis von 1:1. Das Diffraktogramm weist keine Indiumselenid-Nebenphasen auf; gleiches gilt für die mit 500 nm Kupfer hergestellten kleinen Indium-Inseln. Die Indiumselenid-Reflexe sind nur in den Spektren der großen Indium-Insel und in dem der kleinen Indium-Insel bei einer Kupfer-Schichtdicke von 150 nm zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass bei Kupferarmut (Cu-In Verhältnis < 1, siehe Tabelle A1) neben CISe auch Indiumselenid entsteht. Die hergestellten CISe-Absorber besitzen alle eine (112) Vorzugsorientierung, was daran zu erkennen ist, dass dies der stärkste Reflex des XRD-Diffraktogrammes ist. Viele Chalkopyrit-Solarzellen zeigen diese (112) Textur, da diese auf Molybdän am stabilsten ist [65].

Um nun noch genauere Informationen über die Topographie und Komposition der großen und kleinen Inseln zu bekommen, wurden Absorber, die mit 500 nm Kupfer-Schichtdicke hergestellt wurden, detaillierter untersucht. Beide Proben wurden mit Hilfe eines Profilometers (DekTak der Firma Veeco) und des REM/EDXs untersucht. Das Profilometer gibt Informationen über das Höhenprofil der Mikroabsorber. Mit dem REM wurden sowohl elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht als auch Oberflächen- und Querschnitts-EDX-Messungen durchgeführt. Bei dieser Untersuchung soll vor allem geklärt werden woher das In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Signal aus den XRD-Messungen stammt.



**Abbildung 4.6:** CISe-Mikroabsorber, hergestellt aus einer großen Indium-Insel (60 μm Duchmesser) und einer Kupfer-Schichtdicke von 500 nm. a) Profilometer-Messung. b) REM-Aufnahme. c) EDX Maps der Verteilung von Kupfer und Indium. d) REM-Querschnittsmessung mit vertikalem EDX-Linien-Scan [60].

Für die großen Absorber-Inseln ergibt die Profilometrie Messung (Abbildung 4.6a) eine Höhen-Variation zwischen dem Rand der Insel (1,8  $\mu$ m) und seiner Mitte (7,5  $\mu$ m). Der Gesamtdurchmesser nach der Selenisierung beträgt 75  $\mu$ m. Der Gesamtdurchmesser teilt sich auf in den inneren Durchmesser, der 60  $\mu$ m beträgt und den Rand, der durch das Auslaufen entsteht. Die Höhe des Cu-In-Vorläufers verdoppelt sich in etwa durch das Selenisieren und die Bildung von CISe (Indium Vorläuferhöhe von 3,2  $\mu$ m). Sowohl auf den REM-Bildern (Abbildung 4.6b und 4.6d), als auch auf dem profilometrischen Höhenprofil (Abbildung 4.6a) ist ein Loch in der Mitte des Absorbers zu sehen. Dennoch zeigt die EDX-Messung an der Oberfläche eine homogene Verteilung von Indium und Kupfer (Abbildung 4.6c) über die gesamte Inselfläche. In der Querschnitts-EDX-Aufnahme sieht man jedoch, dass der atomare prozentuale Anteil von Kupfer zum Molybdän hin sinkt und der des Indiums steigt. Diese Beobachtung legt in Kombination mit den Ergebnissen der XRD-Spektren die Vermutung nahe, dass das Indiumselenid in der Mitte der Insel an der Molybdän-Grenzfläche entsteht. Dieser Bereich der Indium-Insel kann offensichtlich während Vorlegierungsphase – trotz des Auslaufens - nicht mit dem umhüllenden Kupfer legieren, so dass während der Selenisierung Indiumselenid entsteht.



**Abbildung 4.7:** CISe-Mikroabsorber hergestellt aus einer kleinen Indium-Insel (40  $\mu$ m Duchmesser) und einer Kupferschichtdicke von 500 nm. a) Profilometer-Messung. b) REM Bild. c) EDX Bilder der Verteilung von Kupfer und Indium. d) REM-Querschnittsmessung mit vertikalem EDX Linien-Scan [60].

Für die kleinen Indium-Inseln werden nach dem Selenisieren kompaktere Mikroabsorber beobachtet als für die großen Indium-Inseln. Die Profilometer-Messung zeigt auch hier einen Anstieg in der Höhe vom Rand zur Mitte hin (1,7 μm-6,8 μm), wie auch schon bei den großen Indium-Inseln (Abbildung 4.7a). Der Durchmesser der Insel beträgt sowohl vor als auch nach dem Selenisieren 40 μm. Die Abwesenheit eines zusätzlichen Randes (Abbildung 4.7b) lässt die Schlussfolgerung zu, dass die kleinen Inseln insgesamt eher in die Höhe gewachsen sind anstatt auszulaufen. Die Höhe verdreifacht sich bei der Selenisierung von 2,2 µm auf 6,8 µm in der Mitte des Absorbers. Außerdem ist bei den kleinen Inseln kein Loch in der Mitte des Absorbers zu entdecken. Die EDX Messung von oben zeigt auch bei den kleinen Inseln eine homogene Verteilung von Indium und Kupfer (Abbildung 4.7c). Die EDX-Messung des Querschnitts zeigt aber im Gegensatz zu dem Ergebnis bei großen Inseln eine homogenere Verteilung von Indium und Kupfer durch das Tiefenprofil (Abbildung 4.7d). Es fällt auf, dass der Verlauf von Kupfer und Indium in den kleinen Inseln sogar leicht invers zu dem Verlauf in den großen Inseln ist. Der atomare prozentuale Anteil von Kupfer ist an der Absorber-Oberfläche etwas geringer als der atomare prozentuale Anteil von Indium. Zum Rückkontakt nähern sich beide prozentualen Anteile an. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass sich die Indium-Insel mit dem ursprünglich überdeckenden Kupfer vollständig durchmischt. Entstandene Kupferselenide sind aufgrund der KCN-Behandlung nicht zu detektieren.

Sowohl die Untersuchung der Topographie der Inseln als auch die Komposition ergibt, dass mit einer Schichtdicke von mindestens 500 nm Kupfer auf kleinen Indium-Inseln (40  $\mu$ m Durchmesser, 2  $\mu$ m Höhe) Mikroabsorber mit vergleichbarer Komposition wie planare Referenzabsorber hergestellt werden können. Diese Mikroabsorber-Größe hat außerdem den Vorteil, dass leicht ein Konzentrationsfaktor von 100 Sonnen bei einem Abstand von 300  $\mu$ m bis 500  $\mu$ m erreicht werden kann Um noch bessere Aussagen über die Absorber-Qualität treffen zu können, werden auch opto-elektrische Eigenschaften mit Hilfe von Photolumineszenz untersucht.

#### 4.2.3 Opto-elektrische Untersuchungen

Für die Photolumineszenz (PL) -Messungen wurde ein Messplatz der Abteilung "Struktur und Dynamik von Energiematerialien" am Helmholtz-Zentrum Berlin von Dr. Thomas Unold genutzt. Für die Untersuchung der Proben bei Raumtemperatur regt ein Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 660 nm und einer Pulsrate von 2,5 MHz die Probe an. Ein Monochromator mit einem 0,5 m Czerny-Turner Gitter mit einer spektralen Auflösung von ~ 0,52 nm, ausgestattet mit einem Flüssig-Stickstoff gekühlten InGaAs Dioden Array, misst das Photolumineszenz-Signal. Mit dieser Mikro-PL-Messung findet die Untersuchung der Homogenität von den opto-elektrische Eigenschaften des Absorbers statt. Hierbei wurde mit einer Schrittweite von 2 µm der Laserspot (Durchmesser etwa 1,5 µm) über eine Fläche von 80x80 µm<sup>2</sup> geführt und an jedem Punkt ein Spektrum aufgenommen.

#### Allgemeine Beschreibung der PL-Analyse

Die resultierende Karte der PL-Intensitäten wurde mit einer lichtmikroskopischen Aufnahme desselben Mikroabsorbers verglichen (Abbildung 4.8a und 4.8b) und ein Gesamtspektrum der Insel durch Mittelung über alle aufgenommenen Einzelspektren im Gebiet des Mikroabsorbers berechnet (Abbildung 4.8c). Hierdurch kann die durchschnittliche optische Bandlücke ermittelt werden.



Abbildung 4.8: Beispiel für die Auswertung der durchschnittlichen optischen Bandlücke aus einer PL-Messung. a) Lichtmikroskopische Aufnahme einer Mikroabsorber-Insel. b) PL-Karte einer Mikroabsorber-Insel. In der Aufnahme ist für jeden Bildpunkt die Peak-Intensität dargestellt. c) Gemitteltes PL-Spektrum über alle Bildpunktspektren aus dem Gebiet der Mikrobsorber-Insel.

Außerdem kann durch Anpassung des Kurvenverlaufes die Hoch- und die Niederenergie-Seite analysiert werden. Die Anpassung des Kurvenverlaufs der Hochenergie-Seite (Abbildung 4.9, roter Fit) mit der Formel 2.7 zeigt, ob für die Ladungsträger eine Boltzmann-Verteilung angenommen werden kann und somit die Theorie eines Band-Band-Überganges bei dieser Messung erfüllt ist (nähere Erläuterung in Kapitel 2.2.1). Formel 2.7 nimmt jedoch den Kurvenverlauf ohne Bandausläufer an. Daher fällt sie bei der Bandlückenenergie ab. Mit der Anpassung der Niederenergie-Seite (Abbildung 4.9, grüner Fit) mit der Formel 2.8 des Spektrums werden alle Photonen mit Energien kleiner der optischen Bandlücke betrachtet. Die Urbach-Energie  $E_U$  ist ein Maß für die Energieweite der Bandkante (nähere Erläuterung in Kapitel 2.2.1).



Abbildung 4.9: Beispiel für die Anpassung der Hochenergie-Seite (roter Fit) und Niederenergie-Seite (grüner Fit) eines PL-Spektrums.

Da der Laser auf eine Höhe fokussiert werden musste, ist die Lumineszenz-Ausbeute auf der Höhe des Fokus besonders hoch, außerhalb des Fokus jedoch unabhängig von dem vorhandenen Material niedriger. Ist die Probenhöhe im abgerasterten Bereich nicht konstant, so detektiert man bei lateral gleichen Materialeigenschaften eine unterschiedliche Lumineszenz-Intensität. Daher kann im Falle der hier untersuchten Inseln die Intensität nicht als Maß für weitere Analysen herangezogen werden. Es bietet sich an, die Peak-Position und die Halbwertsbreite (engl.: *full-width-half-maximum*, FWHM) des Peaks zu betrachten (Abbildung 4.10a und 4.10b), da diese vom Fokus unabhängig sind.

Um eine realistische Auswertung machen zu können, wurden alle Messungen, die ein kleineres Intensitätsintegral als 100 counts haben, nicht betrachtet und als Untergrund gewertet (grau). Abbildung 4.10a zeigt die Verteilung der Peak-Position, die für die Auswertung herangezogen werden, sowie die statistische Verteilung der Peak-Positionen als Histogramm. In Abbildung 4.10b ist die Halbwertsbreite als Karte und als Histogramm zu sehen. Beide Größen sowie das gemittelte PL-Spektrum werden für den Vergleich verschiedener Proben im weiteren Verlauf herangezogen.

42



**Abbildung 4.10:** Beispiel für die Auswertung von Peak-Position und Halbwertsbreite einer PL-Messung. a) Oben: PL-Karte einer Mikroabsorber-Insel. Es wurde die Peak-Position geplottet. Unten: Histogramm der Peak-Positionen. b) Oben: PL-Karte einer Mikroabsorber-Insel. In der Aufnahme wurden die Halbwertsbreiten der Peaks geplottet. Unten: Histogramm der Halbwertsbreiten.

#### Vergleich der PL-Aufnahmen

Um die Qualität der Mikroabsorber besser beurteilen zu können, werden die PL-Aufnahmen einer großen Indium-Insel, einer kleinen Indium-Insel und eines planaren Absorbers miteinander verglichen. Alle Messungen wurden, wie oben beschrieben, durchgeführt. Karten der Peak-Positionen des PL-Spektrums der drei Proben sind in selber Reihenfolge in Abbildung 4.11a), 4.11d) und 4.11g) zu sehen. Die grüne Farbe repräsentiert eine PL-Peak-Energie von 1.01 eV und violett eine Energie von 1.04 eV. Der rot eingefärbte Bereich symbolisiert den Molybdän-Untergrund, der nicht in der Auswertung berücksichtigt wird. Die Analyse der Peak-Positionen ist für die jeweiligen Proben in Abbildung 4.11b), 4.11e) und 4.11h) zu sehen. Für alle Proben ist eine mittlere optische Bandlücke von 1,03 eV aus dem jeweiligen Histogramm zu ermitteln. In den Histogrammen ist die aufgetretene Anzahl von Bandlücken Positionen gegen die jeweilige maximale PL-Energie aufgetragen. Hier zeigt sich, dass das Histogramm der großen Insel (Abbildung 4.11b) eine sehr schmale Verteilung der Peak-Positionen aufweist, während in dem Histogramm der kleinen Insel (Abbildung 4.11e) eine breitere Verteilung zu erkennen ist. Die Verteilungen der PL-Peak-Positionen beeinflussen auch die Halbwertsbreite des gemittelten Spektrums. Ein Vergleich der gemittelten Halbwertsbreiten aller aufgenommenen Spektren zeigt, dass die große Indium-Insel eine Halbwertsbreite von 60 meV hat, während die kleinen Indium-Inseln und die planaren Absorber eine Halbwertsbreite von 80 meV haben. Generell ist hier eine geringere Halbwertsbreite mit einer homogeneren Verteilung der Peak-Positionen gleichzusetzen.

Aus den gemittelten Spektren (Abbildung 4.11c, 4.11f und 4.11i) wird die Hochenergieseite des PL-Spektrums mit dem genannten Modell (Formel 2.7), untersucht. Aus der Analyse der Hochenergie-PL-Seite ergibt sich eine Temperatur, die in dem Bereich von 300 K-320 K ist. Dies entspricht der Umgebungstemperatur während der PL-Messung und bestätigt das angenommene Modell.

Zusätzlich zu der Analyse der Hochenergie-PL-Seite wurde auch die Niederenergie-Seite (Formel 2.8) des PL Spektrums untersucht. Alle untersuchten Proben zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den PL-Daten (rote Kurve) und dem exponentiellen Fit (grüne Kurve).  $E_U$  beträgt für alle Proben 20 meV. Die dazugehörigen Histogramme (Inset in Abbildung 4.11c, 4.11f und 4.11j) der charakteristischen Energie zeigen, dass  $E_U$  sehr homogen über die gesamte Probe verteilt ist. Aus der Literatur sind Werte von 20 meV-60 meV für CISe-Proben bekannt [29, 27].



Abbildung 4.11: PL-Karten a) einer großen Indium-Insel, d) einer kleinen Indium-Insel und g) eines flächigen Absorbers. Histogramm der PL- Peak-Positionen b) einer großen Indium-Insel, e) einer kleinen Indium-Insel und h) eines flächigen Absorbers. Gemittelte PL-Spektren über die Messpunkte mit einem Histogramm der charakteristischen Energien für c) eine große Indium-Insel, f) eine kleine Indium-Insel und j) einen flächigen Absorber [60].

## 4.3 Schlussfolgerung

Durch die Optimierung der In-Cu-Vorläufer für die CISe Absorber konnten Mikroabsorber hergestellt werden, die Eigenschaften aufweisen, welche auch bei flächigen Absorbern zu finden sind. XRD-Spektren zeigen die Übereinstimmung der Komposition zwischen flächigen Absorbern und Mikroabsorbern mit einem Durchmesser von 40 µm. Bei beiden Absorbern war das ursprüngliche Cu:In-Verhältnis in der Vorläuferschicht gleich 1. Die optimierten CISe-Mikroabsorber zeigen auch eine laterale und transversale Homogenität der Cu:In-Verteilung im Absorber. Außerdem weisen sowohl der Mikroabsorber als auch der flächige Absorber dieselbe optische Bandlücke von 1,03 meV bei der PL-Messung und eine Halbwertsbreite von 80 meV auf. Für eine bessere Effizienz der Chalkopyrit-Solarzellen ist jedoch der Einbau von Gallium in den Absorber erforderlich (näheres in Kapitel 2.2), die entsprechende Herstellung wird im folgenden Kapitel beschrieben.

## 5. Wachstum von CIGSe-Mikroabsorbern durch Nukleation

Nach dem Wachstum von CISe-Mikroabsorbern durch die Nukleation von Indium-Inseln werden jetzt CIGSe-Proben untersucht, die wiederum am IKZ entwickelt und hergestellt wurden. Die Nukleation der Vorläufer-Inseln, die Vervollständigung der metallischen Vorläufer und die Selenisierung der Proben haben am IKZ stattgefunden. Die kompositionelle Untersuchung dieser Proben (XRD, REM/EDX) wurde von mir durchgeführt, PL-Messungen fanden in Koorperation mit Thomas Unold statt.

### 5.1 Herstellung der Proben am IKZ

Zur Herstellung von lokalen Absorbern soll zusätzlich zu dem Indium auch Gallium lokal abgeschieden werden. Aufgrund der unterschiedlichen Schmelz- und Siedepunkte von Indium und Gallium wurde am IKZ ein zweistufiger Prozess zur Herstellung von In-Ga Inseln entwickelt. Hierzu bleibt die Herstellung der Indium-Inseln wie zuvor beschrieben (Kapitel 4.1). Eine Schwierigkeit dieser lokalen Gallium-Abscheidung ist, dass Gallium metallische Schichten wie Molybdän gut benetzt. Es treten immer kleine Gallium-Tröpfchen (Zwischeninseln) zwischen den Indium-Gallium-Inseln auf. Außerdem ergibt sich eine weitere Schwierigkeit dadurch, dass Gallium bei hohen Temperaturen auch Metalle lösen kann [63].

Bei der Abscheidung von Gallium bildet sich ein Gallium-reicher Ring um die Indium-Insel, dessen Ursache noch nicht vollständig geklärt ist. Eine mögliche Erklärung hierzu ist in der Literatur von K. Eylers et al. beschrieben [66].

Für die Selenisierung wurde am IKZ eine UHV-Kammer mit einer externen Selenquelle aufgebaut und für die hier beschriebenen Versuche verwendet. Die verwendeten Parameter sind in dem Paper von K. Eylers dargestellt [66].

#### 5.2 Kompositionelle Untersuchungen

In einer experimentellen Serie wurde untersucht, wie gut sich Indium und Gallium in Abhängigkeit der Selenisierungstemperaturen durchmischen. Diese Untersuchung wurde auch bei den CISe-Absorbern durchgeführt. Hier zeigt sich, dass bei einer Erhöhung der Temperatur über 560°C sich lediglich das Molybdän vom Glassubstrat löst und eine Temperatur unter 500°C eine unvollständige Selenisierung zur Folge hat. Die Selenisierungstemperatur wurde von 500°C-560°C variiert.

46



Abbildung 5.1: XRD-Messungen von CIGSe-Absorbern nach der KCN-Behandlung, selenisiert bei verschiedenen Temperaturen. I) 500°C, II) 520°C, III) 540°C und IV) 560°C.

Bei der Analyse der XRD-Spektren ist vor allem der Bereich um den (112) Chalkopyrit-Peak von Interesse. Daher wird die Region  $2\Theta = 25^{\circ}$  bis  $2\Theta = 35^{\circ}$  betrachtet. In Abbildung 5.1 ist das aufgenommene XRD Spektrum der verschiedenen Proben zu sehen. Zusätzlich ist noch die Position des CuInSe<sub>2</sub> und des CuGaSe<sub>2</sub> eingezeichnet. Es ist zu beobachten, dass die Probe (schwarzer Plot), die bei 500°C selenisiert wurde, einen Doppel-Peak aufweist. Dieser Peak lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Probe zum einen CISe ( $2\Theta = 26,7^{\circ}$ ) aufweist und zum anderen CGSe ( $2\Theta = 27,5^{\circ}$ ). Heizt man die Probe auf 520°C (roter Plot), sind sogar drei Peaks, die sich überlagern, zu beobachten. Es ist wieder der CuInSe<sub>2</sub>-Reflex bei  $2\Theta = 26,7^{\circ}$ und der CuGaSe<sub>2</sub>-Reflex bei  $2\Theta = 27,5^{\circ}$  zu sehen. Der dritte Reflex zeigt sich bei  $2\Theta = 27,2^{\circ}$ und deutet auf eine CIGSe-Verbindung hin. Das Heizen auf 540°C (blauer Plot) führt dazu, dass nur noch ein Doppel-Peak, der sich aus zwei CIGSe-Phasen ( $2\Theta = 26,9^{\circ}$  und  $2\Theta = 27,1^{\circ}$ ) zusammensetzt, zu erkennen ist. Bei weiterem Hochheizen auf 560°C (magenta Plot) bildet sich nur noch eine CIGSe-Mischphase. Es zeigt sich also mit Hilfe des XRDs, dass CIGSe-Mikroabsorber hergestellt werden können. Die beste Komposition wurde bei hohen Temperaturen (560°C) erreicht.



Abbildung 5.2: Selenisierung von In-Ga-Vorläufern kleiner Inseln, beschichtet mit 500 nm Kupfer, bei verschiedenen Temperaturen. a) 500°C, b) 520°C, c) 540°C und d) 560°C.

Die kompositionelle Homogenität der Absorber wird zunächst mit REM und EDX nach dem KCN-Ätzschritt untersucht (Abbildung 5.2). Die abgebildeten lokalen Absorber zeigen in den EDX-Messungen, dass Indium und Kupfer deutlich in dem Absorber lokalisiert und homogen verteilt sind. Gallium befindet sich jedoch hauptsächlich an den Rändern der Absorber. Des Weiteren misst das EDX auch ein Kupfer- und ein Gallium-Signal zwischen den Absorbern. Dieses lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich auch Gallium auf der gesamten Probe befindet, da sich während der Selenisierung CGSe gebildet hat. Insbesondere zeigen sich auch Gallium-reiche Zwischeninseln in Abbildung 5.2b-d. Ist dieser CGSe-Absorber flächig, verhindert er, dass die einzelnen Absorber voneinander isoliert werden können, was wichtig für die weitere Herstellung zur Solarzelle ist (Näheres zur Isolierung in Kapitel 7).



Abbildung 5.3: REM- und EDX-Querschnittsmessung eines CIGSe-Absorbers selenisiert bei a) 500°C und b) 560°C.

In Abbildung 5.3 sind REM- und EDX-Querschnittsmessungen zweier CIGSe-Absorber, die bei unterschiedlichen Temperaturen selenisiert wurden, gezeigt. Diese Messung dient, nach der Beurteilung der lateralen Homogenität in Abbildung 5.2, der Analyse des vertikalen Einbaus von Gallium. Bei niedrigen Selenisierungstemperaturen zeigen sich ein geringes Gallium-Signal in der EDX-Querschnittsmessung (von 1 auf 5 Atomprozent) und eine leichte Abnahme von Indium (von 25 auf 20 Atomprozent) zu dem Molybdän-Rückkontakt (Abbildung 5.3a). Dies spricht dafür, dass nur wenig Gallium in den Mikroabsorber eingebaut werden konnte. Bei mit hohen Temperaturen hergestellten Absorbern (Abbildung 5.3b) kann mit den EDX-Aufnahmen nachgewiesen werden, dass der Gallium-Gehalt zum Rückkontakt deutlich zunimmt (von 5 auf 22 Atomprozent) und der Indium-Gehalt abnimmt (von 24 auf 3 Atomprozent). Da die EDX-Querschnittsmessungen an einer Bruchkante stattfinden, kann es aufgrund der Rauigkeit zu Ungenauigkeiten in der quantitativen Analyse kommen. Der vertikale Verlauf der Elemente ist hiervon jedoch nicht beeinflusst.

Für flächige Absorber sind bereits Inhomogenitäten im Tiefenprofil beschrieben worden [67, 68]. Eine Theorie zu der Entstehung des Gallium-Gradienten sind eine hohe Mobilität von Indium und eine geringe Mobilität des Galliums während des Selenisierungsprozesses. Dies führt dazu, dass zunächst oberflächennahes Kupfer mit dem Selen reagiert und Indium an die Probenoberfläche diffundiert. Dort reagieren Indium, Kupfer und Selen zu CISe. Gallium verbleibt zunächst am Molybdän-Rückkontakt. Später diffundiert auch Gallium Richtung Probenoberfläche und gleichzeitig das Selen zum Molybdän-Substrat [67, 68]. Das Resultat ist ein Chalkopyrit-Absorber mit einem Gallium-Gradienten, der zum Rückkontakt zunimmt. Die Bildung des Gallium-Gradienten nimmt bei höherem Selenangebot zu. Beide Theorien würden die gefunden Ergebnisse bei den Mikroabsorbern stützen.

#### 5.3 Opto-elektrische Untersuchnungen

Die opto-elektrische Homogenität wurde, wie zuvor bei den CISe-Absorbern, mit Hilfe von PL-Messungen überprüft. Auch die Analyse erfolgt analog. In Abbildung 5.4a-d sind die PL-Karten von CIGSe-Proben selenisiert bei a) 500°C, b) 520°C, c) 550°C und d) 560°C zu sehen. Die grüne Farbe repräsentiert eine PL-Peak Energie von 1,06 eV und violett eine Energie von 1,3 eV. Der grau eingefärbte Bereich symbolisiert den Molybdän-Untergrund, der nicht in der Auswertung berücksichtigt wird. Die optische Bandlückenenergie von CISe liegt bei ~1,03 eV und die von CGSe bei ~1,7 eV (Vergleich Kapitel 2.2).

Bei niedrigen Temperaturen (500°C-520°C) zeigen die PL-Messungen eine Inhomogenität (1,04-1,15 eV) in der Verteilung der PL-Maxima (Abbildung 5.4a und 5.4b). Hohe PL-Maxima sind am Rand der Absorber-Insel lokalisiert, während kleine PL-Maxima in der Mitte des Absorbers beobachtet werden. Proben, die bei höheren Temperaturen selenisiert wurden (540°C-560°C), zeigen eine ähnlich breite Verteilung der Bandlückenenergie bei höheren Energien (1,1-1,2 eV) (Abbildung 5.4c und 5.4d).

Dennoch muss die Eindringtiefe des Lasers berücksichtigt werden. Mit der genutzten Wellenlänge von 600 nm und dem Absorptionskoeffizienten von CIGSe ( $\alpha = 8 \times 10^4$  cm<sup>-1</sup> bei 1.9 eV [30]) beträgt die Eindringtiefe ungefähr 1000 nm. Da die Mikroabsorber-Inseln ungefähr eine Höhe von 4 µm besitzen, kann mit PL nur der oberflächennahe Bereich des Mikroabsorbers untersucht werden. Es widerspricht sich also nicht, dass die Querschnitts-REM-Messung eine höhere Inhomogenität mit steigender Selenisierungstemperatur aufweist, während die PL-Messung eine bessere laterale Homogenität mit steigender Selenisierungstemperatur zeigt. Insgesamt ist eine Tiefenhomogenität des Absorbers einer leichten lateralen Inhomogenität vorzuziehen.





In verschiedenen Studien ist beschrieben, dass eine Korrelation zwischen dem Gallium-Gehalt und der Bandlücke besteht. Mit Hilfe der Formel [30]:

$$E_G(x) = 1.010 + 0.626x - 0.167x(1 - x)$$
(5.1)

kann - unter der Annahme, dass weder der Kupfer- noch der Selen-Gehalt in der Probe variiert - der Gallium-Gehalt im untersuchten Mikroabsorber-Volumen durch Einsetzen der PL-Peak-Position abgeschätzt werden. In Abbildung 5.5 ist das Ergebnis dieser Korrelation für unsere Proben gezeigt. Für Proben, die bei niedriger Temperatur selenisiert wurden (I und II), sind gemittelte Gallium-Gehalte von 0,08-0,14 berechnet worden. Proben, die bei höherer Temperatur selenisiert wurden (III und IV), besitzen einen gemittelten Gallium-Gehalt von 0,28-0,30. Ein Gallium-Gehalt von ~0,30 ist für hocheffiziente, flächige Chalkopyrit-Solarzellen bekannt [69].





Die Variation der Selenisierungstemperaturen hat gezeigt, dass Selenisieren bei höheren Temperaturen zu einer homogeneren Verteilung von Gallium und Indium in der Absorber-Oberfläche führt (PL-Messungen). Diese weist dann eine optische Bandlücke von ~1,2 eV auf, was einem Ga/III von ~0,30 entspricht. Allerdings ist in den REM-Querschnitten zu sehen, dass die Absorber nicht über die Tiefe homogen sind. Da die Werte für den Gallium-Gehalt aus dem gemittelten Spektren berechnet wurden und die EDX-Messungen eine Linien-Messung an einer Stelle des Absorbers zeigt, widerspricht es sich nicht, dass beide Gallium-Gehalte voneinander abweichen. Da die EDX-Messung aus dem inneren Bereich des Absorbers aufgenommen wurde und die PL-Messung alle Werte über die Absorberoberfläche berücksichtigt, zeigen die Werte aus den PL-Messungen höhere Gallium-Konzentrationen.

## 5.4 Schlussfolgerung

Die XRD-Messungen bei unterschiedlichen Selenisierungstemperaturen der CIGSe-Absorber zeigen, dass mit steigender Selenisierungstemperatur eine bessere Durchmischung von Indium und Gallium stattfindet. Dies lässt sich sowohl anhand der Position des XRD-Reflexes und dem Verschwinden der Doppel-Peaks schlussfolgern als auch an der PL-Analyse. Allerdings ist der XRD-Reflex sehr breit, was auf eine Überlagerung von Einzel-Reflexen hindeuten Mit Hilfe der Ga/(In+Ga) = 0.08-0.14kann. PL-Analyse sind für Selenisierungstemperaturen 500°C-520°C Ga/(In+Ga) = 0,28-0,30für von und Selenisierungstemperaturen von 540°C-560°C ermittelt worden. Durch die unterschiedlichen Gallium-Gehalte ändert sich auch die optische Bandlücke des Absorber-Materials. Zur weiteren Optimierung der Absorber können sowohl die Parameter der Gallium-Abscheidung als auch die der Selenisierung weiter variiert werden. Es lässt sich anhand der REM/EDX-Oberflächenmessung schlussfolgern, dass sich Gallium zwischen den eigentlichen Mikroabsorbern befindet. Dieses kann mit einem Plasmaätzschritt vor der Selenisierung entfernt werden. Um zu erfahren, ob eine vollständige Entfernung des Galliums möglich ist, sind weitere Untersuchungen notwendig. Eine REM/EDX-Querschnittsmessung zeigt, dass bei niedriger Selenisierungstemperatur (500°C) nur wenig Gallium in die Absorber-Inseln eingebaut wird, während sich bei höherer Selenisierungstemperatur (560°C) ein deutlicher Gallium-Gradient im Mikroabsorber bildet. Neben der in den letzten Kapiteln beschriebenen Nukleationsmethode kann auch der laserinduzierte Vorwärtstransfer für die Herstellung der Mikroabsorber genutzt werden. Damit befasst sich Kapitel 6.

## 6. Herstellung der Mikroabsorber mit Hilfe von laserinduziertem Vorwärtsübertrag

Alternativ zu der Nukleation von Indium-Inseln als metallische lokale Vorläufer für Mikroabsorber soll in dieser Arbeit der laserinduzierte Vorwärtstransfer als Methode genutzt werden. Ein Vorteil dieses Prozesses gegenüber der Nukleationsmethode ist, dass der Übertrag eines lokalen Vorläufers, bestehend aus Indium, Gallium und Kupfer, in den konventionell bestehenden sequentiellen Prozess (RTP) als Zwischenschritt eingebaut werden kann. Der Mikro-Vorläufer ist demnach komplett übertragbar. Außerdem ist für diesen Prozess kein Vakuum benötigt. Die Vorläuferschichtherstellung sowie der RTP-Prozess zur Herstellung des Absorbers sind von mir am HZB durchgeführt worden. Der Laserübertrag der Vorläuferschichten findet in Kooperation mit der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) statt. Der laserinduzierte Vorwärtsübertrag und die Herstellung von lokalen Mikroabsorbern wird in diesem Kapitel behandelt. Hierzu wird der Einfluss von der Vorläuferschichtzusammensetzung und der Laserenergie auf die Mikroabsorber-Morphologie untersucht. Mit Hilfe der Variation dieser beiden Parameter soll ein möglichst kompakter Vorläuferschichtübertrag mit einem Durchmesser der Mikroabsorber von ~70 μm bei einem Abstand von 500 µm erreicht werden. Mit diesen Konfigurationen kann ein optischer Konzentrationsfaktor von ~65 realisiert werden. Anschließend folgt die Selenisierung der lokalen Vorläufer und dessen Untersuchung.

Die Herstellung der Mikroabsorber mit Hilfe des laserinduzierten Vorwärtsübertrages (engl.: *laser induced forward transfer*, LIFT) wurde in Zusammenarbeit mit Stefan Andree, tätig an der BAM, durchgeführt. Hierbei wurden flächige metallische Vorläuferschichten durch mich hergestellt und für den lokalen Übertrag an die BAM weitergegeben. Die anschließende Selenisierung und Fertigstellung zur Solarzelle wurde wieder von mir übernommen.

#### 6.1 Herstellung der metallischen Vorläuferschichten

Für die Herstellung der Vorläuferschichten werden einzelne Schichten und Schichtstapel untersucht. Als Trägersubstrat wird für den LIFT-Prozess ein 150 μm dünnes Mikroskopglas verwendet. Dieses wird mittels PVD wahlweise mit Kupfer, Indium und Gallium oder einem Schichtstapel aus mehreren Metallen beschichtet. Bei dem Empfängersubstrat handelt es sich um gesputtertes Molybdän (vergleiche Kapitel 2.1).

Für eine CIGSe-Solarzelle wird angestrebt, Cu, In und Ga auf die gleiche Position oder gleichzeitig zu übertragen. Das Verhältnis der Metalle soll Cu/(Cu+In+Ga) = 0,9 und

Ga/(Ga+In) = 0,3 sein (Vergleich Kapitel 3.3). Für einen lokalen Absorber sollte der Übertrag der Vorläuferschichten möglichst kompakt, als geschlossene Schicht stattfinden.

Um den Einfluss der Vorläuferschichten auf den lokalen LIFT-Übertrag zu untersuchen, wurden verschiedene Messreihen durchgeführt. Einersetis wird der Übertrag von Einzelschichten aus Gallium, Indium und Kupfer untersucht, andererseits die Kombination von Indium- und Kupferschichten. Abschließend wird auch die Kombination eines Schichtsystemes aus Kupfer, Indium und Gallium untersucht.

Für die Einzelschichten wurde 100 nm Gallium untersucht. Die Indium-Schichten wurden von 150 nm bis 1 μm variiert und die Kupfer-Schichtdicken von 10 nm bis 100 nm.

Für die Indium-Kupfer-Schichtsysteme wurde zum einen die Kupfer-Schichtdicke von 10 nm bis 60 nm variiert und die Indium-Schichtdicke bei 200 nm konstant gehalten, zum anderen war die Kupfer-Schichtdicke bei 10 nm konstant und die Indium-Schichtdicke variierte vom 200 nm bis 1000 nm.

#### 6.2 Der laserinduzierte Vorwärtsübertrag

Abbildung 6.1 zeigt den schematischen Verlauf eines LIFT-Übertrages. Beim laserinduzierten Vorwärtsübertrag wird eine Schicht von einem Trägersubstrat (Abbildung 6.1a) mit Hilfe eines Lasers auf ein Empfängersubstrat übertragen (Abbildung 6.1b). Sowohl Überträge von Indium [70] als auch von Kupfer [71] sind in der Literatur schon untersucht worden. Für einen LIFT-Übertrag wird das Trägersubstrat wenige Mikrometer an das Empfängersubstrat herangebracht. Anschließend wird durch das Fokussieren des Lasers auf die Grenzfläche zwischen die Schicht und das Trägersubstrat, durch lokales Aufschmelzen und partielles Verdampfen, Trägermaterial auf das Empfängersubstrat übertragen. Durch das partielle Verdampfen entsteht ein Überdruck an der Grenzfläche, der für die Ablösung der Schicht sorgt. Bei dem genutzten Laser handelt es sich um einen gepulsten Ti:Saphir Femtosekunden-Laser mit einer Wellenlänge von 800 nm und einer variablen Pulsdauer von 20 – 100 fs, bei der einzelne Pulse selektierbar sind. Die Selektierbarkeit der Pulse ist für das Gelingen des LIFT-Übertrages essentiell, da bei der Nutzung von mehreren Pulsen das Material vom Empfängersubstrat wieder abgetragen wird.

54



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung des LIFT-Prozesses einer metallischen Vorläuferschicht auf ein Molybdän-Substrat. a) Trägersubstrat mit flächigem Vorläufer und b) Empfänger mit lokal übertragenem Mikrovorläufer (nach [72]).

## 6.3 Untersuchung des LIFT Übertrages

Zunächst wurde nur der Übertrag von Einzelschichten untersucht, später der Übertrag von Schichtstapeln. Die Energie des Lasers betrug 200 µJ.

Die Untersuchung der Kupfer-Einzelschicht-Serie hat ergeben, dass für dünne Kupfer-Schichtdicken (10 nm) eine große Übertragsfläche entsteht und geschmolzenes Molybdän beobachtet werden kann [56]. Dies kann dadurch zustande kommen, dass durch die dünne Kupfer-Schicht ein Teil des Laserpulses transmittiert (ca. 50%) und im Molybdän absorbiert wird, wodurch das Molybdän-Substrat schmilzt. Das übertragende Kupfer-Material ist in einem Ring aus Mikro- und Nanopartikeln um das geschmolzene Molybdän angeordnet. Für größere Kupfer-Schichtdicken (ab 20 nm) kann kein Schmelzen des Molybdäns beobachtet werden. Hier werden nur noch 25% des Laserpulses transmittiert. Der Radius auf der Trägerseite verringert sich, während die Partikelgröße der Überträge auf dem Molybdän sich vergrößert. Abbildung 6.2a zeigt den Übertrag einer 60 nm Kupfer-Schicht. Für 100 nm dicke Kupfer-Schichten lässt sich beobachten, dass aufgrund hoher Oberflächenspannungen kein Material mit LIFT übertragen werden konnte.

Bei der Indium-Einzelschicht-Serie zeigte sich, dass Indium mit wesentlich höheren Schichtdicken übertragbar bleibt, dies jedoch als kleine Nanotropfen. Mit steigender Indium-Schichtdicke fragmentieren diese Partikel [56]. Indium weist eine stärkere Tendenz zum Mikropartikel-Übertrag als Kupfer auf. Abbildung 6.2b zeigt den Übertrag einer 100 nm Gallium-Schicht. Bei Abbildung 6.2c ist der Übertrag einer 150 nm Indium-Schicht zu beobachten. Die Gallium-Schicht und die Indium-Schichten haben beim Übertrag ein sehr ähnliches Verhalten. Der Mikropartikel-Übertrag wird vermutlich durch die niedrigeren Gitterbindungsenergien in Indium und Gallium begünstigt (Cu = 3,5 eV/Teilchen, CAS-Nummer: 7440-50-8, In = 2,6 eV/Teilchen, CAS-Nummer: 7440-74-6, Ga = 2,78 eV/Teilchen, CAS-Nummer: 7440-55-3). Daher eignen sich die Überträge der Einzelschichten nicht optimal für Mikrovorläuferschichten.



Abbildung 6.2: Mikroskopie Aufnahmen des übertragenen a) Kupfers, b) Galliums und c) Indiums (Andree, BAM).

Durch den Übertrag eines Kupfer-Indium-Schichtsystems verbessert sich der Übertrag der Schichten. Hierzu wurde zunächst eine Kupfer-Schicht auf das Glassubstrat aufgedampft, gefolgt von einer Indium-Schicht. Diese Stapelfolge wurde aufgrund des höheren Schmelzpunktes und der höheren Gitterbindungsenergie von Kupfer gewählt. Um sowohl den Einfluss der Kupfer-Schichtdicke als auch der Indium-Schichtdicke zu untersuchen und die besten Parameter für einen LIFT Prozess zu finden, wurden verschiedene Serien untersucht. Zum einen wurde die Kupfer-Schichtdicke von 10 nm bis 60 nm variiert, während die Indium-Schichtdicke konstant bei 200 nm gehalten wurde (Abbildung 6.3). Hier konnte beobachtet werden, dass die Überträge mit steigender Kupfer-Schichtdicke eine geringe Tendenz zum Mikropartikel-Übertrag zeigen.



**Abbildung 6.3:** Optische Mikroskop-Aufnahmen von LIFT-Überträgen einer Trägerschicht mit 200 nm Indium und einer Kupfer-Schichtdicke, die von 10 nm Kupfer bis 60 nm Kupfer variiert wurde [56]. Der dicke Balken markiert die Länge von 50 µm. Die Längen sind nicht gleich.

Zum anderen wurde die Indium-Schichtdicke von 200 nm bis 1000 nm bei konstanter Kupfer-Schichtdicke von 10 nm verändert (Abbildung 6.4). Für Indium-Schichtdicken bis 600 nm werden kleinere Partikel, die dicht zusammenliegen, übertragen. Schichtdicken größer als 600 nm führen zu einem Übertrag von immer größer werdenden Partikeln mit größerem Abstand voneinander.



Abbildung 6.4: Optische Mikroskop-Aufnahmen von LIFT-Überträgen einer Trägerschicht mit 10 nm Kupfer und einer Indium-Schichtdicke, die von 200 nm Indium bis 1000 nm Indium variiert wurde (nach [56]).

Für die Indium-Kupfer-Schichtstapel lässt sich zusammenfassen, dass sich der Übertrag stark mit den Schichtdicken von Indium und Kupfer ändert. Ein optimierter Übertrag kann hier für kleine Schichtdicken von Kupfer (<30 nm) und Indiumschichtdicken von 200 nm – 500 nm erreicht werden.

Neben dem Einfluss der Zusammensetzung der Überträgerschicht wurde zusätzlich der Einfluss der Laserenergie geprüft. Hierzu ist ein alternierendes Schichtsystem aus 60 nm Kupfer, 200 nm Indium, 60 nm Kupfer und abschließend 200 nm Indium hergestellt und übertragen worden (Abbildung 6.5). Die gleichzeitige Änderung der Laserenergie von 40 µJ zu 200 µJ zeigt, dass die Laserenergie nicht die Struktur des Übertrages beeinflusst, sondern lediglich den Durchmesser.

# 200 µJ 175 µJ 150 µJ 125 µJ 100 µJ 80 µJ 60 µJ 40 µJ



Abbildung 6.5: Optische Mikroskop-Aufnahmen von LIFT-Überträgen einer Trägerschicht mit einem alternierenden Schichtschichtsystem aus 60 nm Kupfer, 200 nm Indium, 60 nm Kupfer und 200 nm Indium (Andree, BAM).

Ob sich Indium und Kupfer in dem übertragenen Mikrovorläufer befanden, ließ sich mit Hilfe einer EDX-Messung evaluieren. Abbildung 6.6 zeigt, dass sich in dem übertragenen Vorläufer sowohl Indium als auch Kupfer befinden. Im Inneren des übertragenen Bereiches hat sich das Vorläufermaterial dichter abgelagert, während am Randbereich nur kleine Tröpfchen zu sehen sind. Außerhalb des Vorläufers ist deutlich das erwartete Molybdän-Signal des Rückkontaktes zu erkennen. Zusätzlich existieren dennoch Stellen in dem Vorläuferbereich, die entweder das Molybdän nicht abdecken oder so dünn sind, dass das EDX-Signal vom Molybdän detektiert werden kann. Daran kann man erkennen, dass durch den Übertrag keine komplett geschlossenen Mikrovorläufer erzeugt werden.



**Abbildung 6.6:** EDX-Aufnahme von LIFT-Überträgen einer Trägerschicht mit einer alternierenden Schichtstapelfolge von 60 nm Kupfer und 200 nm Indium. Es ist das Signal von Kupfer (magenta), Indium (rot) und Molybdän (violett) aufgenommen worden.

Eine Vorläuferschichtdicke von maximal 800 nm ist essentiell für die Herstellung von Mikroabsorbern mit einer Dicke von 2-3 µm, wenn wir annehmen, dass sich die Schichtdicke beim Selenisieren etwas mehr als verdoppelt. Daher sollte eine Gesamt-Indium-Schichtdicke von maximal 600 nm und eine Gesamt-Kupfer-Schichtdicke von maximal 200 nm gewählt werden, da dies auch den gewollten Kupfer- und Indium-Gehalt im Absorber entspricht.

Die Dicke der übertragenen Mikrovorläufer ist mit Hilfe von Profilometrie ermittelt werden. Die Messung eines solchen Höhenprofils ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Es wird deutlich, dass die Schichtdicke über den lokalen Übertrag nicht homogen ist und deutliche Höhenveränderungen zu sehen sind. Einige Stellen des lokalen Vorläufers weisen sehr geringe Schichtdicken von unter 100 nm auf. Diese Beobachtung deckt sich mit der Beobachtung aus den EDX-Messungen. Im Mittel ist die Höhe des Vorläufers ca. 1000 nm.



Abbildung 6.7: Profilometriemessung eines Mikrovorläufers nach dem LIFT-Übertrag.

## 6.4 Herstellung von CISe-Mikroabsorbern

Wie bereits beschrieben, wurden verschiedene Schichtstapel mit Hilfe des Laser-induzierten Vorwärtstransfers von einer Glasprobe auf einen Molybdän-Rückkontakt aufgebracht. Für die Selenisierung sind Schichtsysteme aus Kupfer und Indium verwendet worden. Es wurden ein alternierender Schichtstapel aus Kupfer und Indium und Schichtsysteme aus einer Kupfer- und einer Indium-Schicht genutzt. REM Aufnahmen der übertragenen Schichtstapel sind in Abbildung 6.8 gezeigt.



Abbildung 6.8: REM-Aufnahmen von verschiedenen Schichtstapeln, übertragen mit LIFT auf einen Molybdän-Rückkontakt. a) Alternierender Schichtstapel aus 60 nm Kupfer und 200 nm Indium. b) Schichtsystem aus 60 nm Kupfer und 200 nm Indium. c) Schichtsystem aus 30 nm Kupfer und 200 nm Indium.

Bei dem Übertrag der verschiedenen Schichtstapel zeigt sich deutlich, dass eine Abhängigkeit zu der Zusammensetzung der Schichtstapel besteht. Getestet werden ein alternierender Schichtstapel (Abbildung 6.8a), bestehend aus zwei 60 nm Kupfer-Schichten und zwei 200 nm Indium-Schichten. Außerdem werden zwei Doppelschichtsysteme, bestehend aus je einer Schicht Kupfer (60 nm, sowie 30 nm) und einer Schicht Indium (in beiden Fällen 200 nm) verwendet (Abbildung 6.8b und 6.8c). Alle drei Schichtstapel übertragen sich nicht als geschlossenes System. Mit Hilfe des Programms ImageJ wird der Bedeckungsgrad der Überträge ermittelt. Hierzu ist die gesamte Fläche, die den Übertrag einschließt, und die bedeckte Fläche berechnet worden. Für keine der Schichtstapel-Konfigurationen ergibt sich auf der Übertragsfläche eine Bedeckung von 100%. Für die Konfiguration aus Abbildung 6.8a ergibt sich eine Bedeckung von 77%, für die Konfiguration aus Abbildung 6.8b eine Bedeckung von 48% und für die Konfiguration aus Abbildung 6.8c eine Bedeckung von 71%.



**Abbildung 6.9:** REM- und EDX-Aufnahmen von verschiedenen LIFT-Überträgen nach der Selenisierung. a) alternierendes Schichtsystem aus 60 nm Kupfer und 200 nm Indium. b) Schichtsystem aus 60 nm Kupfer und 200 nm Indium. c) Schichtsystem aus 30 nm Kupfer und 200 nm Indium.

Die so hergestellten lokalen Vorläufer werden im nächsten Schritt, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, selenisiert. Von den entstandenen lokalen LIFT-Absorbern sind in Abbildung 6.9 sowohl REM- als auch EDX-Aufnahmen gezeigt. Das REM zeigt die lokalen Absorber nach der Selenisierung. Das alternierende Schichtsystem bildet nach dem Selenisieren mit einem Bedeckungsgrad von 97% den kompaktesten Absorber (Abbildung 6.9a). Mit EDX wurden die beinhalteten Elemente Cu, Se, Mo und In detektiert. Da das EDX nur oberflächensensitiv ist, ist davon auszugehen, dass detektiertes Mo im Absorber-Bereich auf Löcher in der lokalen Schicht hinweist. Im EDX ist gut zu erkennen, dass das Molybdänsignal im Bereich des Absorber-Materials vernachlässigbar klein ist. Daher ist davon auszugehen, dass hier das Molybdänsubstrat gut von dem Absorber bedeckt ist. Ein Vergleich der REM-Aufnahmen vor und nach dem Selenisieren zeigt sowohl bei dem Schichtsystem aus 60 nm Kupfer und 200 nm Indium (Abbildung 6.9b) als auch bei dem Schichtsystem aus 30 nm Kupfer und 200 nm Indium (Abbildung 6.9c), dass die Körner im Volumen zunehmen. Dies führt jedoch im erst genannten Fall nicht zu einer kompakten Struktur (Bedeckungsgrad 69%), da hier die Fragmentierung des Übertrages zu stark ist. Auch das EDX zeigt deutlich fehlendes Signal von Indium und Kupfer im Bereich der Mikroabsorber-Fläche. Beim zweiten Fall führt das laterale Kornwachstum dazu, dass sich eine fast kompakte Mikroabsorber-Schicht gebildet hat (Bedeckungsgrad 88%). Hier war auch nur schwach ein Molybdän-Signal im Bereich des Absorbers zu detektieren.

## 6.5 Herstellung von CIGSe-Mikroabsorbern

Im Weiteren soll untersucht werden, ob außer den CISe-Mikroabsorbern auch die Herstellung von CIGSe-Mikroabsorbern mit Hilfe von LIFT gelingt. Da sich bei der Übertragung der Indium-Kupfer-Schichten herausgestellt hat, dass der Übertrag eines Mehrfachschichtstapels für die weitere Herstellung zu Mikroabsorbern am sinnvollsten ist, wurden auch hier solche Mehrfachschichtstapel verwendet. Hierbei wird eine zusätzliche Gallium- und Kupfer-Schicht hinzugefügt. Der resultierende Schichtstapel besteht aus 150 nm Indium, 60 nm Kupfer, 100 nm Gallium, 60 nm Kupfer, 150 nm Indium und 60 nm Kupfer, wobei die erstgenannte Schicht die oberste ist. Der Übertrag einer solchen Vorläuferschicht ist in Abbildung 6.10 zu sehen.



Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen von einem LIFT-Übertrag eines CIG-Vorläufers vor der Selenisierung.

Für die Selenisierung dieser Vorläufer wird der Standardprozess, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, angewendet. Während der Selenisierung wachsen auch hier Kristalle. Dadurch entstehen auch bei nicht ganz geschlossenen Vorläuferschichten geschlossene Absorber.

Abbildung 6.11 zeigt sowohl REM-Aufnahmen der Absorber als auch EDX Messungen als quantitativen Beweis für die Existenz der Absorber-Elemente.


Abbildung 6.11: REM- und EDX-Aufnahmen von einem LIFT-Übertrag eines CIG-Vorläufers nach der Selenisierung (nach [72]).

Bei der Selenisierung von Mikrovorläuferschichten entstehen Absorber mit einer Dicke von 4  $\mu$ m. Hier können alle Absorber-Elemente wie Kupfer, Indium und Gallium im Absorber detektiert werden. Es zeigt sich, dass durch das Kornwachstum während der Selenisierung eine kompakte Absorber-Schicht entsteht, die für die Fertigstellung zu Mikrosolarzellen genutzt werden kann.

# 6.6 Opto-elektrische Untersuchungen

Zur Bestimmung der Bandlücke und Untersuchung der Homogenität, wurden auch von den CIGSe-Proben, welche mit Hilfe von LIFT hergestellt worden sind, PL-Messungen durchgeführt (Abbildung 6.12). Die Messung und Auswertung erfolgt analog zu den der vorherigen Aufnahmen (Kapitel 4 und 5).



**Abbildung 6.12:** PL-Aufnahmen von einem LIFT-Übertrag eines CIG-Vorläufers nach der Selenisierung. a) PL-Karten von CIGSe-Proben, b) Histogramm der PL- Peak-Positionen von CIGSe-Proben, c) gemittelts PL-Spektrum über die Messpunkte von CIGSe-Proben (nach [72]).

Es zeigt sich in der PL-Karte, dass die optische Bandlücke eines solchen Mikroabsorbers zwischen 1,10 eV und 1,25 eV schwankt (Abbildung 6.12a). Außerdem ist deutlich zu erkennen, dass die optische Bandlücke und damit auch die Zusammensetzung des Absorbers nicht homogen sind. Das Histogramm der Bandlückenverteilung (Abbildung 6.12b) zeigt eine breite Verteilung um den Wert 1,15 eV, was zu einer großen Halbwertsbreite (> 100 meV) des gemittelten Spektrums führt (Abbildung 6.12c). Die breite Verteilung der Bandlücken kann aus der Variation des Gallium-Gehaltes resultieren [30]. Eine Bandlücke von 1,15 eV ist auch für planare Absorber mit einem Gallium-Anteil von ~0,3 bekannt [69].

### 6.7 Schlussfolgerung

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Dicke der mittels LIFT übertragenen Vorläuferschichten stark von der Zusammensetzung des flächigen Trägersubstrats anhängig ist. Die Morphologie der Mikroabsorber wird ebenfalls stark von der Zusammensetzung der Vorläuferschicht beeinflusst, während die Pulsenergie des Lasers nur den Durchmesser des Übertrages verändert. Ein nahezu optimaler Transfer findet bei Kupfer-Schichtdicken bis zu 60 nm und Indium-Schichtdicken bis zu 500 nm statt. Alternierende Kufper-Indium-Schichtstapel ergeben die besten Überträge. Bei diesen Schichtsystemen ist es möglich, das gewünschte Verhältnis zwischen Indium und Kupfer direkt zu übertragen, so dass kein weiterer Vakuumbedampfungsschritt nach dem Lasertransfer nötig ist. Des Weiteren lässt sich mit Hilfe des LIFT-Prozesses problemlos Gallium in die Mikrovorläufer einbauen. Hierbei wird in einem alternierenden Schichtsystem Bei dem Lasertransfer besteht jedoch, selbst bei den bisher besten Übertragsparametern, noch die Schwierigkeit, dass sich das zu übertragene Material von der Transferschicht absprengt und viele dicht nebeneinander liegende nanometergroße Tropfen bildet. Eine Möglichkeit, hier noch bessere Ergebnisse zu erhalten, wäre der Laserübertrag von der Trägerschicht auf ein heißes Molybdän-Substrat. Dies sollte in zukünftigen Experimenten weiterverfolgt werden.

Durch Selenisierung kann dennoch ein Mikroabsorber hergestellt werden, der aufgrund von Kornwachstum weniger laterale Inhomogenitäten aufweist. Mit Hilfe von PL-Messungen kann hier eine gemittelte optische Bandlücke von 1,15 eV  $\pm$  0,10 eV gemessen werden. Diese Bandlücke ist auch für planare Absorber mit vergleichbarer Absorber-Zusammensetzung bekannt [69].

In Kapitel 4, 5 und 6 sind die verschiedenen Herstellungsmethoden für Mikroabsorber beschrieben worden. Im nachfolgenden Kapitel wird nun die Prozessierung zu Mikrosolarzellen dargestellt und anschließend werden ihre *I-V*-Charakteristiken miteinander verglichen.

#### 7. Mikrosolarzellen

In diesem Kapitel wird die Prozessierung von den Mikroabsorbern zu Solarzellen beschrieben. Im Gegensatz zu flächigen makroskopischen Absorbern muss vor dem Aufbringen des Frontkontaktes gewährleistet sein, dass Rück- und Frontkontakt voneinander isoliert sind. Hierzu war die Entwicklung eines geeigneten Isolierungskonzeptes notwendig. In Zusammenarbeit mit dem IKZ wurde eine Isolatorschicht aufgebracht. Die anschließende Analyse der Mikrosolarzellen in Hinblick auf Morphologie, Zusammensetzung und elektrische Aktivität ist erfolgt. Messungen unter verschiedenen Lichtkonzentrationen werden im nächsten Kapitel behandelt.

#### 7.1 Herstellung von Mikrosolarzellen

Für die Herstellung der Mikrosolarzellen muss vor dem Aufbringen des Frontkontaktes gewährleistet sein, dass Rück- und Frontkontakt voneinander isoliert sind. Eine Möglichkeit zur Isolation der Absorber ist das Aufbringen von anorganischen Photolacken. Verwendet wird der Negativ-Photolack SU-8 [73].



Abbildung 7.1: Schematische Abbildung der Mikrosolarzellen-Herstellung: a) Rotationsbeschichtung der SU-8 Isolationsschicht, b) Argon Plasma ätzen, c) CdS-Beschichtung und d) ZnO-Frontkontakt Beschichtung (nach [60]).

Das Konzept zur Isolierung und anschließenden Kontaktierung ist schematisch in Abbildung 7.1 gezeigt. Hier wird eine Isolationsschicht aus SU-8 durch Rotationsbeschichtung auf die Absorber aufgebracht (Abbildung 7.1a). Der resultierende Lack ist bei geringer Viskosität der Vorläufer-Lösung auf den Mikroabsorbern dünner als zwischen ihnen. Die Isolationsschicht auf den Mikroabsorbern wird mit Hilfe von Argon-Plasmaätzen wieder abgetragen (Abbildung 7.1b) und anschließend eine CdS-Pufferschicht (Abbildung 7.1c) und ein ZnO-Frontkontakt (Abbildung 7.1d), wie in Kapitel 2.3 beschrieben, aufgebracht. Im Anschluss daran wird in jedem Messbereich um die Mikroabsorber ein Ni:Al-Kontaktpunkt aufgebracht. Der Lack muss in Hinblick auf einen hohen Widerstand, eine hohe Stabilität und eine gute Handhabbarkeit getestet werden. Auch die Abtragsrate beim Plasmaätzen ist ausreichend hoch und reproduzierbar, um den Mikroabsorber freizulegen. Das flächige Aufbringen auf die Probe erfolgt mit Rotationsbeschichtung.

## 7.2 Analyse der Mikrosolarzellen

Die Herstellung von Mikrosolarzellen konnte sowohl für CISe- und CIGSe-Mikroabsorber aus dem Nukleationsansatz als auch für CIGSe-Mikroabsorber aus dem LIFT-Ansatz realisiert werden. Der schematische Aufbau von fertigen parallel geschalteten Mikrosolarzellen ist in Abbildung 7.2 zu sehen.



#### Abbildung 7.2: Schematischer Aufbau einer Mikrosolarzelle.

# 7.2.1 Untersuchung der Morphologie und Zusammensetzung Herstellung durch Nukleation



25 µm

Abbildung 7.3: REM-Querschnitt einer mit dem Nukleationsansatz hergestellten CISe-Mikrosolarzelle.

Eine REM-Querschnittsmessung einer einzelnen CISe-Mikrosolarzelle aus dem Nukleationsansatz ist in Abbildung 7.3 zu sehen. Eine Analyse von EDX an einer Stelle des Absorbers, die in Abbildung 7.4a markiert ist, zeigt, dass in den optimierten Absorbern die Absorber-Elemente gleichmäßig verteilt sind (Abbildung 7.4b). Die Größe der CISe-Körner, die aus der EBSD-Messung zu erkennen ist, beträgt bei den Mikrosolarzellen ~1µm, was auch eine typische Größe bei flächigen Solarzellen ist. Zusätzlich zeigt das EBSD-Bild (Abbildung 7.4c) keine bevorzugte Orientierung der Körner. Auch typisch für mit Hilfe eines RTP-Prozesses hergestellte Chalkopyrit-Solarzellen sind die stellenweise auftretenden Hohlräume zwischen dem Molybdän-Substrat und den Mikroabsorbern. Auf der Oberfläche des Absorbers ist die geschlossene ZnO-Frontkontaktschicht sichtbar. Diese berührt allerdings nicht durchgängig den Absorber (Abbildung 7.3), da möglicherweise noch Reste des Isolators auf den Absorber-Oberflächen zurückgeblieben sind. Ein nicht vollständig abgetragener Isolator auf der Inseloberfläche kann die Solarzelle negativ beeinflussen, da die Ladungsträger an diesen Stellen des Absorbers nicht direkt zum Frontkontakt können. Die freien Ladungsträger müssen in diesem Fall einen längeren Weg diffundieren und die Möglichkeit einer Rekombination wird erhöht.



Abbildung 7.4: a) REM-Querschnitt eines mit dem Nukleationsansatz hergestellten CISe-Mikroabsorbers. In dem markierten Bereich wurden b) EDX-Aufnahmen und c) EBSD-Aufnahmen gemacht.





Abbildung 7.5: REM-Bild einer mit dem Nukleationsansatz hergestellten CIGSe-Mikrosolarzelle.

Auch von den CIGSe-Mikrosolarzellen aus dem Nukleationsansatz wird ein REM-Querschnitt gemessen (Abbildung 7.5). Analog zu den CISe-Mikroabsorbern sind auch hier kleine Hohlräume entstanden. Des Weiteren ergibt eine Analyse mit EBSD, dass die Größe der Kristallite bei den CIGSe-Mikroabsorbern eine kleinere Korngröße aufweist (~0,5 µm) als bei CISe (Abbildung 7.6a). Abbildung 7.6b zeigt anhand der EDX-Daten, dass sich mehr Gallium am Rückkontakt befindet als am Frontkontakt – es liegt also im Absorber ein Gallium-Gradient in vertikaler Richtung vor. Indium und Kupfer sind im Gegenteil zu Gallium gleichmäßig im Absorber verteilt. Das Gallium-Signal ist wegen seinem geringen Anteil, im Vergleich zu Kupfer und Indium, schwächer. Dieses Phänomen wird auch in der Literatur zu RTP-Prozessen berichtet [68]. Auf Grund des gesteigerten Gallium-Gehaltes am Rückkontakt ist die Bandlücke des Absorber-Materials am Rückkontakt größer. Dies hat einerseits einen

nachteiligen Effekt für die Solarzelle, da ein Großteil des einfallenden Lichtes von dem Absorber-Material mit niedrigerer Bandlücke absorbiert wird. Andererseits kann der Gallium-Gradient zu einer Verringerung der Rekombination am Rückkontakt führen [74]. Dies wird nochmal bei der Analyse der Mikrosolarzellen unter Konzentration eine Rolle spielen.

Des Weiteren zeigen die EDX-Daten, dass die ZnO-Frontkontaktschicht auf den Mikroabsorbern geschlossen ist. Sie berührt allerdings nur an einigen Stellen die Oberfläche der Absorber-Insel, dazwischen scheinen noch Reste des Isolators zu sein.



Abbildung 7.6: a) EBSD Aufnahmen und b) EDX Aufnahmen an einem Absorber-Querschnitt.

#### **Herstellung durch LIFT**



25 µm

Abbildung 7.7: REM-Bild einer mit dem LIFT-Ansatz hergestellten CIGSe-Mikrosolarzelle.

Die durch den LIFT-Ansatz hergestellten CIGSe-Mikrosolarzellen zeigen, verglichen mit den Mikrosolarzellen aus dem Nukleationsansatz, eine vertikal inhomogenere Verteilung der Körner (Abbildung 7.7). Der Mikroabsorber besteht aus einzelnen Clustern, die miteinander verbunden sind. Daher war es nicht, möglich EBSD-Messungen durchzuführen. Bei der EDX-Messung der Solarzelle zeigt sich eine inhomogene Elementverteilung von Indium und Gallium im Querschnitt. Die Indium-Konzentration nimmt zum Molybdän-Rückkontakt hin ab, während die Gallium-Konzentration zunimmt. Auch bei diesen Mikrosolarzellen ist zu beobachten, dass der Frontkontakt die Absorber-Oberfläche nicht durchgängig kontaktiert und die einzelnen Körner teilweise nur wenig Kontakt zueinander haben. Auch die Korngrenzen einzelner Körner sind teilweise voneinander isoliert.



2,5 μm

Abbildung 7.8: REM-Querschnitt und EDX-Aufnahmen eines durch den LIFT-Ansatz hergestellten CIGSe-Mikroabsorber (nach [72]).

#### 7.2.2 Stabilität der Mikrosolarzellen

Zur Überprüfung der Stabilität der Mikrosolarzellen und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, wurden *I-V*-Kennlinien einer Probe an verschiedenen Tagen aufgenommen. Exemplarisch sind in Abbildung 7.9 die *I-V*-Kurven zweier CISe-Proben aus dem Nukleationsansatz, die mit denselben Vorläufern (kleine Indium Inseln (40 µm Durchmesser) und 500 nm Kupfer) und Selenisierungsparametern (Vorlegierungsphase 200°C (10 min) und Selenisierungsphase 500°C (6 min)) hergestellt wurden, an zwei unterschiedlichen Tagen gezeigt. Für die *I-V*-Messungen ist die Spannung *V* immer von positiven zu negativen Werten variiert worden, damit die Messungen vergleichbar sind.



Abbildung 7.9: *I-V*-Messungen zweier CISe-Proben a) Probe I und b) Probe II an unterschiedlichen Tagen.

Bei diesen Messungen zeigt sich, dass die Kurven im negativen Strombereich sehr gut übereinstimmen, während sie sich im positiven Strombereich unterscheiden. Durch die Verschiebung der Kurven sind  $V_{oc}$  und *FF* nicht für alle Messungen gleich. Effekte wie diese können entweder durch Alterung oder durch so genanntes "Light Soaking" hervorgerufen werden. Der Light Soaking Effekt der Mikrosolarzellen wird untersucht, indem nach fortlaufender Beleuchtungszeit *I-V*-Kennlinien aufgenommen werden. Der Verlauf der Zellparameter  $I_{SC}$ ,  $V_{oc}$  und *FF* wird als Funktion der Zeit geplottet (Abbildung 7.10). Wieder werden zwei verschiedene CISe-Proben untersucht. Im Messbereich beider Proben sind ungefähr 100 Mikroabsorber.



Abbildung 7.10: Verlauf von  $I_{SC}$ ,  $V_{OC}$  und FF zweier Proben a) Probe I und b) Probe II als Funktion der Beleuchtungszeit.

Unter Light Soaking versteht man eine Metastabilität im Molekulargefüge, die durch Lichteinstrahlung entsteht [75]. Durch die Lichteinstrahlung kommt es in der Solarzelle zur Bildung von Rekombinationszonen (negativer Effekt) und zur Erhöhung der Raumladungsdichte (positiver Effekt). Je nachdem, welcher Effekt überwiegt, ist das Light Soaking positiv oder negativ für die Parameter ( $I_{SC}$ ,  $V_{OC}$  und *FF*) der Solarzelle. Der Light Soaking Effekt stabilisiert sich nach einiger Zeit der Beleuchtung [76].

Bei den Messungen zeigt sich, dass die Mikrosolarzelle a) bei längerer Beleuchtungszeit im  $I_{SC}$  konstant bleibt, im  $I_{SC}$  treten nur leichte Schwankungen von unter 1% auf, während der  $V_{OC}$  sich um 10% verschlechtert und der *FF* sich um 10% verbessert. Insgesamt resultiert aus dieser Messung eine gleichbleibende Effizienz. Mikrosolarzelle b) zeigt im  $I_{SC}$  keine Veränderungen unter längerer Beleuchtungszeit. Der  $V_{OC}$  verschlechtert sich nur leicht um 2%. Hier ändert sich vor allem *FF* um 9% zu besseren Werten. Dies führt zu einer Steigerung der Effizienz unter längerer Beleuchtung. Für beide Zellen zeigt sich jedoch, dass das Light Soaking nach ungefähr 5 Minuten abgeschlossen ist und sich danach die Werte der Zelle nicht weiter verändern. Für weitere Experimente ist es daher wichtig, die Zellen zunächst mindestens 5 Minuten bei einer Sonne zu beleuchten, damit unter stabilen und vergleichbaren Bedingungen weitere Messungen durchgeführt werden können.



Abbildung 7.11: Messungen a) des Stromes, b) der Spannung und c) des Füllfaktors von Probe II als Funktion der Zeit an unterschiedlichen Tagen.

Nachdem der Light Soaking Effekt zweier Zellen untersucht worden ist, muss zusätzlich geklärt werden, ob dieser Effekt reversibel und reproduzierbar ist. Hierzu sind *I-V*-Kennlinien einer Zelle an unterschiedlichen Tagen gemessen worden (Abbildung 7.11). Die Kenngrößen  $I_{SC}$ ,  $V_{OC}$  und *FF* wurden als Funktion der Zeit ausgewertet. Es zeigt sich, dass im Rahmen leichter Schwankungen, dem statistischen Fehler entsprechend, die Ergebnisse identisch sind. Da die Ausgangswerte an beiden Tagen annähernd gleich sind, ist für diesen Zeitraum keine negative Alterungserscheinung erkennbar.

Der Light Soaking Effekt ist in dieser Arbeit nicht für verschiedene Lichtkonzentrationen untersucht worden. Bei Beleuchtung mit höherer Lichtkonzentration beeinflusst auch die Temperaturerhöhung die Mikrosolarzellen. Es wird angenommen, dass der Temperatur-Effekt die Zelle mehr beeinflusst als das Light Soaking.

#### 7.3 Strom-Spannungs-Messungen von Mikrosolarzellen

Ein Vergleich der *I-V*-Kennlinien, bei einer Sonne für eine CISe- und eine CIGSe-Mikrosolarzelle hergestellt mit dem Nukleationsansatz und einer CIGSe-Mikrosolarzelle, hergestellt mit dem LIFT-Ansatz, ist exemplarisch in Abbildung 7.12 zu sehen. Die Analyse der Daten findet in Kapitel 7.4 statt.



Abbildung 7.12: Strom-Spannungs-Kennlinien von CISe- und einer CIGSe-Mikrosolarzellen unter einer Sonne.

Die CISe-Mikrosolarzellen aus dem Nukleationsansatz sind mechanisch in 0.3 x 0.3 cm<sup>2</sup> große Flächen eingeteilt. Sie bestehen aus ca. 100 statistisch angeordneten, parallel verschalteten Mikroabsorbern. Die gemessenen *I-V*-Kurven zeigen eine typische Dioden-Kennlinie mit einer Leerlaufspannung von 295 mV, einem Kurzschlussstrom von 0.033 mA und einem Füllfaktor von 36%. Mit Hilfe eines optischen Mikroskops kann eine Bedeckung von (1,25 ± 0,05)% ermittelt werden. Somit lässt sich, ausgehend davon, dass alle Mikroabsorber zu der Kennlinie beitragen, die so genannte aktive Absorber-Fläche zu (0,0012 ± 0,00007) cm<sup>2</sup> berechnen. Aus der Abschätzung der aktiven Absorber-Fläche wird die Kurzschlussstromdichte zu (27,5 ± 2,3) mA/cm<sup>2</sup> und die Solarzellen Effizienz zu (2,9 ± 0,16)% berechnet.

Auch die CIGSe-Mikrosolarzellen aus dem Nukleationsansatz sind mechanisch in  $0.3 \times 0.3 \text{ cm}^2$  große Flächen eingeteilt, die ca. 100 Mikroabsorber enthalten. Die Dioden-Kennlinie weist hier eine Leerlaufspannung von 132 mV, einen Kurzschlussstrom von 0.042 mA und einen Füllfaktor von 36% auf. Aus lichtmikroskopischen Messungen lässt sich eine aktive Absorber-Fläche von (0,0014 ± 0,00008) cm<sup>2</sup> abschätzen. Daraus resultiert eine Kurzschlussstromdichte von (29,7 ± 2,3) mA/cm<sup>2</sup> und eine Solarzellen Effizienz von (1,41 ± 0,13)%.

74

Die berechnete Fläche unserer Mikroabsorber ist ca. 75mal kleiner als die von vergleichbaren flächigen Absorbern auf einer vergleichbaren Substratfläche. In einem Mikrokonzentrator-Aufbau kann das Licht somit theoretisch bis zu 75-fach auf solche Mikrosolarzellen konzentriert werden. Unter der Annahme, dass der Kurzschlussstrom ebenso wie die eingestrahlte Leistung linear mit der Konzentration steigt, die Leerlaufspannung sich verhält wie in Formel 2.17 beschrieben und der Füllfaktor annähernd konstant bleibt, würde sich die Effizienz nur proportional zum Logarithmus der Leerlaufspannung ändern. Unter 75 Sonnen lässt sich theoretisch eine Effizienz von 3,9% für unsere CISe-Mikrosolarzellen und 2,6% für unsere CIGSe-Mikrosolarzellen annehmen.

Die mit dem LIFT-Ansatz hergestellten CIGSe-Mikrosolarzellen bestehen aus einem 5x5 Absorber-Array mit einem durchschnittlichen Absorber-Durchmesser von (100 ± 5) µm. Die Dioden-Kennlinie zeigt eine Leerlaufspannung von 145 mV, einem Kurzschlussstrom von 0,006 mA und einem Füllfaktor von 36%. Die aktive Absorber-Fläche lässt sich aufgrund der Arrray-Konfiguration zu (0,0019 ± 0,000003) cm<sup>2</sup> berechnen. Daraus folgt eine Solarzellen-Effizienz von (0,15 ± 0,01)%.

Die Mikroabsorber haben in dem Mikrosolarzellen-Array einen Abstand von 500  $\mu$ m. Unter der Annahme, dass das Licht auch hier 75-fach konzentriert wird, ließe sich eine Effizienz von 0,19% erreichen.

### 7.4 Vergleich der hergestellten Mikrosolarzellen

Zusammenfassend lässt sich für die angefertigten Mikroabsorber feststellen, dass sowohl hergestellte Mikrosolarzellen mit der Indium-Nukleation als auch mit dem LIFT-Prozess funktionieren. Die Solarzellenparameter sind hierzu nochmals in Tabelle 7.1 dargestellt.

	j <sub>sc</sub> (mA/cm²)	V <sub>oc</sub> (mV)	FF (%)	η (%)
Mikroabsorber: Nukleation CISe	27,5 ± 2,3	295	36	2,9 ± 0,16
Mikroabsorber: Nukleation CIGSe	29,7 ± 2,3	132	36	1,41 ± 0,13
Mikroabsorber: LIFT CIGSe	0,29 ± 0,2	145	36	0,15 ± 0,01

Tabelle 7.1: Solarzellen	parameter der Mikroa	bsorber im Vergleich.
--------------------------	----------------------	-----------------------

Die *I-V*-Messungen haben ergeben, dass die Füllfaktoren aller Mikroabsorber sehr ähnlich sind. Die Mikroabsorber aus dem Nukleationsansatz zeigen zudem ähnliche Werte für die

Kurzschlussstromdichten. Die Mikroabsorber aus dem LIFT-Ansatz zeigen auf Grund ihrer Inhomogenität eine Kurzschlussstromdichte, die um ein Faktor 10 geringer ist, als die Kurzschlussstromdichten aus dem Nukleationsansatz. Die geringen Effizienzen sind vor allem ein Resultat der niedrigen Leerlaufspannungen. Es fällt zunächst auf, dass die Leerlaufspannungen für die CIGSe-Mikroabsorber nur halb so groß sind wie die Leerlaufspannung für die CISe-Mikroabsorber. Die steht im Widerspruch zu Ergebnissen der Literatur, nach denen eine optimale Bandlücke von 1,16 eV bei einem Gallium-Gehalt von ungefähr 0,3 erreicht wird [69]. Ein möglicher Grund für die geringere Leerlaufspannung bei CIGSe ist die Qualität der Mikroabsorber. Während die CISe-Mikroabsorber vergleichbare Absorber-Qualität wie die flächigen Absorber besitzen, zeigen die GIGSe-Mikroabsorber noch deutlichen Optimierungsbedarf bei der vertikalen und lateralen Homogenität der Elementverteilungen. Die generell niedrigen Leerlaufspannungen und Füllfaktoren lassen sich mit den REM-Querschnittsmessungen der Mikroabsorber erklären. Die SU-8 Isolationsschicht füllt anscheinend auch offene Hohlräume und Vertiefungen im Absorber. Dies kann dazu führen, dass längere Ladungsträger-Diffusionswege entstehen, die zu einer höheren Rekombination von Ladungsträgern führen. Dies wiederum verschlechtert die Widerstände im Absorber und damit den V<sub>OC</sub> und FF. Eine Variation des Plasmaätzens zum Entfernen der obersten Isolationsschicht könnte hier zu einer Verbesserung führen.

Ein weiterer Grund für den niedrigen  $V_{oc}$  kann der nicht optimierte Ni:Al-Frontkontaktierungspunkt der parallelgeschalteten Mikrosolarzellen sein. Hierdurch müssen die Ladungsträger, die in Mikroabsorbern mit größerer Entfernung vom Ni:Al-Punkt entstehen, lange Diffusionswege zurücklegen, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Ladungsträger-Rekombination wächst.

Des Weiteren bestimmt durch die Parallelschaltung der Mikrosolarzellen die Zelle mit der schlechtesten Leerlaufspannung die gesamte Leerlaufspannung. Eine Verbesserung des  $V_{oc}$ kann also dadurch erreicht werden, dass ein anderes Verschaltungskonzept gewählt wird. Hier sollten einige parallelgeschaltete Zellen miteinander in Reihe geschaltet werden, um den  $V_{oc}$  zu erhöhen. Für eine weitere Verbesserung der Mikrosolarzellen kann auch ein optimierter Ni:Al-Frontkontaktpunkt sowie eine optimierte Isolation sorgen. Beides wird nicht weiterer Gegenstand dieser Arbeit. Nachdem die unterschiedlichen Mikrosolarzellen bei Standardbeleuchtung (1 Sonne) untersucht wurden, soll jetzt ihr Verhalten unter konzentriertem Licht analysiert werden.

76

### 8. Untersuchung der Mikrosolarzellen unter Konzentration

Experimentell sind zusätzlich zu den Kennlinien bei einer Sonne auch Kennlinien unter unterschiedlichen Lichtintensitäten gemessen worden. Hierzu ist die Intensität der Sonnensimulator-Lichtquelle so variiert worden, dass sie 1000 W/cm<sup>2</sup> (1 Sonne) bis 100 000 W/cm<sup>2</sup> (100 Sonnen) abdeckt.



### 8.1 CISe-Inseln aus dem Nukleationsansatz

Abbildung 8.1: Strom-Spannungs-Kennlinien einer CISe-Mikrosolarzelle unter verschiedenen Beleuchtungsstärken.

Für die Untersuchungen der CISe-Inseln aus dem Nukleationsansatz unter unterschiedlichen Lichtintensitäten werden Intensitäten von 1 Sonne bis 50 Sonnen simuliert (Abbildung 8.1). Vergrößert ist der Schnittbereich mit der Spannungsachse zu sehen. Hierzu wurde ein Messbereich, bestehend aus ca. 100 Solarzellen mit einer aktiven Absorber-Fläche von ca. 0,0012 cm<sup>2</sup>, genutzt. Die Auswertung der Kennlinien als Funktion der Sonnen-Konzentration erfolgt über den Kurzschlussstrom, den Füllfaktor, die Leerlaufspannung und die Effizienz als Funktion der Konzentration (Abbildung 8.2). In Abbildung 8.2a ist erkennbar, dass der Kurzschlussstrom ( $I_{SC}$ ) nicht wie erwartet proportional zur Lichtkonzentration steigt, sondern der, bei geringeren Intensitäten zunächst steile Anstieg, bei höheren Beleuchtungsstärken abflacht. Der theoretisch linear erwartete Verlauf ist mit einer schwarzen Gerade in Abbildung 8.2a zu sehen. Der Füllfaktor steigt zunächst bis zu ca. 3 Sonnen an und sinkt dann wieder. Ab 10 Sonnen bleibt der *FF* für diese Mikrosolarzellen trotz weiter steigender Konzentration gleich. Die Leerlaufspannung ( $V_{oc}$ ) weist mit steigender Konzentration das theoretisch auch zu erwartende, logarithmische Verhalten auf (Abbildung 8.2b). Als Resultat steigt die Effizienz der CISe-Mikrosolarzellen von 1 Sonne bis zu 3 Sonnen Konzentration stark an und sinkt dann wieder.



Abbildung 8.2: Elektrische Solarzellen-Parameter einer CISe-Mikrosolarzelle als Funktion der Beleuchtungsstärke. a) Kurzschlussstrom ( $I_{SC}$ ) mit linearer Trendlinie (schwarz) und Füllfaktor (*FF*), b) Leerlaufspannung ( $V_{OC}$ ) und Effizienz.

Zusätzlich zu diesen vier Parametern lassen sich der Serienwiderstand und der Parallelwiderstand der Solarzelle bestimmen. Dies geschieht durch die Bestimmung der Steigung an dem Schnittpunkt der Kennlinie mit der Spannungs-Achse bzw. der Strom-Achse. Der Serienwiderstand einer idealen Zelle beträgt 0  $\Omega$ . Ein Sinken dieses Widerstandes, der in realen Zellen > 0 ist, verbessert die Solarzelle. Bei dem Parallelwiderstand ist ein Wert um  $\infty \Omega$  ideal. Die Auswertung der Widerstände der Mikrosolarzellen zeigt, dass sowohl der Serien- als auch der Parallelwiderstand mit steigender Lichtkonzentration abnehmen (Abbildung 8.3a). Dies wirkt sich im Fall des Serienwiderstandes positiv und für den Parallelwiderstand negativ auf das Verhalten der Solarzelle aus. Da beide Widerstände nicht gleichmäßig abnehmen, ergibt sich kein linearer Verlauf des  $I_{SC}$  mit steigender Lichtkonzentration. Nähert man die Formel 2.14 des  $I_{SC}$  mit einer Tailorentwicklung an, so ergibt sich:

$$I_{sc} = \frac{I_L - I_0}{1 + \frac{R_S}{R_{SH}} + \frac{I_0 R_S q}{nkT}}$$
(8.1)

Da der Dunkelstrom  $I_0$  gegenüber dem Photostrom  $I_L$  sehr klein ist, können Terme mit  $I_0$  vernachlässigt werden. Die vereinfachte Form für  $I_{SC}$  lässt sich demzufolge gut mit den gemessenen Daten in Übereinstimmung bringen (Abbildung 9.3b). Es gilt:

$$I_{sc} = \frac{I_L}{1 + \frac{R_s(C)}{R_{SH}(C)}}$$
(8.2)

Für diese Rechnung wird als Photostrom der  $I_{SC}$  bei einer Sonne angenommen. Die Konzentrationsabhängigkeit kommt durch das Einsetzen der konzentrationsabhängigen Widerstände zustande.



Abbildung 8.3: a) Serien- und Parallelwiderstand einer CISe-Mikrosolarzelle als Funktion der Lichtkonzentration und dessen Verhältnis. b) Berechneter (rot) und gemessener (schwarz) *I*<sub>SC</sub> einer CISe-Mikrosolarzelle.

Mit Hilfe dieser Analyse der Widerstände unter Anwendung von Formel 8.2 lässt sich schlussfolgern, dass das Verhalten der Mikrosolarzellen von den Parallelwiderständen dominiert wird. Das heißt bei hohen Konzentrationen entstehen höhere Verluste, insbesondere durch den schnell sinkenden Parallelwiderstand, wodurch das Verhältnis der Widerstände steigt (blaue Daten in Abbildung 8.3a). Die Ursache könnte in punktuellen Störungen des pn-Überganges an der CdS-Pufferschicht oder an der Grenzfläche vom Absorber zum Isolator liegen. Dies stellt einen Ansatz für weiterführende Untersuchungen zur Optimierung der Mikrosolarzellen dar.

### 8.2 CIGSe-Inseln aus dem Nukleationsansatz



Abbildung 8.4: Strom-Spannungs-Kennlinien einer CIGSe-Mikrosolarzelle unter verschiedenen Beleuchtungsstärken.

Analog zu den CISe-Mikroabsorbern sind auch für die CIGSe-Mikrosolarzellen *I-V*-Kennlinien bei unterschiedlichen Lichtkonzentrationen aufgenommen worden (Abbildung 8.4). Vergrößert ist der Schnittbereich mit der Spannungsachse zu sehen. Hierzu wurde ein Messbereich, bestehend aus ungefähr 100 Solarzellen mit einer aktiven Absorber-Fläche von ca. 0,0014 cm<sup>2</sup>, beleuchtet von 1 Sonne bis zu 100 Sonnen, genutzt. In Abbildung 8.5 sind der Kurzschlussstrom, der Füllfaktor, die Leerlaufspannung, und die Effizienz als Funktion der Lichtkonzentration zu erkennen. Im Gegensatz zu den CISe-Mikroabsorbern verläuft der  $I_{SC}$ linear mit der Konzentration. Auf Grund dessen ist der Werte-Bereich des  $I_{SC}$  hier deutlich größer als für CISe-Mikroabsorber. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass sich das Verhältnis von Serien- und Parallelwiderstand im Bereich der genutzten Beleuchtungsstärken nicht verändert. Der *FF* zeigt auch zunächst einen Anstieg, bevor er ab 30 Sonnen abnimmt. Der  $V_{oc}$  verhält sich bis zu 20 Sonnen, wie theoretisch angenommen, logarithmisch steigend. Ab 30 Sonnen beginnt der  $V_{oc}$  jedoch zu sinken. Für CIGSe-Mikrosolarzellen steigt die Effizienz zunächst an, bevor sie ab einer Beleuchtungsstärke von 30 Sonnen wieder abnimmt.



Abbildung 8.5: Elektrische Solarzellen-Parameter einer CIGSe-Mikrosolarzelle als Funktion der Beleuchtungsstärke. a) Kurzschlussstrom ( $I_{SC}$ ) und Füllfaktor (*FF*), b) Leerlaufspannung ( $V_{OC}$ ) und Effizienz.

Eine Analyse des Parallel– und des Serienwiderstandes verdeutlicht, dass beide Widerstände, wie schon bei dem CISe-Mikroabsorbern, mit steigender Konzentration abnehmen (Abbildung 8.6). Da beide Widerstände bei den CIGSe-Mikroabsorbern jedoch proportional zueinander fallen und das Verhältnis  $\frac{R_S}{R_{SH}}$  dadurch näherungsweise konstant bleibt, wird der  $I_{SC}$  nicht in seinem linearen Verlauf beeinflusst.



Abbildung 8.6: Serien- und Parallelwiderstand einer CIGSe-Mikrosolarzelle als Funktion der Lichtkonzentration und dessen Verhältnis.

### 8.3 CIGSe-Mikroabsorber aus dem LIFT-Ansatz



Abbildung 8.7: Strom-Spannungs-Kennlinien einer LIFT CIGSe-Mikrosolarzelle unter verschiedenen Beleuchtungsstärken (nach [72]).

Die mit LIFT hergestellten Mikrosolarzellen wurden unter konzentriertem Licht mit bis zu 100 Sonnen gemessen. Vergrößert ist der Schnittbereich mit der Spannungsachse zu sehen. Hierzu wurde ein Messbereich, bestehend aus 25 Solarzellen mit einer aktiven Absorber-Fläche von ca. 0,0019 cm<sup>2</sup> genutzt. Die gemessenen *I-V*-Kennlinien sind in Abbildung 8.7 dargestellt. Die Effizienz, der Kurzschlussstrom  $I_{SC}$ , die Leerlaufspannung  $V_{OC}$  und der Füllfaktor *FF* werden in Abbildung 8.8 als Funktion der Beleuchtungsstärke abgebildet.



**Abbildung 8.8:** Elektrische Solarzellen-Parameter einer LIFT CIGSe-Mikrosolarzelle als Funktion der Beleuchtungsstärke. a) Kurzschlussstrom ( $I_{sc}$ ) und Füllfaktor (*FF*), b) Leerlaufspannung ( $V_{oc}$ ) und Effizienz (nach [72]).

Für den  $I_{SC}$  wird ein linearer Verlauf beobachtet, das heißt, dass sich das Verhältnis der Widerstände nicht nennenswert ändert. Der  $V_{OC}$  steigt zunächst logarithmisch und sinkt dann ab 20 Sonnen wieder. Eine Analyse der Ursachen für dieses Absinken folgt in Kapitel 9.4. Ebenso verhält sich der *FF* mit steigender Konzentration. Die Effizienz der LIFT CIGSe-Mikrosolarzellen steigt mit der Konzentration zunächst an, verschlechtert sich jedoch ab 20 Sonnen wieder. Dieses Verhalten der Effizienz lässt sich mit dem Verlauf von  $V_{OC}$  und *FF* erklären.

Die Analyse des Parallel- und Serienwiderstandes zeigt, dass beide Widerstände mit steigender Lichtkonzentration abnehmen und das Verhältnis der beiden Wiederstände annähernd konstant bleibt (Abbildung 8.9). Diese Tendenz ist auch bei den Mikroabsorbern aus dem Nukleationsansatz beobachtet worden.



Abbildung 8.9: Serien- und Parallelwiderstand einer LIFT CIGSe-Mikrosolarzelle als Funktion der Lichtkonzentration und dessen Verhältnis.

## 8.4 Vergleich der Analyse unter konzentriertem Licht

Die Messungen der Mikrosolarzellen bei verschiedenen Beleuchtungsstärken haben gezeigt, dass sich die Effizienz unabhängig von der Herstellungsmethode steigern lässt. Das Effizienzmaximum liegt jedoch je nach Herstellungsart bei unterschiedlichen Konzentrationen. In Abbildung 8.10 sind die charakteristischen Solarzellenparameter der verschiedenen Mikrosolarzellen gegenübergestellt. Hier wurde in Abbildung 8.10a zur besseren Vergleichbarkeit statt dem Strom die Stromdichte genutzt, da diese auf die aktive Absorber-Fläche normiert ist. Dennoch gilt zu beachten, dass die aktive Absorber-Fläche keinen Absolutwert darstellt, sondern mit einem Messfehler von bis zu 5% relativ behaftet ist.



**Abbildung 8.10**: Vergleich der Solarzellenparameter von CIGSe-Mikrosolarzellen hergestellt mit LIFT und Nukleation und CISe-Mikrosolarzellen hergestellt mit Nukleation. a) Kurzschlussstromdichten, b) Leerlaufspannungen, c) Füllfaktoren und d) Effizienzen.

Der Vergleich der Solarzellenparameter der unterschiedlichen Mikrosolarzellen zeigt, dass die Kurzschlussstromdichten der CIGSe-Mikrosolarzellen sowohl aus dem LIFT als auch aus dem Nukleationsansatz im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich konstant ansteigen. Dies bedeutet, dass das Verhältnis von Serien- und Parallelwiderstand sich hier nicht signifikant ändert. Kurzschlussstromdichte der **CISe-Mikrosolarzelle** Die (Nukleationsansatz) hingegen weist zwar bei geringen Konzentrationen einen ähnlichen Stromanstieg wie die CIGSe-Zellen auf (Abbildung 8.10a), ab etwa 5 Sonnen nimmt der Anstieg jedoch deutlich ab, d. h. es entstehen Verluste durch die konzentrationsbedingte Veränderung der Widerstände. Dies lässt sich mit Hilfe von Abbildung 8.3a veranschaulichen: Das Verhältnis von Serien- und Parallelwiderstand steigt deutlich mit steigender Konzentration. Der Term  $\frac{R_S}{R_{SH}}$  im Nenner von Formel 8.2 wird also immer größer und führt zu einem geringeren Anstieg der Kurzschlussstromdichte im Vergleich zu einer idealen Zelle. Tendenziell sinken sowohl  $R_s$  als auch  $R_{SH}$  mit steigender Konzentration. Der Anstieg von  $\frac{R_s}{R_{SH}}$ 

muss daher darin begründet liegen, dass  $R_{SH}$  schneller abfällt als  $R_S$ , d.h. das Widerstandsverhalten der Zelle wird zunehmend von Kriechströmen dominiert.

Die Leerlaufspannungen sind, wie in Abschnitt 8.5 erläutert, durch die Widerstände sehr klein, folgen jedoch prinzipiell dem theoretisch erwarteten logarithmischen Anstieg (Abbildung 8.10b). Dennoch ist insbesondere für CIGSe-Zellen sowohl aus dem LIFT- als auch dem Nukleationsansatz bei Konzentrationen ab ca. 30 Sonnen eine Abflachung bzw. ein Absinken des  $V_{OC}$  zu beobachten. Dieser Effekt könnte auf eine Temperaturerhöhung in den Mikrosolarzellen während der Messung hindeuten, da bei ansteigender Konzentration die Probenoberfläche trotz rückseitiger Kühlung an der Oberfläche zunehmend erwärmt wird. Auf diesen Aspekt wird an einem späteren Punkt dieses Kapitels näher eingegangen.

Der Füllfaktor (*FF*) steigt zunächst für alle Mikrosolarzellen mit zunehmender Konzentration an, bevor er wieder sinkt und später für die durch LIFT hergestellten Absorber konstant bleibt (Abbildung 8.10c). Die durch den Nukleationsansatz hergestellte CIGSe-Zelle weist hierbei über weite Bereiche die höchsten Werte auf. Da es sich bei FF um einen Quotienten aus  $I_{max}V_{max}$  und  $I_{SC}V_{OC}$  handelt, liegt die Vermutung nahe, dass vor allem die Widerstände den *FF* beeinflussen, da diese die Steigungen am  $I_{SC}$  und  $V_{OC}$  bestimmen und somit  $I_{max}$  und  $V_{max}$  zu kleineren Werten verschieben. Als Resultat verschlechtert sich der *FF*. Dies erklärt den Abfall des *FF*.

Da die Effizienz der Solarzelle proportional zum Produkt von Kurzschlussstromdichte, Füllfaktor und Leerlaufspannung ist, wird sie durch den Verlauf dieser Parameter beeinflusst (Abbildung 8.10d). Für die CISe-Mikrosolarzelle aus dem Nukleationsansatz bedeutet das eine Effizienzsteigerung von 2,49% bei einer Sonne auf 3,06% bei drei Sonnen. Dies entspricht einer relativen Effizienzsteigerung von 23%. Die Effizienz der CIGSe Zelle aus dem Nukleationsansatz steigt von 1,57% bei einer Sonne auf 3,35% bei ca. 20 Sonnen. Diese Effizienzsteigerung entspricht 113% relativ. Die CIGSe-Mikrosolarzellen aus dem LIFT-Prozess lassen sich von 0,15% bei einer Sonne auf 0,26% bei ca. 16 Sonnen steigern. Damit konnte eine relative Steigerung von 68% relativ erreicht werden. Somit ist die relative Effizienzsteigerung der CIGSe-Solarzellen größer als die der CISe-Zellen. Die höchste Steigerung konnte mit den CIGSe-Zellen aus dem Nukleationsprozess erreicht werden.

85



Abbildung 8.11: Berechnung des  $V_{OC}$  in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern. a) CISe-Mikroabsorber der Nukleationsmethode, b) CIGSe-Mikroabsorber der Nukleationsmethode und c) CIGSe-Mikroabsorber der LIFT-Methode.

In Abbildung 8.11 wird nochmals genauer der Verlauf der Leerlaufspannung von a) CISeder Mikroabsorber aus Nukleationsmethode, b) CIGSe-Mikroabsorber aus der Nukleationsmethode und c) CIGSe-Mikroabsorber aus der LIFT Methode analysiert. Hierzu wurden die Formeln 2.11, 2.17, 2.23 und 8.2 verwendet. Die Messdaten sind als schwarze Datenpunkte geplottet. Unter der Annahme, dass nur der Konzentrationsfaktor des Lichtes den V<sub>OC</sub> beeinflusst, kann direkt Formel 2.17 genutzt werden. Als Idealitätsfaktor n kann ein Wert von 1,5 bei einer Sonne angenommen werden [77]. Für diese Rechnung wird n nicht aus einem Fit der I-V-Kurven berechnet, da sich damit nur eine Änderung von nT berechnen Da hier angenommen wird, dass sich die Temperatur mit steigender lässt. Beleuchtungsstärke stark ändert, kann der Idealitätsfaktor als konstant angenommen werden. Somit ergibt sich für den konzentrationsabhängigen V<sub>OC</sub> die magentafarbene Kurve. Diese stimmt jeweils nur für die ersten beiden Konzentrationsfaktoren (1 und 2) mit den Messdaten überein. Wird allerdings angenommen, dass nur der Serien- und der Parallelwiderstand den  $V_{oc}$  beeinflussen, kann mit Hilfe einer Kombination aus Formel 2.11 und 8.2 die grünen Punkte berechnet werden. Es ergibt sich:

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} ln \left( \frac{\frac{I_L}{1 + \frac{R_S(C)}{R_{SH}(C)}}}{I_0} + 1 \right)$$
(8.3)

Diese stimmen für CISe-Mikroabsorber der Nukleationsmethode mit den Messwerten für Werte bis zu 5 Sonnen und ab Werten von 40 Sonnen überein. Für die CIGSe-Mikroabsorber der LIFT Methode stimmen hier nur die Werte bis zu 10 Sonnen überein und bei den CIGSe-Mikroabsorbern der Nukleationsmethode gibt es nahezu keine Übereinstimmung. Wird nun angenommen, dass die Leerlaufspannung ausschließlich von der Temperatur abhängig ist, so ergeben sich unter Verwendung von Formel 2.23 die roten Datenpunkte. Für die Berechnung wurde  $\alpha = 1,1*10^{-4}$  und  $\beta = 0$  gesetzt [78].  $E_G(0)$  wurde über die bekannte Bandlücke der Absorber bei Raumtemperatur abgeschätzt. Für CISe- Absorber ergibt sich so 1,03 eV und für CIGSe-Absorber 1,15 eV für  $E_G(0)$ . Außerdem wird angenommen, dass die Temperatur pro Sonne 1°C steigt. Für die CISe-Mikroabsorber der Nukleationsmethode decken sich die Messwerte gut mit den berechneten Werten bis 15 Sonnen. Danach sind die berechneten Werte größer als die gemessenen. Sowohl für die CIGSe-Mikroabsorber der Nukleationsmethode als auch der LIFT-Methode gibt es wenig Übereinstimmung. Hier sind die berechneten Werte zunächst höher als die Messwerte (bis 40 Sonnen) und dann nidrieger als die Messwerte. Um den Einfluss von Widerständen und Temperatur zu bewerten, wurden Formel 2.23 und 8.3 miteinander ins Verhältnis gesetzt. Es wurden beide Formeln zu gleichen Teilen gewichtet. Damit ergeben sich die blauen Punkte. Diese stimmen für alle hergestellten Mikroabsorber am besten mit den Messpunkten überein. Es lässt sich abschließend feststellen, dass die Leerlaufspannungen sowohl von den Widerständen als auch von der Temperatur beeinflusst werden. Generell scheint für niedrige Konzentrationsfaktoren (bis 20 Sonnen) der Einfluss der Widerstände zu dominieren und für größere Konzentrationsfaktoren der Einfluss der Temperatur.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass CIGSe-Nukleationszellen die höchste Effizienz (3,36%) bei höchster relativer Effizienzsteigerung (113%) erzielten. Auf Grund des Temperatureffektes bei größeren Konzentrationsfaktoren (ab 20 Sonnen), ist hier auch noch

87

Potenzial nach oben, da die Verwendung von Linsen die Erwärmung im Vergleich zur, hier angewandten, flächigen Bestrahlung reduzieren kann.

Die CISe-Zellen aus dem Nukleationsansatz weisen über den gesamten Messbereich die höchste Leerlaufspannung auf, aber die Parallelwiderstände sorgen schon ab Konzentrationen ab ~ 5 Sonnen für Verluste, die sich in, im Vergleich zu den anderen Zellen geringeren, Kurzschlussströmen widerspiegeln. Dies ist bei CIGSe-Absorbern nicht der Fall, da der Gallium-Gradient, wie schon in Kapitel 7.2 erwähnt, zu einer Verringerung der Rekombination am Rückkontakt führt. Dies kann wiederrum dazu führen, dass der Parallelwiderstand bei steigender Lichtkonzentration nicht zu signifikanten Verlusten führt.

Die CIGSe-Zellen aus dem LIFT-Prozess zeigen insgesamt die niedrigsten Werte für die Leerlaufspannung. Da die Mikroabsorber topographisch noch nicht so kompakt sind wie die Absorber aus dem Nukleationsansatz, ist hier noch großes Verbessungspotenzial im Hinblick auf die Solarzellenparameter.

Der vergleichsweise niedrige  $V_{oc}$  bei allen Mikrosolarzellen gegenüber flächigen Solarzellen spricht auch dafür, dass die Widerstände aufgrund von Oberflächenrekombination für niedrigere  $V_{oc}$ 's sorgen.

#### 8.5 Vergleich mit anderen Chalkopyrit-Solarzellen

Um die elektrischen Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Mikroabsorber einordnen zu können, werden diese mit CIGSe-Mikroabsorbern vom ZSW (*top-down* approach) und von A. Duchatelet et al. [53] (*bottom-up* approach, hergestellt mittels Elektrodeposition) verglichen. Zusätzlich wird ein Vergleich mit selbst hergestellten flächigen Referenzabsorbern durchgeführt. Für die flächigen Referenzen sind Mittelwerte und Standardabweichungen der charakteristischen Zellparameter auf der Basis von Messungen an jeweils 16 verschiedenen Solarzellen ermittelt worden.

Die flächigen Absorber wurden mit der Konfiguration Cu/(Cu+In+Ga) = 0,9 und Ga/(In+Ga) = 0,3 hergestellt. Die Abscheidesequenz der Vorläuferschichten wurde dabei so gewählt, dass sie analog zu der Stapelung der Mikroabsorber sind. Demzufolge wird als flächiger Vergleichsabsorber für die Nukleationsmethode ein In-Cu-Stapel und ein In-Ga-Cu-Stapel, jeweils mit In als Anfangsschicht, auf dem Mo-Rückkontakt aufgebracht. Für die LIFT-Vergleichsstapel wurden die gleichen Schichtsysteme aus alternierenden Cu-In-Ga-Schichten

wie für den LIFT-Überträgen genutzt. Jedoch war die Stapelung der Schichten entgegengesetzt zu der Überträgerschicht für den LIFT Prozess, um dieselbe Schichtreihenfolge auf dem Mo-Rückkontakt zu erhalten. Somit ergibt sich eine Stapelung von In-Cu-Ga-Cu-In-Cu. Die Prozessierung dieser flächigen Absorber zur Solarzelle erfolgte analog zu der der Mikroabsorber. Die Ergebnisse der *I-V*-Messungen sind in Tabelle 8.1 gegenübergestellt. Die Ergebnisse für die flächigen Referenzenabsorber entsprechen vor allem für die Leerlaufspannung nicht den Rekordzellen, da die Referenzen auf Grund der Stapelfolgen nicht optimiert sind.

	j <sub>sc</sub> (mA/cm²)	V <sub>oc</sub> (mV)	FF (%)	η (%)
flächige Referenz: Nukleation CISe	33±5	406±50	39±5	5,9±0,5
flächige Referenz: Nukleation CIGSe	36±4	505±20	45±2	8,5±0,4
flächige Referenz: LIFT CIGSe	34±2	425±10	48±4	8,1±0,6
Mikroabsorber: Nukleation CISe	27,5 ± 2,3	295	36	2,9 ± 0,16
Mikroabsorber: Nukleation CIGSe	29,7 ± 2,3	132	36	1,41 ± 0,13
Mikroabsorber: LIFT CIGSe	28,5 ± 2,1	145	36	1,48 ± 0,12

Tabelle 8.1: Solarzellenparameter für verschiedene flächige Referenzsolarzellen im Vergleichzu den Mikrosolarzellen.

Anhand von Tabelle 8.1 ist zu erkennen, dass die flächigen Chalkopyrit Solarzellen mit Gallium gegenüber den Solarzellen ohne Gallium einen etwas höheren  $V_{oc}$ ,  $j_{sc}$  und FF und dementsprechend auch eine höhere Effizienz aufweisen. Dies ist zu erwarten, da Chalkopyrit-Solarzellen mit einem Gallium-Gehalt 0.3 die besten Effizienzen zeigen [30, 79].

Ein Vergleich der flächigen Referenzabsorber mit den jeweiligen Mikroabsorbern ergibt, dass sowohl der  $V_{OC}$ ,  $j_{SC}$  als auch der *FF* für die Referenzzellen größer ist. Daraus resultiert eine höhere Effizienz. Sowohl der geringere  $V_{OC}$  als auch der geringere  $j_{SC}$  können auf eine erhöhte Oberflächen-Rekombination im Vergleich zu den Referenzen zurückzuführen sein. Die Mikrosolarzellen mit Gallium zeigen einen stärkeren Abfall der Leerlaufspannungen im Vergleich zu dem CISe-Mikrosolarzellen. Dies liegt vor allem darin begründet, dass die CISe-Mikroabsorber in ihrer Komposition und ihren optischen Eigenschaften dieselbe Qualität wie die Referenzabsorber zeigen. Bei den CIGSe-Mikroabsorbern muss beides noch weiter optimiert werden. Die Referenzzellen weisen unter einer Sonne einen Serienwiederstand von um die 2,0  $\Omega$  und einen Parallelwiderstand von um die 50 K $\Omega$  auf. Somit besitzen die flächigen Referenzabsorber sowohl bessere Serienwiderstände als auch bessere Parallelwiderstände als die Mikroabsorber (R<sub>s</sub> > 5  $\Omega$  und R<sub>SH</sub> < 50 K $\Omega$ ). Dies erklärt die besseren Werte für  $V_{OC}$ ,  $j_{SC}$  und *FF*. Ein weiterer Grund für den geringeren  $V_{OC}$  bei den Mikrosolarzellen könnte der größere mittlere Abstand zwischen Absorber und nächstgelegener Ni/Al-Frontkontaktierung sein. Durch das Aufbringen eines einzelnen Ni/Al-Punktes müssen die Ladungsträger, die weit entfernt von dem Kontakt generiert werden, einen langen Weg zurücklegen. Ladungsträger mit einer geringen Lebensdauer erreichen unter diesen Umständen den Frontkontaktierungspunkt nicht. Eine weitere Optimierung des Ni/Al-Frontkontaktierungsgeometrie ist somit ein vielversprechender Ansatzpunkt für die Optimierung der Mikrosolarzellen.

Die *bottom-up* Mikroabsorber-Linien von A. Duchatelet wurden auf Molybdän durch Elektrodeposition aufgebracht [53]. Das, anfangs flächige, Molybdän wurde vor der Abscheidung der metallischen Vorläufer in 1100  $\mu$ m oder 100  $\mu$ m breite Streifen strukturiert, so dass sich nur dort Cu, In und Ga ablagern konnten (näheres in [53]). Sowohl die Untersuchung der 100  $\mu$ m als auch die 1100  $\mu$ m breiten Zellen wird dort beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

	j <sub>SC</sub> (mA/cm²)	V <sub>oc</sub> (mV)	FF (%)	η (%)
Referenzsolarzelle	33,2	587	56,4	11
1100 μm Linie	30,3	449	56,1	7,6
100 μm Linie	30,2	368	48,3	5,4

Tabelle 8.2: Solarzellenparameter für Mikrosolarzellen aus dem Artikel von A. Duchatelet.

Ein Vergleich der in diesem Artikel vorgestellten Referenzzelle (0,1cm<sup>2</sup>) gegenüber den kleineren Mikroabsorber-Linien (0,01 cm<sup>2</sup>) legt die Vermutung nahe, dass aufgrund von Rekombination der Ladungsträger und nicht zu vernachlässigenden Widerständen,  $V_{OC}$  und *FF*, und somit auch die Effizienz, mit kleinerer Absorber-Fläche abnehmen. Die Abnahme von  $j_{SC}$ ,  $V_{OC}$  und *FF* mit der aktiven Absorber-Fläche ist sowohl in dem vorgestellten Artikel als auch für die Mikroabsorber aus dieser Arbeit zu beobachten. Dieser Trend scheint umso stärker ausgeprägt, je kleiner die aktiven Absorber-Flächen werden.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die *bottom-up* Mikrosolarzellen aus dem vorgestellten Artikel eine höhere Effizienz aufgrund von höheren  $j_{SC}$ ,  $V_{OC}$  und *FF* zeigen als die hergestellten Absorber dieser Arbeit. Es ist jedoch zu beachten, dass die 100 µm Linien Mikrosolarzellen eine Fläche von 0,01 cm<sup>2</sup> besitzen, während die eigenen Mikroabsorber bei Messungen von ca. 100 Zellen eine aktive Absorber-Fläche von ca. 0,001 cm<sup>2</sup> zeigen. Resultierend aus der sehr kleinen Absorber-Fläche können der geringere  $V_{OC}$  (< 300 mV) und der geringe *FF* (< 40%) erklärt werden.

Es sind auch Messungen an einer Mikrosolarzelle vom ZSW durchgeführt worden, die durch einen *top-down* Ansatz mittels Lithografie hergestellt wurde. Details zur Herstellung und Charakterisierung dieser Zelle sind an anderer Stelle zu finden [10]. In Abbildung 8.12 ist die Konzentrations-Messserie einer ZSW-Zelle dargestellt. Die Messungen wurden an demselben Sonnen-Simulator durchgeführt, der auch für die Charakterisierung der selbst hergestellten Zellen genutzt wurde.



Abbildung 8.12: Elektrische Solarzellenparameter einer Vergleichszelle des ZSW als Funktion der Beleuchtungsstärke. a) Kurzschlussstromdichte ( $j_{SC}$ ) und Füllfaktor (*FF*), b) Effizienz und Leerlaufspannung ( $V_{OC}$ ) und c) Serien- und Parallelwiderstände.

Für die ZSW-Zelle mit einer Fläche von 0,00044 cm<sup>2</sup> erhöht sich der  $j_{SC}$  im gesamten Messbereich linear mit der Lichtkonzentration (Abbildung 8.12a). Sowohl FF (Abbildung 8.12a) als auch  $V_{OC}$  (Abbildung 8.12b) steigen unter Konzentration bis zu 30 Sonnen an und verschlechtern sich bei höheren Konzentrationen leicht. Diese Parameter wirken sich so auf die Effizienz aus, dass diese bis zu 30 Sonnen steigt und danach wieder sinkt. Der Serien– und der Parallelwiderstand sinken mit der Konzentration (Abbildung 8.12c). Der Vergleich von der ZSW-Mikrosolarzelle, hergestellt mit Hilfe eines top-down Ansatzes, zu den in dieser Arbeit hergestellten Mikrosolarzellen mit bottom-up Ansätzen zeigt, dass mit den ZSW-Zellen insgesamt bessere Leerlaufspannungen (über 0,6 V) und Füllfaktoren (über 0,5) erreicht werden können. Die Kurzschlussstromdichten sind für alle Mikrosolarzellen ähnlich (um 27 A/cm<sup>2</sup>). Insgesamt ergibt sich somit für die Messungen der qualitativ hochwertigen Mikroabsorber aus dem top-down Ansatz eine Effizienz von 6,9% bei einer Sonne. Bei 30 Sonnen wird ein Effizienzmaximum von 9,7% erreicht, was einer absoluten Effizienzsteigerung von 40% entspricht. Andere Mikrosolarzellen vom ZSW zeigten Effizienzen von 19% bei einer Sonne mit einer Steigerung bis zu 22.5% bei 100 Sonnen [10]. Generell zeigen die beobachteten Verläufe der Zellparameter sowie der Widerstände bei den top-down Absorbern des ZSW dieselben Trends wie bei den bottom-up Absorbern. Der Unterschied besteht aufgrund der Absorber-Größe und -Qualität darin, dass die Anfangswerte bei einer Sonne Beleuchtung sich unterscheiden und das Maximum von  $V_{OC}$ FF und Effizienz erst bei 30 Sonnen erreicht wird.

#### 8.6 Schlussfolgerung

Der Vergleich von flächigen Referenzsolarzellen mit den Mikrosolarzellen zeigt, dass durch die Skalierung der Solarzellen auf Mikrometer-Größe schlechtere Serien- und Parallelwiderstände entstehen und die Oberflächenrekombination der Ladungsträger nicht mehr zu vernachlässigen ist. Beide Effekte verschlechtern  $I_{SC}$ ,  $V_{OC}$  und *FF*, wodurch nicht mehr dieselben Effizienzen wie bei flächigen Absorbern erreicht werden. Dieser Skalierungseffekt wird sowohl bei den in dieser Arbeit hergestellten *bottom-up* Mikroabsorbern als auch bei den Mikroabsorbern der Gruppe um A. Duchatelet beobachtet [53]. Auch in der Arbeit von S. Sadewasser wurden schlechte Serien- und Parallelwiderstände als Begründung für eine Effizienz von unter 0,3% herangezogen [52].

Neben dem negativen Effekt, der durch die Skalierung zur Mikrometer-Größe entsteht, ist das Verhalten von unterschiedlichen Solarzellengrößen mit steigender Konzentration interessant. Dies wurde von B. Reinhold et al. untersucht [38]. Ausgehend von diesen Untersuchungen kann angenommen werden, dass mit kleineren aktiven Absorber-Flächen das Effizienzmaximum bei höheren Konzentrationen liegt. Linien-Zellen mit einer Weite von 1900, 1000 und 500 µm haben ihr Effizienzoptimum bei 2,6-, 6- und 8-facher Lichtkonzentration erreicht und konnten ihre Effizienz 4,9%, 24,7% and 35,9% relativ erhöhen. Außerdem wurde bei Reinhold et al. auch eine Punkt-Solarzelle untersucht. Die Punktsolarzelle zeigt, bei kleinerer aktiver Absorber-Fläche, eine relative Effizienzsteigerung von 38.1% bei ungefähr 50 Sonnen. Für die Mikrosolarzellen aus dieser Arbeit ergibt sich somit die Schlussfolgerung, dass die kleiner-werdende aktive Absorber-Fläche einerseits die Effizienz verschlechtert, andererseits mit steigender Lichtkonzentration höhere relative Effizienzsteigerung nu erwarten sind. In dem Fall der optimierten CISe-Mikroabsorber ist eine relative Effizienzsteigerung von über 100% beobachtet worden.

Die vorgestellten Referenzabsorber zeigen alle, verglichen mit den jeweiligen Mikrosolarzellen, einen höheren  $j_{SC}$ ,  $V_{OC}$  und *FF*. Daraus resultiert eine bessere Effizienz der Referenzzellen. Des Weiteren sind Mikroabsorber mit größeren Absorber-Flächen besser als sehr kleine Mikroabsorber. Es sinken sowohl  $j_{SC}$ ,  $V_{OC}$  als auch *FF* mit abnehmender Absorber-Fläche (nähere Diskussion siehe Vergleich mit Duchatlet). Bei dem Vergleich der *bottom-up* Mikroabsorber mit den *top-down* Mikroabsorbern konnte festgestellt werden, dass *top-down* Absorber, die aus qualitativ sehr hochwertigen, flächigen Solarzellen hergestellt werden, ein besseres Verhalten der Solarzellenparameter zeigen als *bottom-up* hergestellte Mikroabsorber (nähere Diskussion siehe Vergleich mit ZSW).

Insgesamt kann bei allen Mikrosolarzellen, auch bei den Vergleichszellen des ZSW, beobachtet werden, dass der  $V_{OC}$  bei hohen Lichtkonzentrationen nicht mehr logarithmisch steigt. Stattdessen wird vermutlich der Einfluss der Temperatur so groß, dass der  $V_{OC}$  wieder sinkt. Neben diesem potenziellen Temperatur-Effekt, der vermutlich durch die flächige Beleuchtung der Mikrosolarzellen-Probe verstärkt wird, ist bei den CISe-Mikrosolarzellen noch ein weiterer Effekt zu beobachten. Hier nimmt der  $I_{SC}$  nicht linear zu, da das Verhältnis  $\frac{R_S}{R_{SH}}$  mit steigender Lichtkonzentration nicht gleichbleibend ist. Stattdessen vergrößert sich

93

das Verhältnis von  $\frac{R_S}{R_{SH}}$ , was darauf hindeutet, dass der Einfluss des Parallelwiderstandes mit steigender Konzentration zunimmt.

Es bleibt noch zu testen, wie sich Mikrosolarzellen unter Konzentration verhalten, wenn das Licht bei AM1.5 Standardbeleuchtung mittels Linsen auf die Mikroabsorber fokussiert wird. Im Vergleich zu den bisher gezeigten Messungen, bei denen die gesamte Probe mit variabler Intensität beleuchtet wurde, ist aufgrund der geringeren eingestrahlten Leistung pro Fläche eine verbesserte Wärmeabgabe und somit eine höhere Effizienz zu erwarten. Im nächsten Kapitel werden hierzu erste Vorversuche dargestellt, bei denen ein Linsenarray als Konzentratoroptik auf die Mikroabsorber aufgebracht wird.

#### 9. Mikrokonzentratoroptik

Um das Konzept der Mikrokonzentrator-Solarzellen umzusetzen, war neben der Entwicklung eines Herstellungsprozesses für Mikrosolarzellen auch deren Kombination mit einer Konzentratoroptik notwendig. Nach welchen Aspekten eine solche Optik ausgewählt werden sollte und wie sie auf den Mikrosolarzellen ausgerichtet werden kann, beschreibt dieses Kapitel.

## 9.1 Wahl der Linsen

Für makroskopische Konzentrator Solarzellen werden unterschiedlichste Optiken genutzt [80]. Häufig werden für mittlere bis hohe Konzentration des Sonnenlichtes Fresnel-Linsen verwendet [81, 82]. Für Mikrokonzentrator-Solarzellen kommt eine solche Linse nicht in Frage, da sie das eintreffende Licht nicht gezielt auf jede einzelne Mikrosolarzelle fokussieren kann. Die Verwendung von Mikrolinsen-Arrays ist hier vorteilhafter. Mikrolinsen-Arrays können sowohl aus Glas [83] als auch aus Polymerfolie hergestellt werden [84]. Bei Verwendung von Polymerfolie kann das Substrat, auf dem sich die Mikrolinsen befinden, gleichzeitig zur Verkapselung der Solarzellen verwendet werden. Eine Verkapselung der Solarzellen ist notwendig, da nicht verkapselte Chalkopyrit-Solarzellen nicht langzeitstabil sind [85, 86]. Typischerweise werden Solarzellenmodule verkapselt, indem eine Frontscheibe aus Glas aufgelegt und mit einer Ethenylen-Vinyl-Acetat (EVA)-Folie laminiert wird. Anschließend werden die Kanten versiegelt. Ungefähr ein Drittel der Materialkosten fallen für die Laminierung der Solarzellenmodule an [87]. Wird anstelle des Deckglases beispielsweise ein Mikrolinsen-Array aus Glas benutzt und damit eine Leistungssteigerung des Moduls erreicht, können Kosten reduziert werden. Alternativ könnten die Mikrolinsen auch direkt auf der EVA-Folie hergestellt und verwendet werden.

Neben den Kosten der Mikrolinsen spielen auch noch andere Faktoren bei der Wahl eine Rolle. Zunächst ist es wichtig, dass der Abstand der Mikroabsorber dem Abstand der Brennpunkte (Pitch) des Mikrolinsen-Arrays entspricht. Die Brennweite der Linsen sollte möglichst so gewählt werden, dass der Mikroabsorber mit einer mittleren Konzentration (10-100 Sonnen) beleuchtet wird. Der Absorber sollte hierzu nicht im Fokus der Linse liegen, sondern leicht außerhalb, um das Ausrichten der Solarzellen mit den Mikrolinsen zu vereinfachen und eine lateral homogenere Ausleuchtung der Mikroabsorber zu gewährleisten.

95

Kommerziell sind Mikrolinsen-Arrays aus Glas für den ersten Ausrichtungsversuch von der Firma Süss MicroOptics beschafft worden. Diese haben verschiedene Pitch-Größen, bei denen nur der Pitch von 300 µm und 500 µm für unsere Proben in Frage kommt. Geometrisch ist mit solchen Linsen eine Konzentration von 100 Sonnen möglich. Hierbei ist jedoch noch nicht die Absorption der Linse berücksichtigt. Messungen unserer Mikrosolarzellen-Arrays in Kombination mit Mikrolinsen-Arrays sollen zeigen, welche Konzentration für unseren Aufbau möglich ist. Für eine optimale Messung müssen die Linsen bestmöglich zur Solarzelle ausgerichtet werden.

### 9.2 Ausrichten von Optik und Zelle

Um die Mikrooptik möglichst genau und effizient zu den Mikrosolarzellen auszurichten, wird die Mikroabsorber-Probe auf einem Hexapod unter dem Linsenarray platziert (Abbildung 9.1).



Abbildung 9.1: Aufbau zum Mikrolinsen Ausrichten. Die Probenplatte ist auf einen Hexapod mit Verfahrmöglichkeiten in sechs Raumrichtungen montiert.

Der Hexapod ermöglicht eine Mikrometer-genaue Verfahrung in sechs Raumrichtungen. Zum Ausrichten der Probe werden sowohl x-, y- und z-Achse verfahren als auch die Raumwinkel u, v und w. Währenddessen wird kontinuierlich der Kurzschlussstrom aufgezeichnet. Die Mikrooptik ist dann optimal ausgerichtet, wenn der Strom maximal wird. Die Solarzelle wird durch die Linse mit einer Beleuchtungsstärke von einer Sonne mit dem Sonnensimulator bestrahlt. Die Strommessung wird gestartet. Zunächst wird die x-Richtung des Hexapods langsam verfahren (Abbildung 9.2a). Danach erfolgt dieselbe Prozedur mit der y-Achse und den drei Raumwinkeln (Abbildung 9.2b bis e). Anschließend muss auch die z-Achse optimiert werden (Abbildung 9.2f). Hierzu ist auch die Wiederholung der Ausrichtung in die anderen Raumrichtungen nötig. Nach dem Optimieren auf den höchsten Strom, kann angenommen werden, dass die Mikrooptik und die Mikrosolarzellen gut zueinander ausgerichtet sind.



**Abbildung 9.2**: Solarzellenstrom als Funktion von a) der x-Achsenverschiebung, b) der y-Achsenverschiebung, c) der u-Winkelverschiebung, d) der v-Winkelverschiebung, e) der w-Winkelverschiebung und f) der z-Achsenverschiebung.

Nach einer erfolgreichen Ausrichtung von Mikrooptik zur Mikrosolarzelle kann im nächsten Schritt eine *I-V*-Kennlinie unter Standardbedingungen mit einer Sonne Beleuchtungsstärke aufgenommen werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 9.3 gezeigt. Da bisher nur geordnete Mikroabsorber mit Hilfe von LIFT hergestellt werden konnten, ist eine solche Probe für diese Messungen verwendet worden. Es zeigt sich, dass mit den verwendeten Optiken eine Konzentration von ca. 1,8 Sonnen erreicht werden kann unter der Annahme, dass auch hier der Kurzschlussstrom linear mit der Konzentration ansteigt.



Abbildung 9.3: Messung von I-V Kennlinien mit und ohne Mikrolinsen-Array.

Ein Vergleich der charakteristischen Parameter der Solarzelle mit und ohne Mikrolinsen zeigt, dass eine Effizienzsteigerung stattgefunden hat. Der  $V_{OC}$  hat sich von 145 mV auf 165 mV gesteigert und der  $I_{SC}$  von 8  $\mu$ A auf 15  $\mu$ A. Auch der *FF* wurde von 34% auf 39% gesteigert. Damit ergab sich eine Effizienzsteigerung von 1,4% auf 1,6% unter Berücksichtigung der gesamten Fläche des Mikrolinsen-Arrays oder auf 2,0% unter Berücksichtigung der aktiven Absorber-Fläche. Die erreichte Konzentration mit Mikrolinsen kann durch den  $I_{SC}$  zu 1,8 Sonnen extrapoliert werden. Im Vergleich zu Messungen ohne Linsen unter dem Konzentrator-Sonnensimulator ergab sich bei 2 Sonnen eine ähnliche Effizienz von 1,7%. Es ist somit erfolgreich demonstriert worden, dass ein Ausrichten von Mikrolinsen und Mikrosolarzellen möglich ist.
#### **10. Zusammenfassung**

Diese Arbeit zeigt zwei Methoden auf, mit denen sich *bottom-up* Mikroabsorber für Konzentratorsysteme herstellen lassen. Es konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der Nukleation von Indium-Inseln CISe-Mikroabsorber mit einer vergleichbaren Qualität wie bei flächigen Absorbern hergestellt werden können. Die Inseln können mit Hilfe eines fs-Lasers angeordnet werden, wobei schon ein leichtes Anrauen der Substratoberfläche genügt. Auch von CIGSe-Absorber können auf diese Weise hergestellt werden, jedoch muss die Durchmischung von Indium und Gallium noch weiter verbessert werden, zum Beispiel durch einen zusätzlichen Temperaturschritt unter Argon-Atmosphäre nach der Selenisierung [88]. CIGSe-Proben mit einer guten lateralen Homogenität (Selenisierungstemperatur von 560°C) zeigen einen signifikanten Einbau von Gallium und eine mittlere optische Bandlücke, die mit der Bandlücke planarer Referenzabsorber vergleichbar ist [69].

Der LIFT-Ansatz bietet gegenüber dem Nukleationsansatz den Vorteil, dass die Vorläufer in einem Schritt und ohne Vakuumtechnik strukturiert werden können. Dies ist insbesondere im Hinblick auf eine industrielle Anwendung interessant. Bei geeigneter Wahl des Aufbaus der Trägerschicht kann der Übertrag von kompakten Strukturen erreicht werden, die nach der Fertigstellung zum Absorber ähnliche gemittelte optische Bandlücken wie die flächigen Referenzen aufweisen [69].

Mit Hilfe der Isolation durch den Photolack SU-8 ist es möglich die Mikroabsorber parallel zu verschalten. Sowohl aus den Absorbern der Nukleationsmethode, als auch aus der LIFT-Methode können funktionierende Solarzellen hergestellt werden. Die Mikrosolarzellen stabilisieren sich nach einigen Minuten unter Beleuchtung und zeigen keine negativen Alterserscheinungen.

Die Arbeit zeigt, dass die hergestellten Mikroabsorber mit steigender Lichtkonzentration unter einem Konzentrator-Sonnensimulator eine deutliche Effizienzsteigerung aufweisen. Die Effizienz konnte teilweise mehr als verdoppelt werden (CIGSe-Zellen aus dem Nukleationsansatz). Erste Versuche, Mikrosolarzellenarrays mit einer Mikrooptik zu kombinieren, wurden mit Hilfe eines Hexapods durchgeführt. Eine Möglichkeit, das aufwendige Ausrichten der Optik zu umgehen, besteht darin, die Mikrooptik direkt auf die fertige Mikrosolarzelle zu drucken. Diese Alternative wird aktuell in einem EU-Projekt (CHEETAH) untersucht.

99

## Anhang A: Ergänzende Rechnungen

### Berechnung der Vorläuferschichtdicken

Wie in Kapitel 4 beschrieben, muss vor der Herstellung der Vorläuferschichten bekannt sein, wie viel Material von den einzelnen Komponenten der Solarzelle benötigt wird. Die Berechnung der molaren Verhältnisse geschieht mit folgenden zwei Formeln:

$$m = V \cdot \rho \tag{A.1}$$

$$m = n \cdot M \tag{A.2}$$

*M* ist hierbei die molare Masse, *n* die Stoffmenge in mol, *m* die Masse in Gramm, *V* das benötigte Volumen und  $\rho$  die Dichte des Stoffes.

Sowohl die molaren Massen, als auch die Dichten der einzelnen Metalle für die Vorläuferschicht sind aus dem Periodensystem der Elemente zu entnehmen. Auch die molaren Massen lassen sich durch das Periodensystem abschätzen. Die Dichten der Materialien werden der Literatur entnommen. Es ergeben sich folgende Werte:

 Tabelle A.1: molare Massen und Dichten der metallischen Vorläuferschichten und des Chalcopyrites.

	$M\left(\frac{g}{mol}\right)$	$\rho \left(\frac{g}{cm^3}\right)$	
Kupfer	63,546	8,96 [89]	
Indium	114,819	7,31 [90]	
Gallium	69,723	5,91 [91]	
CISe	336,27	5,77 [92]	
CIGSe (Culn <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> Se <sub>2</sub> )	322,58	5,72 [93]	

Für die weitere Rechnung wird davon ausgegangen, dass eine Chalkopyrite-Schichtdicke von 2  $\mu$ m erreicht werden soll. Mit Hilfe von Formel A.1 und A.2 und den gegebenen Werten für die molaren Massen, Dichten und ausgehend von einer 5x5 Probe lässt sich berechnen, welche benötigt wird. Es ergibt sich für die Chalkopyrite CISe und CIGSe:

 $n_{CISe} = 8,579 \cdot 10^{-5} \ mol/cm^2$  und  $n_{CIGSe} = 8,866 \cdot 10^{-5} \ mol/cm^2$ .

Unter der Annahme, dass das Kupfer zu Indium (Cu/In) -Verhältnis 0,90 betragen soll und Verwendung der eben berechneten Stoffmenge sowie der Formeln A.1 und A.2, ergeben sich folgende Ergebnisse für CISe:

$$d_{Cu} = 220,22 nm$$
 und  $d_{In} = 539,00 nm$ .

Für CIGSe wurde ein Kupfer zu Indium und Gallium (Cu/In+Ga) Verhältnis von 0,90 und ein Indium zu Gallium (In/Ga) Verhältnis von 0,30 gewählt. Die Berechnung der metallischen Schichten ist beim CIGSe analog zu der Berechnung bei CISe mit dem Unterschied, dass das Gallium mit berücksichtigt werden muss. Es ergibt sich für die Schichtdicken:

 $d_{Cu} = 226,37 nm$ ,  $d_{In} = 389,93 nm$  und  $d_{Ga} = 125,60 nm$ .

#### Berechnung der Kupferschichtdicke für Indium-Inseln

Für die Indium-Inseln muss die Kupfer-Schichtdicke so berechnet werden, dass sich das gewünschte Cu/In-Verhältnis in dem lokalen Absorber ergibt. Da die Größe der Indium-Inseln, und damit auch deren Volumen, von vielen Parametern abhängig ist, wie in Kapitel 4 erläutert, müssen der mittlere Durchmesser und die mittlere Höhe der Indium-Inseln mit einem Profilometer ermittelt werden.

Anhand der Profilometermessungen lässt sich die Annahme treffen, dass es sich bei den Indium-Inseln um ein Kugelsegment handelt. Mit dieser Annahme kann das Volumen V des Indiums mit folgender Formel berechnet werden:

$$V = \frac{h\pi}{6}(3r^2 + h^2)$$
(A.3)

Nun wird für die Rechnung angenommen, dass nur das Kupfer, welches die Indium-Insel direkt umschließt, für die Synthese genutzt wird (Abbildung A.1). Daher lässt sich das Volumen des Kupfers auch mit Hilfe von Formel A.3 berechnen. Allerdings muss das Volumen des Indiums abgezogen werden, damit nur die dünne Kupfer-Schicht berechnet wird.



Abbildung A.1: Indium-Insel mit umhüllender Kupferschicht.

Um die molaren Verhältnisse zu berechnen, müssen nun wieder Formel A.1 und A.2 verwendet werden, da das Volumen in die Stoffmenge umgerechnet ist. Es wurden verschiedene Indium-Insel-Größen mit verschiedenen umhüllenden Kupfer-Schichtdicken berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tabelle A2 aufgeführt.

**Tabelle A.2:** Berechnete Cu:In-Verhältnisse für verschiedene Indium-Volumina mit unterschiedlichen umhüllenden Kupfer-Schichtdicken.

Indium-Inseldurchmesser (µm)	Indium-Inselhöhe (µm)	Cu-Schichtdicke	Cu-In
		(nm)	Verhältnis
60	4	40	0,04
60	4	150	0,17
60	4	300	0,33
60	4	350	0,39
60	4	400	0,45
60	4	450	0,50
60	4	500	0,56
60	4	550	0,61
60	4	650	0,72
60	4	1000	1,12
40	2	150	0,33
40	2	400	0,89
40	2	500	1,11

## **Anhang B: Methoden**

#### Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) dient der Oberflächenanalytik der Proben. Mit Hilfe einer Elektronenkathode werden Elektronen auf die Probe beschleunigt, die dort wechselwirken. Mögliche Wechselwirkungsmechanismen werden in [33] aufgezeigt. Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht eine hohe Ortsauflösung, was dazu führt, dass Proben-Morphologien von wenigen Nanometern noch aufgelöst werden können.

In dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO GEMINI 1530 des Herstellers Zeiss genutzt, um die Morphologie der Mikroabsorber zu untersuchen. Es erzeugt die Elektronen mit Hilfe einer thermischen Feldemissionskathode. Die Elektronen werden auf die Probe beschleunigt und fokussiert. Bei der Wechselwirkung mit der Probenoberfläche entstehen Sekundärelektronen, die vom Sekundärelektronen-Detektor aufgenommen werden können. Wird der Elektronenstrahl über die Probe gerastert und an jedem Messpunkt die Intensität der Sekundärelektronen aufgenommen, so entsteht ein Bild der Probenoberfläche.

### Röntgenbeugung

Bei der Röntgenbeugung (XRD, engl.: *X-Ray diffraction*) wird die Kristallstruktur der Probe untersucht. Das Verfahren beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an der Probe. Dabei haben Strukturen im Größenbereich der Wellenlänge einen signifikanten Einfluss auf die weitere Ausbreitung der Röntgenstrahlen. Die Beugung an einem Kristallgitter erzeugt scharfe Beugungsreflexe, die durch den Gangunterschied zweier Röntgenstrahlen an unterschiedlichen Gitterebenen entstehen. In diesem Fall werden die Röntgenstrahlen nach der Bragg-Bedingung konstruktiv interferieren:

$$n\lambda = 2dsin\theta. \tag{B.1}$$

Die Bragg-Gleichung verknüpft wie in Abbildung B.1 dargestellt:

- Den Abstand zweier paralleler Gitterebenen d
- Die Wellenlänge des Röntgenstrahles λ
- Den Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene heta
- Und *n*, das die Beugungsordnung angibt.



Abbildung B.1: Braggbeugung. Bild entnommen aus [94].

In dieser Arbeit wird die Röntgenbeugung mit Hilfe des Diffraktometers D8 ADVANCE der Firma Bruker untersucht. Eine Cu-Röntgenröhre dient als Röntgenquelle. Es wird Kα-Röntgenstrahlung als paralleler Strahl auf die Probe gerichtet. Die reflektierte Röntgenstrahlung wird von einem Szintillationsdetektor aufgenommen, während der Einfallswinkel des Röntgenstrahls zur Probe verschoben wird.

Die Beugungsreflexe des Röntgendiffraktograms entstehen je nach Kristallgitter und Atomabständen bei unterschiedlichen Winkeln. Die Beugungsreflexe werden entsprechend der Miller-Indizes (hkl) der Gitterebenen bezeichnet, an den der Röntgenstrahl gebeugt wird. Für die Analyse der Messdaten wurde in dieser Arbeit die Kristallstruktur mit Hilfe einer Literaturdatenbank bestimmt [64].

## Kurzfassung

Chalkopyrit-Absorber für Dünnschichtsolarzellen bestehen üblicherweise aus Kupfer, Indium, Gallium und Selen und/oder Schwefel. Aufgrund der direkten Bandlücke des Materials und der daraus resultierenden hohen Absorption können Effizienzen von über 22 % erreicht werden. Allerdings sind die hohen Kosten von seltenen Materialien wie Indium und Gallium eine Herausforderung für die industrielle Produktion. Um den Verbrauch von Indium signifikant zu senken, werden in dieser Arbeit statt eines flächigen Dünnschichtabsorbers, der eine Schichtdicke von typischerweise 1,5  $\mu$ m–2  $\mu$ m besitzt, lokal gewachsene, kreisförmige Mikroabsorber untersucht. Für diese Mikroabsorber wird dieselbe Schichtdicke wie die flächigen Absorber angestrebt, während ihre Durchmesser nur einige 10  $\mu$ m betragen. Da in dieser Konfiguration nur ein Bruchteil des Substrates durch den Absorber bedeckt ist, muss das einfallende Licht, um es vollständig nutzen zu können, auf das Absorbermaterial konzentriert werden.

Die Forschung erfolgte im Rahmen eines Kooperationsprojektes der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG). Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Prozessierung von lokalen metallischen Vorläufern, welche durch zwei verschiedene Methoden hergestellt werden, zu Mikroabsorbern. Die resultierenden Absorber werden des Weiteren umfangreich charakterisiert. Beim ersten Ansatz der Vorläuferherstellung werden am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ) Indium und/oder Gallium auf ein laserstrukturiertes, molybdänbeschichtetes Glassubstrat lokal abgeschieden (Nukleationsmethode). Beim zweiten Ansatz werden an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) metallische Vorläuferschichten durch Laserübertrag auf ein mit molybdänbeschichtetes Substrat aufgebracht (LIFT Methode). Der Schwerpunkt meiner Arbeit liegt auf der Weiterverarbeitung dieser Vorläufer aus der Nukleationsmethode zu CuInSe<sub>2</sub> (CISe)- und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGSe)-Absorbern sowie aus der LIFT Methode zu CIGSe-Absorbern. Dies umfasst das Hinzufügen von Kupfer, die anschließende Selenisierung und die Untersuchung der Mikroabsorbereigenschaften. Auch werden die Absorber zu funktionierenden Solarzellen weiterverarbeitet und elektrisch charakterisiert.

Um die Qualität der Mikroabsorber zu prüfen, wird die Homogenität der Morphologie, der Komposition und der opto-elektrischen Aktivität untersucht. Hierbei werden die Phasenkomposition, die Oberflächentopographie und die opto-elektronischen Eigenschaften der Mikroabsorber untersucht und mit denen der flächigen Absorber verglichen. Erste Strom-Spannungs-Messungen der Mikrokonzentratorsolarzellen zeigen unter Lichtkonzentration einen signifikanten Anstieg der Effizienz.

XVI

# Abstract

Chalcopyrite solar cells are usually made of copper, indium, gallium and selenium or sulfur and are used in thin-film photovoltaics. Due to the direct band gap of the material and the resulting high absorption, they can achieve the highest efficiency (22.7%) among the thin film solar cells. Nevertheless, the cost of rare materials, such as indium and gallium, is a major challenge for industrial production. To reduce the consumption of indium, micro absorbers instead of thin film absorbers are examined, in this work. These micro absorbers have the same layer thickness as the flat absorbers, i.e.  $1.5 \,\mu$ m-2  $\mu$ m, while the diameter is only a few tens of micro-meters. Since only a small fraction of the substrate is covered by absorber in order to take full advantage of the incoming light.

The research is carried out in the framework of a collaborative project of the Deutsche Forschungsgesellschaft (DFG). The present thesis describes the processing of local metallic precursors, towards micro absorbers prepared by two different methods. The resulting absorbers were characterized extensively in this thesis. In the first method, indium and/or gallium is applied to a laser-patterned, molybdenum coated substrate (nucleation method) at the Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ). The second method is based on the laser transfer of a metallic precursor layer onto a molybdenum-coated substrate performed at the Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). The focus of this thesis is the further processing of the precursors from the nucleation method to CuInSe<sub>2</sub> (CISe)- and Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGSe)-absorbers as well as from the LIFT method to CIGSe-absorbers. This comprises the addition of copper, subsequent selenization and the investigation of the micro absorber properties. Based on these absorbers, solar cells were fabricated and electrically characterized.

In order to prove the quality of the micro absorbers, the morphology as well as the homogeneity of composition and optical activity is investigated. Here, phase composition, surface topography and optoelectronic properties of the micro absorbers are investigated and compared with those of the planar absorbers. In addition, preliminary devices for micro concentrator solar cells exhibit *I-V* characteristics with significant efficiency increase for operation under enhanced light concentration.

XVII

# Literaturverzeichnis

- Bundesgesetzblatt Jahrgang 2016: Gesetz zur Einführung von Ausschreibungen für Strom aus erneuerbaren Energien und zu weiteren Änderungen des Rechts der erneuerbaren Energien.
   [10.12.2016]
- [2] Bundesministerium f
  ür Wirtschaft und Energie: Erneuerbare Energien. https://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Erneuerbare-Energien/erneuerbare-energien-aufeinen-blick.html. [01.08.2017].
- [3] White Paper for CIGSe thin film solar cell technology. http://cigs-pv.net/wortpresse/wp-content/uploads/2015/12/CIGS-WhitePaper.pdf. [01.08.2017].
- B. A. Andersson, C. Azar, J. Holmberg, S. Karlsson, *Material constraints for thin-film solar cells*. Energy, 1998; 23: 407-411.
- [5] C. S. Tao, J. Jiang, M. Tao, Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2011; 23: 3176-3180.
- [6] V. Fthenakis, *Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells*, Renew. Sust. Energy Rev., 2009; **13**: 2746-2750.
- [7] G. Yin, Preparation of Ultra-thin CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> Solar Cells and Their Light Absorption Enhancement. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2015.
- [8] M. Schmid, G. Yin, M. Song, S. Duan, B. Heidmann, D. Sancho-Martinez, S. Kämmer, T. Köhler, P. Manley, M.Ch. Lux-Steiner, *Concentrating light in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells*. J. Photonics Energy, 2017; 7: 018001.
- [9] M. Paire, A. Shams, L. Lombez, N. Péré-Laperne, S. Collin, J.-L. Pelouard, J.-F. Guillemoles, D. Lincot, *Resistive and thermal scale effects for Cu(In, Ga)Se2 polycrystalline thin film microcells under concentration*. Energy Environ. Science 2011; **4**: 4972-4977.
- [10]E. Lotter, P. Jackson, S. Paetel, W. Wischmann, Identification of Loss Mechanisms in CIGS Micro-Cells for Concentrator Applications. EU-PVSEC Proceedings 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, 2016, 1156-1160.
- [11]M. Paire, L. Lombez, N. Péré-Laperne, S. Collin, J.-L. Pelouard, D. Lincot, J.-F. Guillemoles, *Microscale solar cells for high concentration on polycrystalline Cu(In,Ga)Se*<sub>2</sub>, Appl. Phys. Lett. 2011; **98**: 264102.
- [12]N. Shafarman, L. Stolt, *Handbook of Photovoltaic, Science and Engineering.* Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [13]K.L. Williams, Introduction to X-Ray Spectrometry. Unwin Hyman Ltd, London, 1987.
- [14] P. Potts, A Handbook of Silicate Rock Analysis, Springer, New York, 1987.
- [15]S. Kikuchi, *Diffraction of Cathode Rays by Mica*. Proceedings of the Imperial Academy 1928; **4**: 354-356.
- [16]S. Zaefferer, On the formation mechanisms, spatial resolution and intensity of backscatter Kikuchi patterns, Ultramicroscopy 2007; **107**: 254-266.
- [17]C.--M. Park, Untersuchung von α->γ Mikrotransformationstexturen in Stahl mittels Orientierungsmikroskopie im hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop, Dissertation, Technischen Hochschule Aachen, 2004.
- [18]Oxford Instruments, *Interpreting the Diffraction Pattern*. http://www.ebsd.com/ebsd-explained/interpreting-the-diffraction-pattern. [31.07.2017].
- [19]H.-J. Lewerenz, H. Jungblut, *Photovoltaik-Grundlagen und Anwendungen*. Springer, Berlin Heidelberg, 1995.
- [20]S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, New York 1969.
- [21]L. L. Kazmerski, *The Solar-Electric Decades: Opportunities and Expectations 2001-2020*, Techn-Digest 12th International Photovoltaic Science and Engineering Conference 2001; **11**.

- [22]A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, *High-efficiency Culn<sub>x</sub>Ga*<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> solar cells made from (*In<sub>x</sub>*, *Ga*<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> precursor films, Appl. Phys. Lett. 1994; **65**: 198.
- [23]M. Kemell, M. Ritala, M. Leskelä, *Thin Film Deposition Methods for CuInSe*<sub>2</sub> *Solar Cells*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 2005; **30**: 1-31.
- [24]D. Abou-Ras. et. al., *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. Wiley-VCH, New York, 2011.
- [25]A. Kratzig, Strukturelle und physikalisch-chemische Eigenschaften von Übergangsmetallchalkogeniden als Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffentwicklung. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2014.
- [26]P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*. Physics and Materials Properties, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
- [27]T. Unold, L. Gütay, *Photoluminescence Analysis of Thin-Film Solar Cells*. Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [28]F. Urbach, *The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids*. Phys. Rev. 1953; **92**: 1324.
- [29]L. Gütay, D. Regesch, J. K. Larsen, Y. Aida, V. Depredurand, A. Redinger, S. Caneva, S. Schorr, C. Stephan, J. Vidal, S. Botti, S. Siebentritt, *Feedback mechanism for the stability of the band gap of CuInSe*<sub>2</sub>. Phys. Rev. B 2012; **86**: 045216-1-045216-5.
- [30] M. I. Alonso, M. Garriga, C. A. Durante Rincón, E. Hernández M. León, *Optical functions of chalcopyrite CuGa*<sub>x</sub>*In*<sub>1-x</sub>*Se*<sub>2</sub> *alloys.* Appl. Phys. A: Matter. Sci. Process A 74 2002; **74**: 659-664.
- [31]N. Amin, Promises of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film Solar Cells from the Perspective of Material Properties, Fabrication Methods and Current Research Challenges. J. Appl. Sci. 2011; **11**: 401-410.
- [32]K. Orgassa, *Coherent optical analysis of the ZnO/CdS/CdS/Cu(In,Ga)Se*<sub>2</sub> *thin film solar cell*. Shaker-Verlag, Stuttgart, 2004.
- [33]D. Abou-Ras, Structual and chemical analyses of buffer layers in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells. Dissertation ETH-Zürich, Zürich, 2005.
- [34]M. A. Green, *Solar cells: operating principles, technology, and system applications*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, NJ, United States, 1981.
- [35] Physikvorlesung, W. Hansen: Physik IV (SS2010), Universität Hamburg.
- [36]F.A. Lindholm, J.G. Fossum, E.L. Burgess, *Application of superposition principle to solar-cell analysis*. IEEE Transactions on Electron Devices 1979; **26**: 165-171.
- [37]M. Paire, L. Lombez, J.-F. Guillemoles, D. Lincot, *Toward microscale Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells for efficient conversion and optimized material usage: Theoretical evaluation*. J. Appl. Phys. 2010; 108: 034907.
- [38]B. Reinhold, M- Schmid, D. Greiner, M. Schüle, D. Kieven, A. Ennaoui, M. Ch. Lux-Steiner, *Monolithically interconnected lamellar Cu(In,Ga)Se*<sub>2</sub> *micro solar cells under full white light concentration.* Prog. Photovolt.: Res. Appl. 2015; **23**: 1929-1939.
- [39]P. Singh, N.M. Ravindra, *Temperature dependence of solar cell performance- an analysis*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2012; **101**: 36-45.
- [40]C. Hu, R.M. White, Solar Cells: From Basic to Advanced Systems. McGraw-Hill, New York, 1983.
- [41]Y. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*. Physica 1967; **34**: 149-154.
- [42]Frauenhofer ISE, Konzentrator-Optik. https://www.ise.fraunhofer.de/de/geschaeftsfelder/photovoltaik/iii-v-und-konzentratorphotovoltaik/konzentrator-optik.html/. [01 08 2017].
- [43]A. Marti, G.L. Araujo, *Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 1996; **43**: 203.

- [44]Frauenhofer ISE, *Pressemitteilung #26*, https://www.ise.fraunhofer.de/de/presse-undmedien/presseinformationen/2014/solarzelle-mit-46-prozent-wirkungsgrad-neuerweltrekord.html. [01 08 2017].
- [45]C. Min, C. Nuofu, Y. Xiaoli, W. Yu, B. Yiming, Z. Xingwang, *Thermal analysis and test for single concentrator solar cells*, Journal of Semiconductors 2009; **30**: 044011.
- [46]M. Sabry, *Temperature optimization of high concentrated active cooled solar cells*. NRIAG Journal of Astronomy and Geophysics 2016; **5**: 23-29.
- [47]H. Apostoleris, M. Stefancich, M Chiesa, *Tracking-integrated systems for concentrating photovoltaics*. Nature Energy 2016; **1**: 16018.
- [48] M. Paire, A. Shams, L. Lombez, N. Péré-Laperne, S. Collin, J.-L. Pelouard, J.-F. Guillemoles, D. Lincot, *Resistive and thermal scale effects for Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin film microcells under concentration*. Energy Environ. Science 2011; **4**: 4972-4977.
- [49]J. Yoon, A. J. Baca, S. I. Park, P. Elvikis, J. B. Geddes, L. Li, R. H. Kim, J. Xiao, S. Wang, T. Ho-Kim, J. M. Motala, B. Y. Ahn, E. B. Duoss, J. A. Lewis, R. G. Nuzzo, P. M. Ferreira, Y. Huang, A. Rockett, J. A. Rogers, Ultrathin silicon solar microcells for semitransparent, mechanically flexible and microconcentrator module designs. Nature Materials 2008; 7: 907-916.
- [50] M. Paire, C. Jean, L. Lombez, S. Collin, J.-L. Pelouard, I. Gerard, J.-F. Guillemoles, D. Lincot, *Cu*(*In*,*Ga*) *mesa diodes for the study of edge recombination*. Thin Solid Films 2015; 582: 258-262.
- [51]S.Jutteau, J.-F. Guillemoles, M. Paire, *Study of a micro-concentrated photovoltaic system based on Cu(In,Ga)Se2 microcells array*. Appl. Opt.2016; **55**: 6656-6661.
- [52]S. Sadewasser, P. M. P. Salome, H. Rodriguez-Alvarez, Materials efficient deposition and heat management of CulnSe2 micro-concentrator solar cells. Sol. Energy Mat. Sol. Cells 2017; 159: 496-502.
- [53] A. Duchatelet, K. Nguyen, P.-P. Grand, D. Lincot, M. Paire, *Self-aligned growth of thin film Cu(In,Ga)Se*<sub>2</sub> *solar cells on various micropatterns*. Appl. Phys. Lett. 2016; **109**: 253901.
- [54]F. Ringleb, K. Eylers, T. Teubner, H.-P. Schramm, C. Symietz, J. Bonse, S. Andree, B. Heidmann, M. Schmid, J. Krüger, T Boeck, Growth and shape of indium islands on molybdenum at microroughened spots created by femtosecond laser pulses. Applied Surface Science 2017; 418: 548-553.
- [55]F. Ringleb, K. Eylers, T. Teubner, T. Boeck, C. Symietz, J. Bonse, S. Andree, J. Krüger, B. Heidmann, M. Schmid, M. Lux-Steiner, *Regularly arranged indium islands on glass/molybdenum substrates upon femtosecond laser and physical vapor deposition processing.* Appl. Phys. Lett. 2016; **108**: 111904.
- [56]S. Andree, B. Heidmann, F. Ringleb, K. Eylers, J. Bonse, T. Boeck, M. Schmid, J. Krüger, *Production of precursors for micro-concentrator solar cells by femtosecond laser-induced forward transfer*. APYA, submitted.
- [57]F.H Karg, *Development and manufacturing of CIS thin film solar modules*. Sol. Energy Mat. Sol. Cells 2001; **66**: 645-653.
- [58]S. Niki, M. Contreras, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, S. Ishizuka, K. Matsubara, *CIGS absorbers and processes.* Progr. Photovolt: Res. Appl. 2011; **18**: 433.
- [59]Y. Zhang, J.R.G. Evans, S. Yang, *Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks.* Journal of Chemical & Engineering Data 2011; **56**: 328-337.
- [60]B. Heidmann, F. Ringleb, K. Eylers, S. Levcenco, J. Bonse, S. Andree, J. Krüger, T. Unold, T. Boeck, M. Ch. Lux-Steiner, M. Schmid, *Local Growth of CuInSe<sub>2</sub> Micro Solar Cells for Concentrator Application.* Materials Today Energy, submitted.
- [61]P.R. Subramanian, D.E. Laughlin, *The Cu-In (Copper-Indium) System*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 1989; **10**: 554-568.

- [62]FScopp, FactStage copper alloy database, *Cu-In Phasendiagram*, http://factsage.cn/fact/documentation/fscopp/Cu-In.jpg. [22.08.2017].
- [63]Indium Corporation, Product Datasheet, Indalloy Alloys. file:///C:/Users/Carst/AppData/Local/Temp/indalloy\_alloys\_liquid\_at\_room\_temperature\_97826 \_a4\_r6.pdf. [01.08.2017].
- [64]Crystallography Open Database, http://www.crystallography.net/cod/. [12.12.2016].
- [65]S. Siebentritt, N. Papathanasiou, J. Albert, M. Ch. Lux-Steiner, *Stability of surfaces in the chalcopyrite system*. Appl. Phys. Lett. 2006; **88**: 151919-1 -151919-3.
- [66]K. Eylers, F. Ringleb, B. Heidmann, S. Levcenco, T. Unold, H.W. Klemm, G. Peschel, A. Fuhrich, T. Teubner, T. Schmidt, M. Schmid, T. Boeck, *In-Ga precursor islands for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> micro-concentrator solar cells*. PVSC, submitted.
- [67]S.S. Schmidt, C. Wolf, H. Rodriguez-Alvarez, J.-P. Bäcker, C.A. Kaufmann, S. Merdes, F. Ziem, M. Hartig, S. Cinque, I. Dorbandt, C. Köble, D. Abou-Ras, R. Mainz, R. Schlatmann, Adjusting the Ga gradient during fast atmospheric processing of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell absorber layers using elemental selenium vapor. Progr. Photovolt: Res. Appl. 2017; 25: 341-357.
- [68]R. Mainz, A. Weber, H. Rodriguez-Alvarez, S. Levcenko, M. Klaus, P. Pistor, R. Klenk, H-W. Schock, *Time-resolved investigation of Cu(In,Ga)Se*<sub>2</sub> growth and Ga gradient formation during fast selenisation of metallic precursors. Progr. Photovolt: Res. Appl. 2014; **23**: 1131-1143.
- [69]S. Shirakata, T. Nakada, *Time-resolved photoluminescence in Cu(In,Ga)Se*<sub>2</sub> *thin films and solar cells*. Thin Solid Films 2007; **515**: 6151-6154.
- [70]J. Thomas, R. Bernard, J.T. Thomas, K. Alti, S. Chidangil, S. Kumari, A. Khare, D. Mathur, *Femtosecond laser induced forward transfer of indium thin films.* Laser and Particle Beams 2014; 32: 55-61.
- [71]L. Yang, C-Y. Wang, X-C. Ni, Z-J. Wang, W. Jia, L. Chai, *Microdroplet deposition of copper film by femtosecond laser-induced forward transfer*. Appl. Phys. Lett. 2006; **89**: 161110.
- [72]B. Heidmann, S. Andree, S. Levcenco, T. Unold, D. Abou-Ras, N. Schäfer, J. Bonse, J. Krüger, M. Schmid, Fabrication of regularly arranged chalcopyrite micro solar cells via laser-induced forward transfer for concentrator application. Appl. Phys. Lett., submitted.
- [73]MicroChem, *SU-8 Permanent Photoresist*. http://www.microchem.com/pdf/SU-8-table-of-properties.pdf. [03.12.2016].
- [74]W. Witte et al., *Gallium gradients in Cu(In,Ga)Se*<sub>2</sub> thin-film solar cells. Prog. Photovolt.: Res. Appl. 2015; **23**: 717-733.
- [75]Solar Frontier, https://www.solar-frontier.eu/aktuelles/wissenswertes/detail/wussten-sie-dasschon-der-leistungssteigernde-light-soaking-effekt-macht-solar-nbspfrontier-module-einzigartighier-die-physikalische-begruendung/. [09.02.2017].
- [76]Solar Frontier, *Light Soaking Effect*. https://www.solar-frontier.eu/cis-technologie/light-soaking-effekt/. [09.02.2017].
- [77] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, and M. Powalla, Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. Phys. Status Solidi RRL 2015; **9**: 28-31.
- [78]D. Niane, A.K. Ehemba, D. Diallo, I. Wade, M. Dieng, *The Influence of Temperature on the Electric Parameters of a Solar Cell Based on Cu(In,Ga)Se*<sub>2</sub>. International Journal of Scientific Engineering and Technology 2016; **5**: 5.
- [79]P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, *Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se*<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6%. Phys. Status Solidi RRL 2016; **10**: 583-586.
- [80]K. Shanks, S. Senthilarasu, T. K. Mallick, Optics for concentrating photovoltaics: Trends, limits and opportunities for materials and design. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2016; 60: 394-407.

- [81]F. Languy, K. Fleury, C. Lenaerts, J. Loicq, D. Regaert, T. Thibert, S. Habraken, Flat Fresnel doublets made of PMMA and PC: combining low cost production and very high concentration ratio for CPV. Opt. Express 2011; 19: A280-A294.
- [82]P. Benítez, J. C. Miñano, P. Zamora, R. Mohedano, A. Cvetkovic, M. Buljan, J. Chaves, M. Hernández, High performance Fresnel-based photovoltaic concentrator. Opt. Express 2010; 18: A25-A40.
- [83]Süss Micro Opics, https://www.suss.com/de/produkte-loesungen/mikrooptik. [02.03.2017].
- [84]H. Jung, K.H. Jeong, *Monolithic Polymer Microlens Arrays with High Numerical Aperture and High Packing Density*. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015; **7**: 2160-2165.
- [85]K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxid Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer, Berlin, 2008.
- [86]C. Deibel, V. Dyakonov, J. Parisi, Defect spectroscopy on damp-heat treated ZnO/CdS/Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>/Mo heterojunction solar cells. Zeitschrift für Naturforschung 2003; 58a: 691-702.
- [87]M. Powalla, B. Dimmler, *Process development of high performance CIGS modules for mass production*. Thin Solid Films 2001; **387**:549-557.
- [88]M. Marudachalam, H. Hichri, R. Klenk, R.W. Birkmire, W.N. Shafarman, J.M. Schultz, Preparation of homogeneous Cu(InGa)Se<sub>2</sub> films by selenization of metal precursors in H<sub>2</sub>Se atmosphere. Appl. Phys. Lett. 1995; 67: 3978–3980.
- [89]Periodensystem Info, http://www.periodensystem.info/elemente/kupfer/. [24.08.2017[.
- [90]Periodensystem Info, http://www.periodensystem.info/elemente/indium/. [24.08.2017].
- [91]Periodensystem Info, http://www.periodensystem.info/elemente/gallium/. [24.08.2017].
- [92]O. Madelung, Semiconductors Data Handbook. Springer, Berlin, 2004, p. 691.
- [93]M. Bär, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, S. Lindner, M. C. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer, Determination of the band gap depth profile of the penternary Cu(In<sub>(1-X)</sub>Ga<sub>X</sub>)(S<sub>Y</sub>Se<sub>(1-Y)</sub>)<sub>2</sub> chalcopyrite from its composition gradient. J. Appl. Phys 2004; **96**: 3857.
- [94]W. Ohm, *ZnO-Nanostäbchen als Licht-koppelndes Element in ultra-dünnen, zweiseitigen Cu(In,Ga)Se*<sub>2</sub>-*Solarzellen*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2015

## Veröffentlichungen

## Veröffentlichungen zum Thema der Doktorarbeit

**B. Heidmann**, S. Andree, S. Levcenco, T. Unold, D. Abou-Ras, N. Schäfer, J. Bonse, J. Krüger, M. Schmid, Fabrication of regularly arranged chalcopyrite micro solar cells via laser-induced forward transfer for concentrator application, Appl. Phys. Lett., submitted.

**B. Heidmann**, F. Ringleb, K. Eylers, S. Levcenco, J. Bonse, S. Andree, J. Krüger, T. Unold, T. Boeck, M. Ch. Lux-Steiner, M. Schmid, Local growth of chalcopyrite CuInSe<sub>2</sub> micro-absorbers, Materials Today Energy, submitted.

S. Andree, **B. Heidmann**, F. Ringleb, K. Eylers, J. Bonse, T. Boeck, M. Schmid, J. Krüger, Production of precursors for micro-concentrator solar cells by femtosecond laser-induced forward transfer, APYA, submitted.

K. Eylers, F. Ringleb, **B. Heidmann**, S. Levcenco, T. Unold, H.W. Klemm, G. Peschel, A. Fuhrich, T. Teubner, T. Schmidt, M. Schmid, T. Boeck, In-Ga precursor islands for Cu(In,Ga)Se2 microconcentrator solar cells, PVSC, submitted.

F. Ringleb, K. Eylers, Th. Teubner, H.-P. Schramm, C. Symietz, J. Bonse, S. Andree, **B. Heidmann**, M. Schmid, J. Krüger and T. Boeck, Growth and shape of indium islands on molybdenum at micro-roughened spots created by femtosecond laser pulses, Applied Surface Science, 418, 548-553 (2017).

M. Schmid, G. Yin, M. Song, S. Duan, **B. Heidmann**, D. Sancho-Martinez, S. Kämmer, T. Köhler, P. Manley, M.Ch. Lux-Steiner, Concentrating light in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, Journal of Photonics for Energy, **7**, 018001 (2017).

F. Ringleb, K. Eylers, Th. Teubner, T. Boeck, C. Symietz, J. Bonse, S. Andree, J. Krüger, **B. Heidmann**, M. Schmid and M. Lux-Steiner, Regularly arranged indium islands on glass/molybdenum substrates upon femtosecond laser and physical vapor deposition processing, Appl. Phys. Lett. 108, 111904 (2016).

M.Schmid, G. Yin, M. Song, S. Duan, **B. Heidmann**, D.Sancho-Martinez, S. Kämmer, T.Köhler, P.Manley, M.Ch. Lux-Steiner, Concentrating light in Cu(In,Ga)Se2 solar cells. Proceedings of SPIE 9937 (2016), p. 993703/1-7.

Konferenzbeiträge zum Thema der Doktorarbeit

F. Ringleb, **B. Heidmann**, C. Symietz, J. Bonse, S. Andree, T. Teubner, T. Boeck, M. Schmid, M. Lux-Steiner, CIGS Micro-Concentrator Solar Cells. DPG Frühjahrstagung Berlin, Deutschland (2015).

D. Sancho-Martinez, M. Schmid, **B. Heidmann**, P. Manley, R. Klenk, M. Lux-Steiner, B. Reinhold, Modelling and fabrication of a photovoltaic Cu(In<sub>x</sub>,Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub> micro solar cell under different light concentration fluxes. 11th International Conference on Concentrator Photovoltaic System Chambery, Frankreich, (2015).

**B. Heidmann,** F. Ringleb, C. Symietz, S. Andree, T. Boeck, J. Krüger, M. Lux-Steiner, M. Schmid, Growth Processes for CuInSe2 Micro Absorbers. E-MRS, Lille, Frankreich (2015).

K. Eylers, F. Ringleb, **B. Heidmann,** M. Schmid, C. Symietz, J. Bonse, J. Krüger, T. Teubner, T. Boeck, M. Lux-Steiner, PRECURSORS FOR CIGSE MICRO-CONCENTRATOR SOLAR CELLS, First European School on Crystal Growth (ESCG) Bologna, Frankreich (2015).

F. Ringleb, K. Eylers, T. Teubner, H.-P. Schramm, T. Boeck, S. Andree, J. Bonse, J. Krüger, **B. Heidmann**, M. Schmid, Indium island growth on molybdenum at micro-roughened spots created by femtosecond laser pulses. E-MRS 2016 Spring Meeting, Lille, Frankreich (2016).

K. Eylers, F. Ringleb, **B. Heidmann,** C. Symietz, J. Bonse, S. Andree, T. Teubner, J. Krüger, M. Schmid, T. Boeck, CISe MICRO-ABSORBER ISLANDS FOR CONCENTRATOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS, The Photovoltaic Technical Conference 2016, Marseille, Frankreich (2016).

**B. Heidmann,** F. Ringleb, K. Eylers, J. Bonse, S. Andree, J. Krüger, S. Levcenco, T. Unold, T. Boeck, M. Lux-Steiner, M. Schmid, Local Growth of CuInSe<sub>2</sub> Micro-Absorbers. ICTMC20, Halle, Deutschland (2016).

M. Schmid, P. Manley, M. Song, S. Duan, **B. Heidmann**, D. Sancho-Martinez, G. Yin, M.Ch. Lux-Steiner, Concentrating light in Cu(In,Ga)Se2 solar cells, SPIE Optics + Photonics, USA (2016).

**B. Heidmann**, F. Ringleb, K. Eylers, O. Ernst, J. Bonse, S. Andree, J. Krüger, T. Boeck, M. Ch. Lux-Steiner, M. Schmid, Fabrication of CuInSe2 Micro Absorbers for Concentrator Solar Cells, EMRS Straßbourg, Frankreich (2017).

S. Andree, **B. Heidmann**, F. Ringleb, K. Eylers, J. Bonse, T. Boeck, M. Schmid, J. Krüger, Production of Precursors for Micro-Concentrator Solar Cells using Femtosecond Laser-Induced Forward Transfer, EMRS Straßbourg, Frankreich (2017).

K. Eylers, F. Ringleb, **B. Heidmann**, S. Levcenco, T. Unold, H. W. Klemm, G. Peschel, A. Fuhrich, T. Teubner, T. Schmidt, M. Schmid, T. Boeck, In-Ga precursor islands for CIGSe micro-concentrator solar cells, IEEE PVSC-44, Washington D.C, United States (2017).

D. Sancho-Martinez, T. Köhler, **B. Heidmann**, W. Raja, M. Schmid, Cu(Inx,Ga1-x)Se2 micro solar cells: Thermal and opto-electronic analysis and fabrication, CPV-13, Ottawa, Kanada (2017).

S. Andree, **B. Heidmann**, F. Ringleb, K. Eylers, J. Bonse, T. Boeck, M. Schmid, J. Krüger, Femtosecond Laser-Induced Forward Transfer of Micro-Concentrator Solar Cell Materials, COLA, Marseille, Frankreich (2017).

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Bedanken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt Frau Prof. Martina Schmid für die Aufnahme in ihre Gruppe und ihr Interesse an meiner Arbeit. In regelmäßigen Treffen sind immer wieder neue Fragen diskutiert worden, die zu neuen Anregungen und Ideen geführt haben.

Herrn Prof. Paul Fumagalli danke ich für die freundliche und interessierte Übernahme des Zweitgutachtens.

Des Weiteren bedanke ich mich für die Unterstützung der gesamten NanooptiX Gruppe für den guten Gruppenzusammenhalt und die Unterstützung bei administrativen und fachlichen Fragen. Insbesondere danke ich denjenigen, die eng mit mir zusammengearbeitet haben: Krzysztof Czajkowski für die Zusammenarbeit am Konzentratoraufbau, Steven Kämmer für die Unterstützung bei der Absorberherstellung und die optischen Simulationen, Diego Sancho-Martinez für die Durchführung der Lithographie und Tristan Köhler für seine technische Unterstützung speziell beim Sonnensimulator.

Carola Ferber und Michael Kirsch danke ich für die Unterstützung bei der CdS Abscheidung und die Durchführung der ZnO, AZO und Ni:Al Beschichtung.

Ein großer Dank gebührt auch meinen Projektpartnern von der Bundesanstalt für Materialwissenschaften und –forschung: Jörg Krüger, Jörn Bonse für die Anregungen und Ideen, Christian Symnietz und Alena Knak für die Laserstrukturierung der Substrate, Stefan Andree für die Durchführung der LIFT Prozesse, und vom Institut für Kristallzüchtung Torsten Boeck für die Anregungen und Ideen, Franziska Ringleb und Katharina Eylers für die Herstellung und Entwicklung der Nukleationsvorläufer, ihren Anregungen und der gemeinsamen Abstimmung von Experimenten, und Owen Ernst, der die Isolationsschichten zu entwickelt hat.

Für die Hilfe bei den Absorberanalysen danke ich Thomas Unold und Sergiu Levcenco für die Durchführung der Photolumineszenz-Messungen und Daniel Abou-Ras und Norbert Schäfer für die Einweisung am Rasterelektronenmikroskop und die Durchführung der EBSD Messungen.

Für die Finanzierung der Arbeit danke ich der Helmholtz-Gesellschaft im Rahmen der Nachwuchsgruppenförderung (VH-NG-928), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (BO 1129/6-1, KR 3638/3-1 and SCHM 2554/3-1) und dem European Union Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013).

Natürlich danke ich auch meiner Familie und meinen Freunden für die seelische Unterstützung und dafür, dass sie mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

# Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.