

Poster III

Chalkopyrite und CdTe

Herstellung stöchiometrischer CuInS_2 -Oberflächen

K. Müller
Y. Burkov
D. Schmeißer
BTU Cottbus
muellerk@tu-cottbus.de

R. Scheer
HMI

Kupferindiumdisulfid (CuInS_2 oder CIS) ist ein Material, welches hervorragende Eigenschaften für den Einsatz in Dünnschichtsolarzellen hat (z. B. ein hoher Absorptionskoeffizient). Ziel der Untersuchungen war es, die chemischen und elektronischen Eigenschaften von KCN-geätzten Schichten aus CIS unter dem Einfluss der Temperatur sowie zusätzlich aufgedampftem Kupfer mit elektronenspektroskopischen Methoden zu untersuchen. Es soll dabei ein Verständnis der zugrundeliegenden Reaktionsprozesse an der Oberfläche erarbeitet werden, so dass daraus zunächst die Präparationsbedingungen für homogene und phasenreine Schichten aus CIS und letztendlich eine Steigerung des Wirkungsgrades ableitbar sind (bisher etwa 13%).

Ergebnisse

Proben aus CIS wurden mit XPS (X-ray-photoelectron spectroscopy) untersucht. Diese Methode ermöglicht Untersuchungen der chemischen und elektronischen Eigenschaften der Oberfläche der Proben. Genau auf diesen Oberflächenbereich kommt es bei der Herstellung von Solarzellen an.

Die Proben wurden zunächst mit KCN geätzt, um Fremdphasen wie Cu_2S zu entfernen. Diese Phase leitet den elektrischen Strom, was zu Kurzschlüssen in der Solarzelle führt. Die Elementverhältnisse im Verlauf verschiedener Präparationsschritte zeigt die *Abb. 1*.

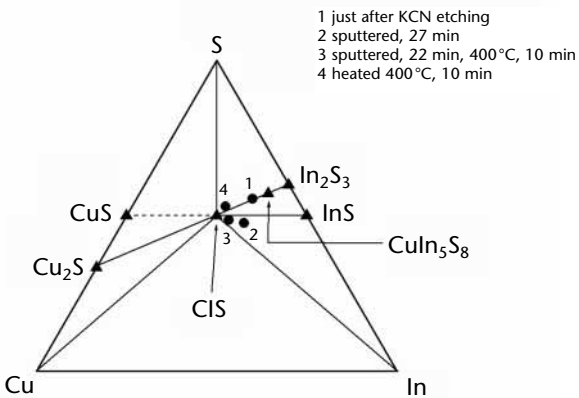


Abbildung 1:
Elementverhältnisse einer KCN-geätzten CuInS_2 -Oberfläche, ermittelt aus den Verhältnissen der XPS-Intensitäten (Cu_{2p} , In_{3d} , S_{2p}) sowie die Präparationsschritte in chronologischer Abfolge

Die Messungen zeigen, dass eine Kupfer-Verarmung der Oberfläche der Schichtstrukturen, welche bei der KCN-Ätzung systematisch auftritt, durch einen kombinierten Heiz- und Sputterprozess in eine offenbar phasenreine Oberfläche aus CIS überführt werden kann (Sputtern: Beschuss der Oberfläche mit Argon). Ein definiertes Material für weitere Untersuchungen ist somit herstellbar.

EU Life Environment Demonstrations-Projekt RESOLVED – Wiederverwertung von PV-Dünnschichtmodulen

Einführung

L.B. Giese
K. Weimann
BAM
K. Loge
Technische Universität
Berlin
lutz.giese@bam.de

Die EU-Richtlinien WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) und RoHS (Restriction on the Use of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment) vom 13. Februar 2003 könnten die Photovoltaik betreffen.

In Bezug auf Umwelt und Ressourcen können

- CdTe-Module die Umwelt nach ihrer Deponierung gefährden, enthalten aber
- CdTe und CIS Wertstoffe wie Te und In.

Das von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) mit Industrie- und Forschungspartnern beantragte EU-Life-Demonstrationsvorhaben RESOLVED zielt auf die Wiedergewinnung der Halbleiter als Rohstoff und die Dekontamination der Reststoffe (ganzheitliches und umweltfreundliches Recycling).

Hierzu sollen mit bestehenden Technologien

- die Wiedergewinnung der Halbleiter aus den zerlegten und Sand gestrahlten Modulen und
- der Wiedereinsatz zur Testzellen-Herstellung optimiert und demonstriert werden.

Besonders beachtet werden dabei Ökobilanzierung, Prozess-Nachhaltigkeit, Wirtschaftlichkeit, Ressourcenverfügbarkeit sowie sozioökonomische Effekte auf die Akzeptanz.

PV-Markt und Abfall

Laut Butz wurden im Jahr 2001 13% der PV-Module nach Dünnschicht-Verfahren gefertigt [1]. Es wird angenommen, dass sowohl die Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis von Silizium (a-Si, μ -c-Si) als auch die auf der Basis von CdTe und CIS in der Zukunft einen größeren Marktanteil erreichen könnten. Schätzungen aus dem Jahr 2000 prognostizierten eine Steigerung der kumulierten PV-Produktion von 1 GW_p in 2000 auf 7 GW_p in 2010 [2]. Woditsch schätzte die zukünftigen jährlichen Produktionsraten auf 0.99 GW_p, 6.1 GW_p und 38 GW_p für 2010, 2020 und 2030 [7].

Werden diese (konservativen) Prognosen erfüllt, könnten die weltweiten Abfallmengen an Alt-Photovoltaik-Modulen 4-10 Mio. t/a erreichen (produziert in 2030, zu verwerten in 2055), geschätzt für die leistungsspezifischen Massen verschiedener Modultypen bei einer Modullebensdauer von 25 Jahren. Legt man Potenzialabschätzungen von Willecke für Deutschland zugrunde, könnte mit einem jährlichen Abfallaufkommen von bis zu 0.5 Mio. t Abfallmodulen ohne Produktions- und Installationsrücklauf gerechnet werden [6] (zu Abfallprognose, Umweltverträglichkeit etc. [3]).

Auch wenn die CdTe- und/oder die CIS-Technologie nur einen Teil des zukünftigen Photovoltaikmarkts ausmachen werden, ist neben der Erschließung neuer Rohstoffquellen auch das Recycling notwendig. Zur Wahrung des positiven Renommées und zur Abwendung möglicher Umweltrisiken sollte ebenfalls Recycling angestrebt werden. Hierbei sollte der Geist der verabschiedeten EU-Richtlinien WEEE und RoHS Berücksichtigung finden [4].

Beantragtes EU-Life- Demonstrationsprojekt RESOLVED

Um die Anwendbarkeit von umweltverträglichen und innovativen Aufbereitungsmethoden von Dünnschicht-Photovoltaik-Modulen im halbtechnischen Maßstab demonstrieren zu können, wurden bereits auf dem Markt vorhandene Technologien gewählt und neu kombiniert. Diese Techniken sowie die nassmechanische Aufbereitungsstrategie müssen mit den Vorteilen verglichen werden, die aus der Vermeidung der Umweltrisiken, der Verbesserung des Images und der Rohstoffverfügbarkeit resultieren.

In 2002 wurden an der BAM Vorstudien

- zur Überwachung großer Abfallströme aus dem Elektronikbereich (BAM I.4) und
- zu alternativem Recycling von CdTe- und CIS-Dünnschicht-Photovoltaik-Modulen (BAM IV.3) durchgeführt.

Die dabei vorgeschlagene Recyclingstrategie für Dünnschicht-Photovoltaik-Module basiert auf nassmechanischer Behandlung [5]. Durch das vorgeschlagene Recyclingkonzept kann unter Nutzung vorhandener Technologien zur nassmechanischen Aufbereitung die Umweltverträglichkeit verbessert werden. Dieser Aspekt wird durch das Erstellen einer Ökobilanz evaluiert werden. Das neue Konzept besteht aus einer Kombination von vier Aufbereitungsschritten und verzichtet auf den Einsatz von Säure und hohem Energieverbrauch.

Das Grundkonzept setzt sich aus vier Schritten zusammen:

- Schritt 1: Zerlegung des Bauteiles Modul, Isolierung der Zelle mit Substrat
- Schritt 2: Trennung der Zellschicht vom Substrat durch Strahlen
- Schritt 3: Nassmechanische Trennung von Strahlmittel/Zellmaterial/Feinabfall
- Schritt 4: Wiederverwertung des PV-Zellen-Wertstoffes

Eine Emission belasteter Feststoffe und Prozesswässer sollte weitestgehend vermieden werden. Eine Minimierung des Energieaufwands und des Einsatzes zusätzlicher Hilfsstoffe wird angestrebt. Dabei sind sowohl der Prozess als auch die Sammlung und regionale Verteilung der Prozessschritte zu betrachten, um möglichst Transportmengen und -wege zu minimieren. Abschließend sind die Produktion von Testzellen aus Recyclingmaterial sowie deren Leistungsprüfung unter STC und Betriebsbedingungen geplant.

Antragspartner der BAM in RESOLVED sind die Solar World-Tochter Deutsche Solar, der PV-Hersteller First Solar, sowie die Universitäten von Utrecht (LCA) und Miskolc.

Literatur

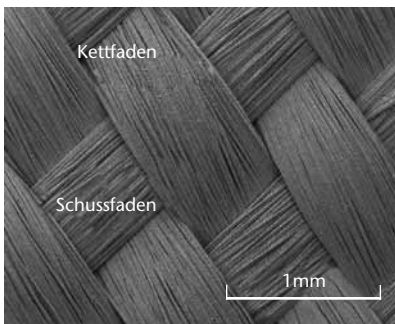
- [1] Ch. Butz: Photovoltaik 2002 – Markt, Akteure und Prognosen, Sarasin Studie 2002.
- [2] W. Fuhs: Photovoltaik – Stand und Perspektiven, in: FVS [Hrsg.]: Sonne – Die Energie des 21. Jahrhunderts (Strategien zur Kostensenkung von Solarzellen): 14-20, 2000.

- [3] L.B. Giese, K. Weimann, K. Loge: Die edle Dame India und der böse Bube Cadmius – Möglichkeiten der nassmechanischen Aufbereitung in der Abfallbehandlung zur Wiederverwertung von PV-Dünnschichtmodulen, Proc. 18. Symp. Photovoltaische Solarenergie, 2, Bad Staffelstein, März 2003, 394-399.
- [4] K. Vollrath: Elektronikschrott: High Noon auf dem Friedhof der Tamagotchis, wlb Wasser, Luft und Boden, 6, 66-69, 2002.
- [5] H. Weithöner: Aus alten Zellen neue machen – Deutsche Solar steigt in Freiberg in das PV-Recycling ein, Sonnenenergie, 2/2003: 41-43.
- [6] G. Willeke: Nachhaltige Nutzung der Photovoltaik, TA-Datenbank-Nachrichten, 10 (3): 45-49, 2001.
- [7] P. Woditsch: Kostenreduktionspotenziale bei der Herstellung von PV-Modulen, in: FVS [Hrsg.]: Sonne – Die Energie des 21. Jahrhunderts (Strategien zur Kostensenkung von Solarzellen): 72-85, 2000.

Dünnschichtsolarzellen auf textilen Substraten

Textilien stellen für die Entwicklung von Dünnschichtsolarzellen ein interessantes Substrat dar. Sie sind flexibel und können aus verschiedenen Materialien angefertigt werden, wie z. B. Kunst-, Glas- und Kohlefasern oder gewobenen Metallen und Keramiken. Da bei der Herstellung von CuInSe_2 -Solarzellen Temperaturen von etwa $500\text{ }^\circ\text{C}$ benötigt werden, können Kunstfasern nicht zum Einsatz kommen. Die von uns verwendeten Glasfasertextilien sind bis ca. $550\text{ }^\circ\text{C}$ belastbar. Sie sind gegenüber typischerweise verwendeten Floatglas-Substraten um den Faktor 3 kostengünstiger und wesentlich leichter.

Um die gewobenen Glasfasern für die weitere Verarbeitung vorzubereiten, müssen Webhilfsstoffe (die sogenannte Schlichte) von den Fasern entfernt werden. Hierzu wurde ein geeignetes Verfahren entwickelt. In *Abb. 1* ist eine Glasfasertextilie dargestellt, die entsprechend behandelt wurde.



F. Heinemeyer
Marc Köntges
ISFH
f.heinemeyer@isfh.de

Dierk Knittel
Deutsches
Textilforschungszentrum
Nord-West e.V.

Abbildung 1:
Glasfasergewebe mit
Kett- und Schussfäden

Abbildung 2:
Gewebe mit
Lackzwischen-
schicht und
Molybdänschicht

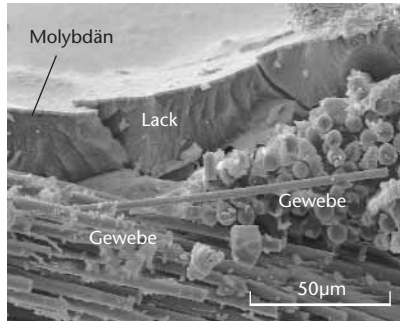
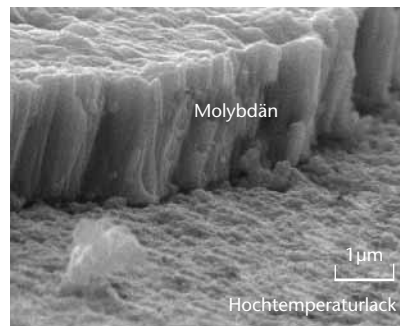


Abbildung 3:
Detailaufnahme
der Oberfläche der
Lackschicht und auf-
gesputterte Molybdän-
schicht



Der größte Nachteil der textilen Substrate ist die durch die Verwebung der Fäden hervorgerufene hohe Oberflächenrauigkeit, die zu Kurzschlüssen in der Solarzelle führt. Dieses macht den Einsatz einer Zwischenschicht zur Einebnung notwendig. Die *Abb. 2* zeigt das Gewebe mit einer von uns entwickelten hochtemperaturbeständigen Lackschicht, die die vorhandenen Höhenunterschiede ausgleicht. In *Abb. 3* ist zu sehen, dass die sehr feine Oberflächenstruktur des Lackes das Aufbringen weiterer Schichten ermöglicht, ohne zu Kurzschlüssen in der Solarzelle zu führen.

Auf der Lackschicht werden als Rückkontakt eine Molybdänschicht, als Absorber Kupfer-Indium-Diselenid (CuInSe_2), als Zwischenschicht Cadmiumsulfid (CdS) und als Frontkontakt aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) aufgebracht, wie schematisch in *Abb. 4* dargestellt ist. Die Herstellung dieser Schichtstapel wird zur Zeit durchgeführt. Unsere Konzeption sieht vor, die Solarzellen auf textilen Substraten auf einfache Art durch Kleben und Nähen eines leitfähigen Fadens zu Modulen zu verschalten.

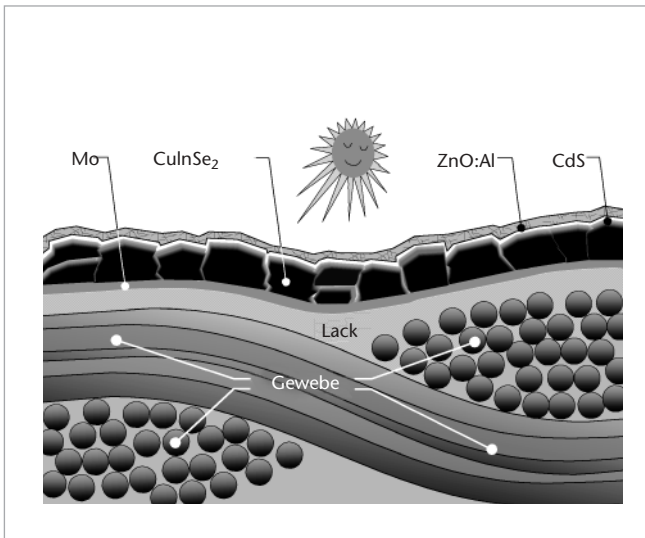


Abbildung 4:
Darstellung der
Schichtfolge einer
 CuInSe_2 -Solarzelle
auf einem Gewebe-
substrat

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen Otto von Guericke e.V. für die Förderung unter Projektnummer 13007.

Das CISLAB in Jena

W. Witthuhn
H. Metzner
Th. Hahn
U. Reislöhner
M. Gossla
J. Cieslak
A. Dietz
J. Eberhardt
A. Joswig
R. Lauck
C. Voigt
J. Wagner
Universität Jena
ofw@uni-jena.de

Das CISLAB in Jena beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung chalkogenhaltiger Verbindungshalbleiter – dabei insbesondere auch mit epitaktischen Schichten – für photovoltaische und optoelektronische Anwendungen. Dazu stehen eine Vielzahl von präparativen und analytischen Möglichkeiten zur Verfügung, über die wir hier einen kurzen Überblick geben.

Beschichtungsanlagen

Unser zentrales Instrument zur Herstellung epitaktischer Schichten über Molekularstrahlepitaxie (MBE) ist die MBE-Anlage NEBULA. *Abb. 1* zeigt eine Ansicht von NEBULA, die mit vier Metallquellen zur Verdampfung von Kupfer, Indium, Gallium und Aluminium und mit einer selbstentwickelten Schwefel-Cracker-Zelle ausgestattet ist. Substrate bis zu einem Durchmesser von vier Zoll können bis auf 1.200°C im Ultrahochvakuum geheizt werden. Zur in situ-Kontrolle der einkristallinen Oberflächen von Substraten und Filmen steht ein RHEED-Elektronenbeugungssystem zur Verfügung. In einer weiteren MBE-Anlage (GOBELIN) können die epitaktischen Filme außerdem über LEED (low energy electron diffraction) und Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) charakterisiert werden.

Die MBE-Anlagen dienen auch zur Abscheidung polykristalliner Filme über physical vapour deposition (PVD). Polykristalline photoaktive Schichten können zusätzlich entweder in einem zweistufigen Prozess über sputtering der Metallschichten (precursor) und nachfolgendes reaktives Anlassen (RA) oder aber über closed space sublimation (CSS) hergestellt werden. Für diese Prozesse sind eine Sputter-

anlage (RF und DC) mit zwei 6-Zoll-Kathoden und Schleuse sowie zwei Hochvakuum-CSS-Anlagen in Betrieb. Zur thermischen Nachbehandlung der Proben stehen verschiedene Temperöfen zur Verfügung.

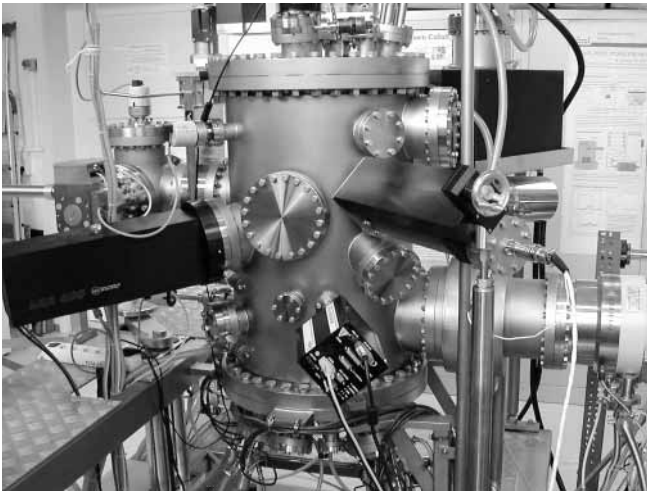


Abbildung 1:
MBE-Anlage Nebula

Beschleunigeranlagen

Das IFK in Jena besitzt eine Reihe leistungsfähiger Beschleunigeranlagen, die vom CISLAB für die Ionenstrahl-Analyse und die Ionenstrahl-Modifikation von Halbleiterschichten genutzt werden. Ionenstrahlen im Energiebereich bis zu einigen Mega-Elektronenvolt (MeV) liefert die TANDETRON-Beschleunigeranlage JULIA, die vom CISLAB hauptsächlich zur Schichtanalyse über Rutherford-Rückstreuung (RBS) genutzt wird. *Abb. 2* zeigt eine Ansicht der Anlage JULIA. Ein typisches RBS-Spektrum einer Cu-In-Schicht ist in *Abb. 3* wiedergegeben. Das Spektrum liefert Schichtdicke und -zusammensetzung und ermöglicht eine quantitative Erfassung der Rauigkeit.

Abbildung 2:
Ansicht der
Beschleunigeranlage
JULIA



Zur Dotierung dünner Halbleiter-Schichten stehen daneben der 400 kV-Implanter ROMEO und die Niederenergie-Implantationsanlage LEILA zur Verfügung. Wegen der niedrigen Implantationsenergie von typischerweise 100 eV eignet sich LEILA insbesondere zur Dotierung mit Wasserstoff unter weitgehender Vermeidung implantationsbedingter Strahlenschäden. *Abb. 4* zeigt als Beispiel das Ergebnis eines H-Implantationsexperiments. Über eine Kapazitätsmessung (C-V) gelingt der Nachweis, dass flache Akzeptoren im Solarzellenmaterial CdTe mit Wasserstoff passiviert werden.

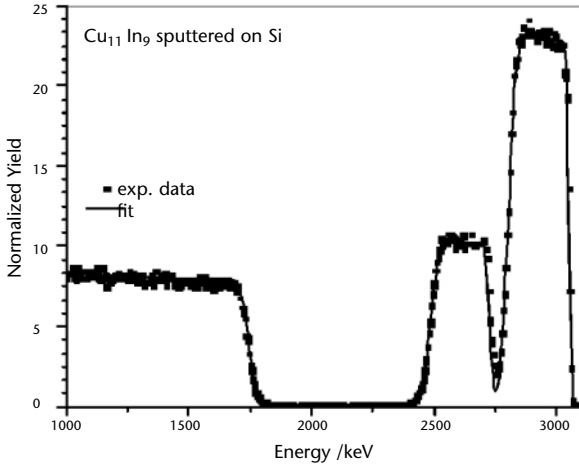


Abbildung 3:
RBS-Spektrum einer Cu-In-Schicht (precursor) auf Silizium. Das Spektrum ergibt Schichtdicke und -zusammensetzung und zeigt, dass der precursor glatt aufgewachsen ist.

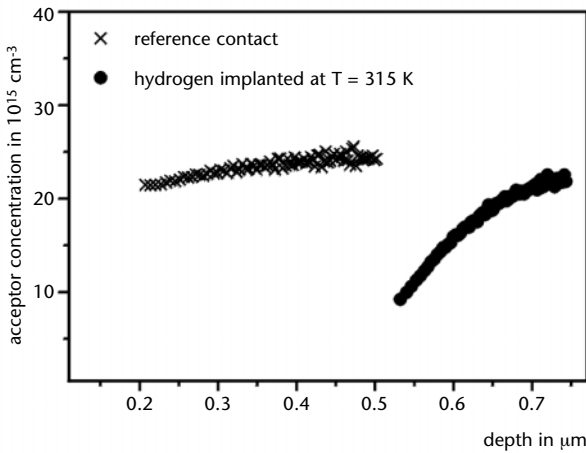
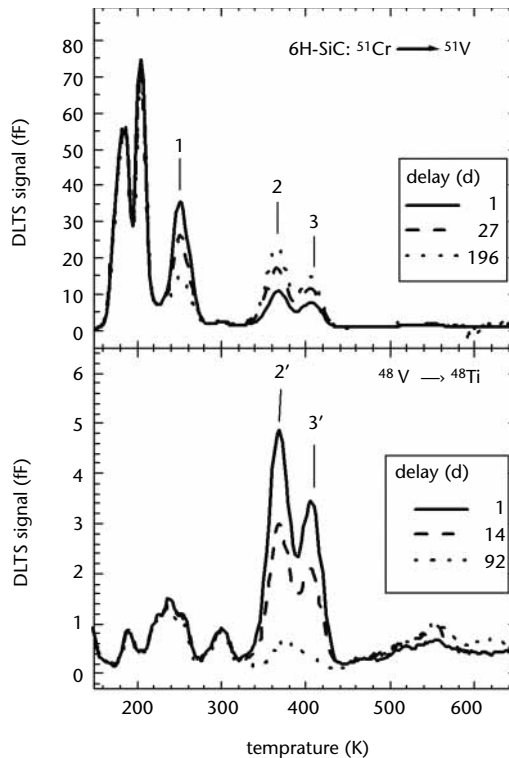


Abbildung 4:
C-V-Messung am Solarzellenmaterial CdTe vor und nach Dotierung mit Wasserstoff mittels LEILA. Die Messung zeigt die Passivierung der flachen Akzeptoren bis zu einer Tiefe von 0,5 μm als Folge der Wasserstoffbeladung.

Analytische Methoden

Von besonderem Interesse für die Funktion von Solarzellen ist die Spektroskopie elektrisch aktiver Zentren in photoaktiven Halbleiterschichten. Dazu wenden wir im CISLAB die Admittanz-Spektroskopie und die deep level transient spectroscopy (DLTS) an. Bei der besonders empfindlichen Methode der DLTS besteht oft das Problem, dass beobachtete Bandlückenniveaus bestimmten Störstellen nicht eindeutig zugeordnet werden können.

Abbildung 5:
DLTS-Spektren gemessen an SiC unter Verwendung zweier radio-tracer. Über das Anwachsen bzw. Abfallen des Messsignals mit der Zeit nach der radio-tracer-Dotierung ergibt sich eine klare Identifizierung der Vanadium-korrelierten Bandlücken-zustände.



Eine Lösung dieses Problems bietet die am IFK etablierte radio-tracer DLTS, die am Beispiel Vanadium-korrelierter Niveaus in SiC in *Abb. 5* dargestellt ist.

Ergänzt wird die Palette der elektrischen Methoden durch einen I-V-Messplatz mit Solarsimulator (AM 1.5) und einen Aufbau zur Messung der spektralen Empfindlichkeit von Solarzellen. Zugang zu elektro-optischen Charakterisierungsmethoden wie Photolumineszenz-Spektroskopie und Photoreflexion haben wir über unsere Kooperationspartner an der TU Ilmenau (Prof. Gobsch, Dr. Goldhahn).

Als strukturelle Charakterisierungsmethoden stehen uns in Jena außerdem die hochauflösende Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) und die Methoden der Röntgenbeugung (XRD) zur Verfügung. Als Beispiel zeigen wir in *Abb. 5* die mittels XRD vermessene Gitteranpassung epitaktischer Schichten des Chalkopyrithalbleiters $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ an Silizium. Für eine Gallium-Konzentration von $x \approx 50\%$ ergibt sich eine perfekte Gitteranpassung.

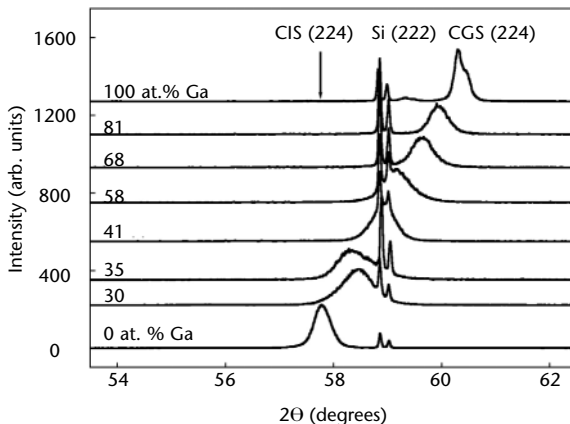


Abbildung 6:
Mit XRD vermessene Gitteranpassung epitaktischer Schichten des Chalkopyrithalbleiters $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{S}_2$ an Silizium. Für eine Gallium-Konzentration von $x \approx 50\%$ ergibt sich eine perfekte Gitteranpassung.

Molecular Beam Epitaxy of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ on Si

Th. Hahn
J. Cieslak
H. Metzner
J. Eberhardt
M. Müller
U. Kaiser
U. Reislöhner
W. Witthuhn
J. Kräußlich
Universität Jena
hahn@pinet.uni-jena.de

R. Goldhahn
F. Hudert
Technische Universität
Ilmenau

In recent years impressive achievements concerning thin film solar cells based on chalcopyrite compound semiconductors have been reached, resulting in the realisation of several pilot plants for commercial exploitation. However, the best reported efficiencies for $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -based devices, although remarkably high, are still considerably lower as compared to single crystalline solar cells based on Si or GaAs. Here, the question arises, how far the polycrystalline nature of these materials limits their efficiencies.

Single crystalline materials, either obtained by single crystal or epitaxial growth, bear the possibility to check the beneficial or disadvantageous influence of grain boundaries and interfaces in these compounds. In recent years we have developed a process for the growth of the sulphide-based chalcopyrite system $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ (CIGS) on Si substrates via molecular beam epitaxy (MBE) from elemental sources.

Fig. 1 depicts the bandgap energies of various semiconductors as a function of their lattice constants. As can be seen, the sulphide chalcopyrite system stands very close to the lattice constant of Si and thus bears the possibility of a monolithic integration of a direct semiconductor into Si-technology. Via the adjustment of the Ga-content, the bandgap energies can be tuned over a wide range and the lattice mismatch to the employed substrate can be eliminated, as illustrated in *Fig. 2-4*.

Furthermore, apart from their unique optoelectronic properties, important information about the structural variations in chalcopyrite thin films can be drawn from epitaxial layers. As an example, a metastable ordering, called CuAu-type ordering, was predicted theoretically, but it was not until epitaxial thin layers of CuInS_2 were available that this metastability in chalcopyrites could be verified experimentally (Fig. 5).

On the other hand, as depicted in Fig. 6, MBE growth of CuGaS_2 always leads to the highly ordered chalcopyrite structure. Thus, through variation of the deposition parameters and compositions, MBE grown CIGS offers the possibility for a wide, systematic variation of electronic, optical, and structural properties of photoactive layers in thin film devices.

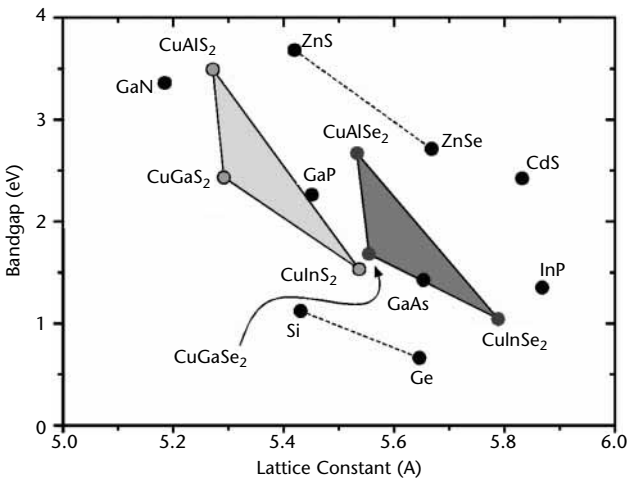
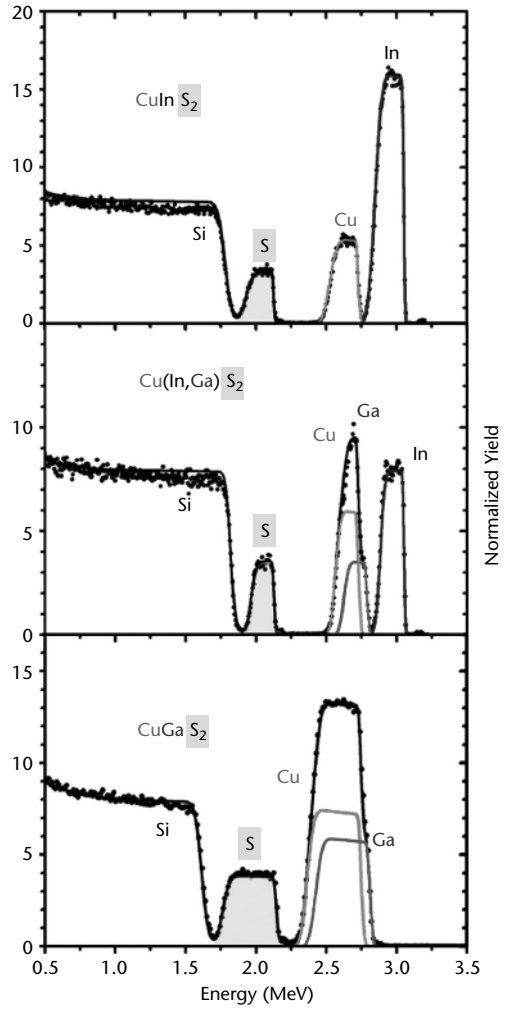


Figure 1:
Bandgap energies of common semiconductors as a function of their lattice constants

Figure 2:
Rutherford backscattering
spectra (RBS) of CIGS
thin films with varying
Ga-content reveal a
high homogeneity of
the epitaxial layers



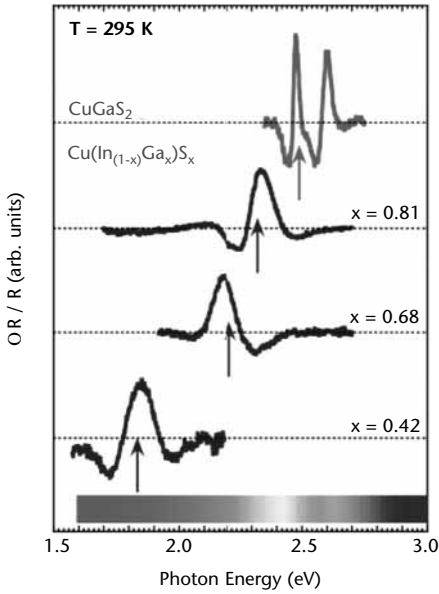


Figure 3:
Photoreflection (PR) measurements of CIGS thin films with varying Ga-content. The arrows indicate the respective bandgap-energies at room temperature which varies continuously from 1.52 eV for pure CuInS_2 to 2.52 eV for pure CuGaS_2 .

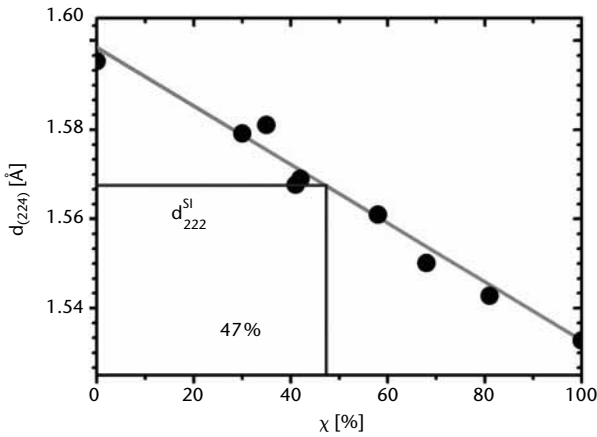


Figure 4:
Lattice constants in CIGS epitaxial layers as a function of the Ga-content x . Perfect lattice match to Si is achieved at $x = 47\%$.

Figure 5:

High-resolution transmission electron microscope image of pure CuAu-ordering in CIGS. The metastable CuAu-ordering can be identified by the alternating light and dark grey cationic planes in [001]-direction. The inset to the image shows a simulation of the CuAu-ordering for comparison.

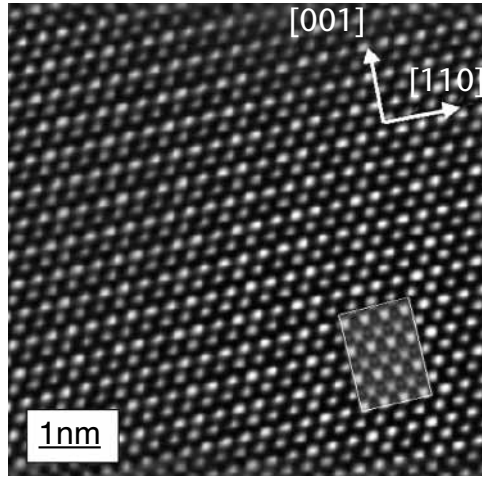
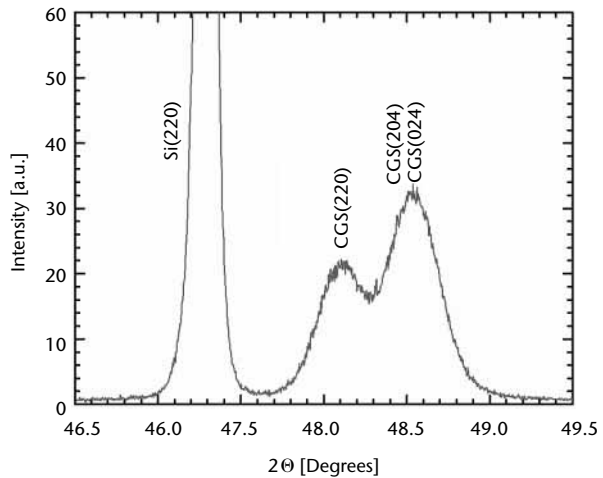


Figure 6:

X-ray diffraction scan of the (220)/(204) reflexions of CuInGa_2 taken in Bragg-Brentano geometry. The splitting of the two reflexions is due to the tetragonal nature of the highly ordered chalcopyrite structure.



Grundlagenuntersuchungen zum Wachstum und zu Eigenschaften von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Module und Solarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)Se₂, kurz CIGS genannt, haben ein sehr hohes Wirkungsgrad- und Entwicklungsniveau erreicht. CIGS-Solarzellen sind derzeit im Stadium der Markteinführung. Allerdings sind mit der Produktion immer noch hohe Kosten und ein hohes Risiko verbunden. Neue Ansätze für eine kostengünstige Produktion durch die Material- und Energieersparnis sowie durch die Verkürzung der Prozesszeiten des Durchsatzes und des Wirkungsgrades sind daher unumgänglich.

Die Entwicklungen am IPE (Institut für Physikalische Elektronik) der Universität Stuttgart sind dem Ziel, einen Wirkungsgrad von 20% zu erreichen, sehr nahe. Die neuesten Ergebnisse demonstrieren das große Entwicklungspotenzial dieses Solarzellentyps, nicht nur bezüglich des Wirkungsgrades, sondern auch bezüglich des Materialverbrauchs, der Prozesszeiten und der Verwendung kostengünstiger Substrate. Die Forschungsarbeiten am IPE sollen dieses Entwicklungspotenzial im Labormaßstab ausschöpfen und damit die Voraussetzungen für erfolgreiche Weiterentwicklungen schaffen. Die technologische Ausstattung erlaubt grundlegende Materialuntersuchungen für Solarzellen auf höchstem Wirkungsgradniveau, das bei Standardzellen am IPE über 16% liegt. Grundlagenuntersuchungen am IPE verfolgen zum einen das Ziel bis an die Wirkungsgradgrenzen des CIGS-Solarzellensystems vorzustoßen und zum andern die Möglichkeiten des Materials bezüglich der Optimierung des Herstellungsprozesses auszuschöpfen.

H.W. Schock
G. Hanna
K. Orgassa
T. Schlenker
J.H. Werner
Universität Stuttgart
hans-werner.schock@
hmi.de

Die folgenden Ergebnisse sind aus dem breiten Spektrum von Grundlagenuntersuchungen am IPE herausgegriffen. Sie betreffen Fragestellungen des Wachstums der Absorberschichten und deren für die Solarzellen wichtigen optischen Eigenschaften.

Entscheidend für Schichten mit geringer Defektdichte ist ein gleichmäßiges Wachstum mit homogener Nukleationsdichte. Insbesondere bei geringen Schichtdicken ist die Kontrolle des Wachstumsprozesse eine wichtige Voraussetzung für die Herstellung von Schichten mit guter Qualität. *Abb. 1* zeigt Rasterelektronenmikroskop-Bilder der frühen Wachstumsphase von CIGS-Schichten auf gesputtertem Mo bei verschiedenen Aufdampfpraten.

Abbildung 1:

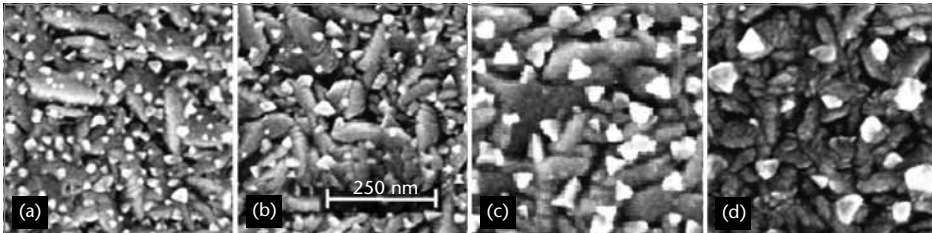


Abb. 1

Rasterelektronenmikroskop-Bilder der Nukleation von CIGS auf gesputterten Mo-Schichten bei konstanter Substrattemperatur $T_{\text{Sub}} = 550^\circ\text{C}$ und verschiedenen Aufdampfpraten R (a) $R = 8.2 \text{ \AA s}^{-1}$, (b) $R = 3.0 \text{ \AA s}^{-1}$, (c) $R = 1.2 \text{ \AA s}^{-1}$, (d) $R = 0.6 \text{ \AA s}^{-1}$

Die hellen Flecken sind CIGS-Keime, die dunklen ovalen Strukturen zeigen die Morphologie der Mo-Oberfläche. Die Keimdichte sinkt mit kleinerer Aufdampfprate und steigender Substrattemperatur. Aus der Auswertung dieser Aufnahmen lassen sich Daten über den grundlegenden Wachstumsprozess gewinnen. *Abb. 2* zeigt die aus Raster-

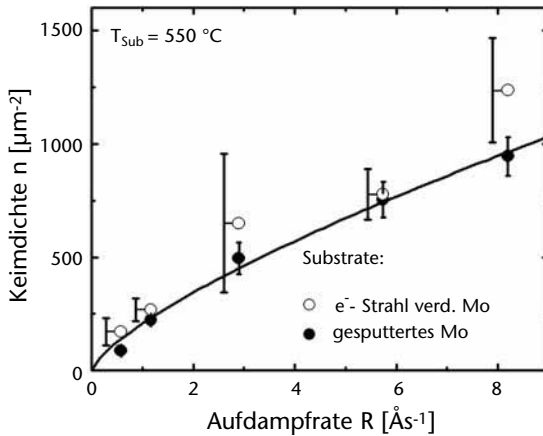
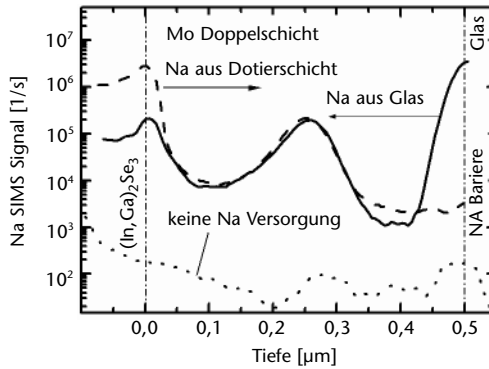


Abbildung 2:
Aus Rastermikroskop-
bildern abgeleitete
Keimdichten bei konstan-
ter Substrattemperatur
 T_{sub} in Abhängigkeit von
der Aufdampfrate. Die
durchgezogene Linie
beschreibt homogene
Nukleation. Mit größeren
Aufdampfarten erhöht
sich die Keimdichte.

elektronenmikroskopbildern abgeleiteten Keimdichten bei konstanter Substrattemperatur und variabler Rate. Die durchgezogene Linie beschreibt homogene Nukleation. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der Keimdichten. Obwohl sich gesputterte und aufgedampfte Mo-Schichten strukturell stark unterscheiden, ändert sich das Nukleationsverhalten kaum. Im Rahmen dieser Arbeiten konnten Solarzellen mit einer Schichtdicke unter $0.5 \mu\text{m}$ und Wirkungsgrade um 11 % hergestellt werden.

Ein besonders wichtiger Aspekt für die Herstellung von CIGS-Absorberschichten für Solarzellen ist die Wirkung von Na auf die Eigenschaften der Schichten. Nur mit Na können CIGS-Schichten mit guter elektronischer Qualität hergestellt werden. Die Verteilung von Na zwischen CIGS- und Mo-Schicht bestimmt neben der von der Na-Quelle (z. B. NaF-Precursor-Schicht oder Na aus dem Glas) eingebrachten Gesamtmenge an Na den endgültigen Na-Gehalt in der CIGS-Schicht. Dabei spielt die Mo-Schicht eine zentrale Rolle.

Abbildung 3:
Verlauf der Na-Konzentration in einer mit zwei Durchläufen gesputterten Doppelschicht. Na verteilt sich in der Mo-Schicht unabhängig von der Lage der Na-Quelle. Die Konzentration im Mo ist von der lokalen Speicherkapazität der Schicht abhängig.



Die Untersuchung in *Abb. 3* zeigt, dass sich Na unabhängig von der Diffusionsrichtung gleichmäßig in der Mo-Schicht verteilt. Deshalb hat die Na-Diffusion in der Mo-Schicht keinen Einfluss auf die Na-Verteilung zwischen beiden Schichten. Im Gegensatz dazu ist die Speicherkapazität der Mo-Schicht für Na ein relevanter Parameter für die Na-Verteilung zwischen CIGS- und Mo-Schicht. Unter normalen Prozessbedingungen wird ca. fünfmal mehr Na in der Mo-Schicht gespeichert als in der CIGS-Schicht, bis die Mo-Schicht mit Na gesättigt ist. Das bedeutet, dass eine größere Speicherkapazität der Mo-Schicht zu einer kleineren Na-Konzentration der CIGS-Schicht führt, wenn die Gesamtmenge an Na konstant bleibt. Wenn die Mo-Schicht mit Na gesättigt ist, bewirkt eine weitere Erhöhung des gesamten Na-Gehalts nur noch eine Erhöhung der Na-Konzentration in der CIGS-Schicht, wie *Abb. 4* zeigt.

Die Herstellung von Solarzellen mit dünnen Absorberschichten erfordert die Optimierung der Zelle als optisches System. Die Ausbreitung des Lichts in jedem homogenen Material wird durch den komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n - ik$ beschrieben, wobei der Brechungsindex n und

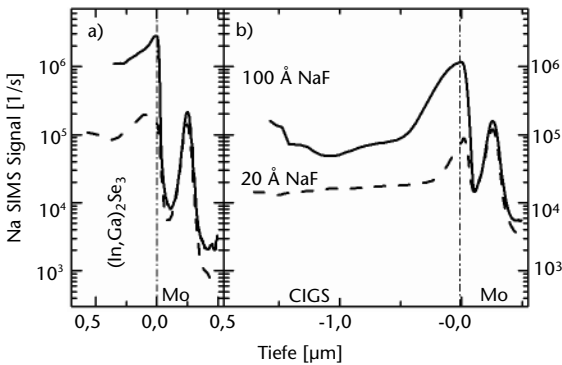


Abbildung 4:
Na-Konzentration in a) $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$, Mo und b) CIGS-Mo-Schichtfolgen. Die Na-Konzentration in der Schicht Mo ist gesättigt, so dass eine Veränderung des gesamten Na-Gehalts nur die Na-Konzentration in der CIGS-Schicht verändert.

der Extinktionskoeffizient k als optische Konstanten des Material bezeichnet werden. Diese Größen bestimmen insbesondere die optische Reflexion an den Oberflächen und Grenzflächen der Schichten und die Lichtabsorption in den Schichten. Daten über die optischen Konstanten von CIGS liegen in der Literatur bereits vor, allerdings fehlt ein geschlossener Datensatz für Dünnschichten des Legierungssystems $\text{Cu}(\text{Ga,In})\text{Se}_2$.

Diese Daten sind Voraussetzung für eine zuverlässige Beschreibung und Modellierung der Bauelemente. Relevante Daten lassen sich nur mit den dafür geeigneten Methoden gewinnen, d. h. sowohl die Proben als auch das Messverfahren müssen möglichst nahe an die Eigenschaften der Schichten in Solarzellen und die Betriebsbedingungen bei Sonnenbestrahlung herankommen. Ausgangsmaterialien für die Messungen sind daher Dünnschichten aus laufendem Herstellungsprozess. Aus den Messungen der Transmission und Reflexion bei senkrechtem Einfall und den dazu gehörigen Auswertungen entstand ein vollständiger Datensatz für das gesamte $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Legierungssystem.

Abb. 5 zeigt die optischen Konstanten von $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ -Dünnschichten (durchgezogene Linien) [5]. Die Proben sind auf Glassubstrate in Prozessen aufgewachsen, wie sie auch für die Solarzellenherstellung verwendet werden. Die Fehlerbalken für n und k berücksichtigen die Unsicherheit der Auswertemethode bezüglich der Schichtdicke. Die gepunkteten Linien zeigen Daten aus ellipsometrischen Messungen an Volumenmaterial aus der Literatur [3,4]. Die eigenen Messungen liefern zuverlässige Daten für die Optimierung der der Solarzellen [5].

Abbildung 5:

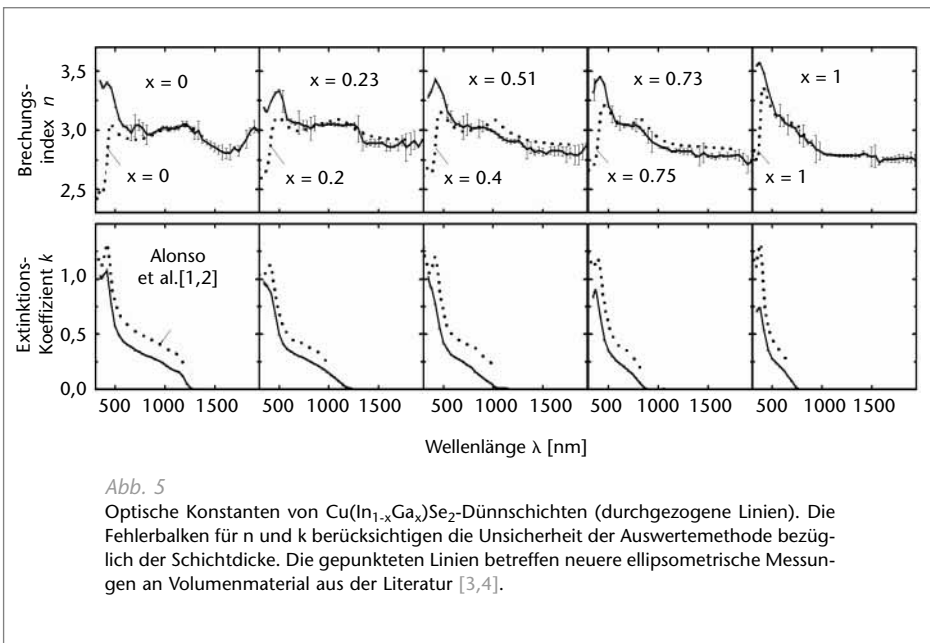


Abb. 5

Optische Konstanten von $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ -Dünnschichten (durchgezogene Linien). Die Fehlerbalken für n und k berücksichtigen die Unsicherheit der Auswertemethode bezüglich der Schichtdicke. Die gepunkteten Linien betreffen neuere ellipsometrische Messungen an Volumenmaterial aus der Literatur [3,4].

Literatur

- [1] T. Schlenker, H. W. Schock, and J. H. Werner, Initial Growth Behavior of Cu(In,Ga)Se₂ on Molybdenum Substrates, *J. Cryst. Growth* 259, 47 (2003).
- [2] G. Hanna, S. Schleußner, U. Rau, H.W. Schock, and J.H. Werner, wird veröffentlicht in Proc. 3rd World Conf. Photovolt. Solar Energy Conversion (Osaka, Japan 2003).
- [3] M. I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, and N. Yamamoto, *Phys. Rev. B* 63, 075203 (2001)
- [4] M. I. Alonso, M. Garriga, C. A. Durante Rincón, E. Hernández, and M. León, *Appl. Phys. A* 74, 659 (2002).
- [5] K. Orgassa, U. Rau, H.W. Schock, and J. H. Werner, wird veröffentlicht in Proc. 3rd World Conf. Photovolt. Solar Energy Conversion (Osaka, Japan 2003).

In-situ Process Monitoring for Chalcopyrite Thin Films

Ch. Pietzker
E. Rudigier
J. Djordjevic
R. Scheer
HMI
scheer@hmi.de

The growth of polycrystalline CuInSe_2 and CuInS_2 thin films for solar cells can be accomplished by the principal path ways (1) post-chalcogenisation of metallic precursors layers and (2) simultaneous deposition of metals and chalcogen. In order to learn more about the mechanisms and the reaction kinetics, in situ investigations have been performed using bulk sensitive (XRD) and surface sensitive in situ methods. Simultaneously, the processes have been monitored by laser light scattering (LLS). The latter is a simple and fast technique which is apt for process control even in production [1].

Energy dispersive X-ray diffraction (EDXRD) and LLS experiments have been conducted at the Hasylab (DESY). With a time resolution of 15 s, EDXRD is able to resolve phase transitions which occur during the sulfurization of metallic Cu/In layers. *Fig. 1* gives a series of EDXRD spectra recorded during the sulfurization of the metallic precursor. The graphs depict the time evolution of several peaks during a sulfurization experiments (bottom trace represents the ramp-up start). Clearly, the evolution of the CuInS_2 (112) diffraction is visible. This diffraction occurs already in the ramp-up period of the substrate and comes along with a strong decrease of the LLS intensity.

The area of the diffraction peaks is determined for each spectrum in *Fig. 1* and is plotted as a function of time in *Fig. 2*. The graph also contains the substrate temperature during the course of the sulfurization process. Due to the penetration depth of X-rays in the investigated wavelength range, the area of the diffraction peaks can, in a first appro-

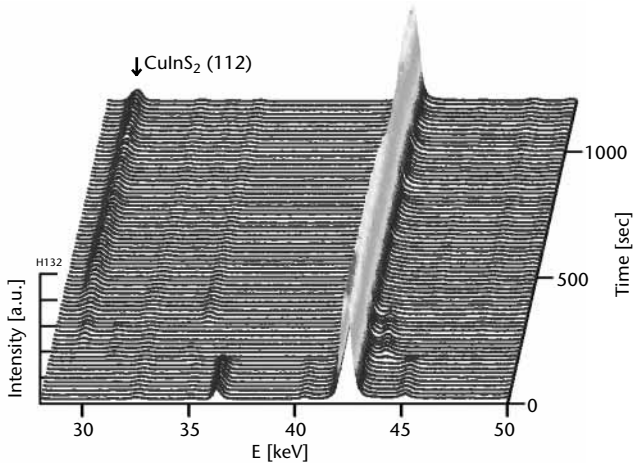


Figure 1:
Time series of EDXRD spectra during the sulfurization of a Cu-rich CuIn precursor on a molybdenum coated soda lime glass, 5 min heat up time, $T_{sub} = 500^{\circ}\text{C}$

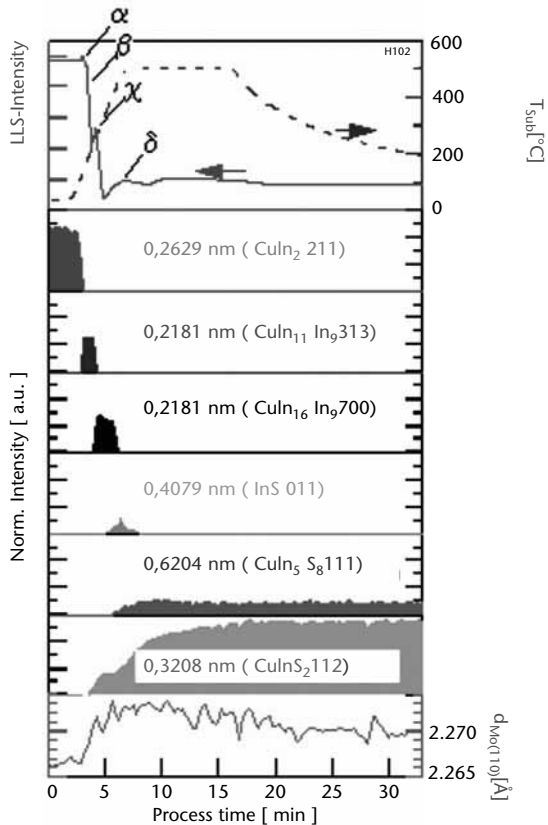
ximation, be considered as an indicator of a phase's volume fraction. From Fig. 2 a variety of phase transitions can be appreciated. These are intermetallic transitions and metal-semiconductor transitions. In addition, the position of the EDXRD peaks can be used to determine stress development in the layers. Fig. 2 gives the example of the Mo (110) lattice spacing as a function of time.

The combination of both optical and structural techniques has allowed the assignment of the following laser light transient features. The assignments, derived from Fig. 2, were:

- α : $\text{CuIn}_2 \rightarrow \text{Cu}_{11}\text{In}_9$
- β : surfacial CuInS_2
- χ : $\text{Cu}_{11}\text{In}_9 \rightarrow \text{Cu}_{16}\text{In}_9$

These assignments are very useful for the application of the LLS method for process control and were the basis for a patent application for an optically controlled chalcogenization process. We prepared solar cells from CuInS_2 films formed in the in-situ EDXRD chamber. Since they exhibited up to 10.6% efficiency, the relevance of these model experiments is demonstrated.

Figure 2:
(top) Temperature profile and LLS intensity, (middle) intensity of characteristic diffraction peaks and (bottom) EDXRD lattice spacings of Mo from the annealing of a Cu,In precursor ($\text{Cu/In} = 0.7$) on Mo/glass. Phases identified are given in parenthesis. Details of the process are 5 min heating-up, 10 min hold, and passive cooling. The d-spacing of the Mo 110 peak reveals stress release in the ramp-up period.



Literature

- [1] Ch. Pietzker, E. Rudigier, D. Bräunig, and R. Scheer, in 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference; Vol. II, edited by B. McNelis, W. Palz, H.A. Ossenbrink, and P. Helm (WIP, Munich, Munich, 2001), p. 1031.