

**Prozessentwicklung und Solarzeleigenschaften von
nanopartikulären precursorbasierten $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Schichten**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

der KIT-Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik
des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Ines Klugius
geb. in Stuttgart-Bad Cannstatt

Tag der mündlichen Prüfung: 01.02.2019

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing Michael Powalla
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Hans-Werner Schock

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Formelzeichen und Abkürzungen	v
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ (CIGS) - Dünnschichtsolarzellen	5
2.1.1 Physikalische Eigenschaften von CIGS	5
2.1.2 Aufbau und Funktionsweise von CIGS-Dünnschichtsolarzellen	8
2.2 Deposition des CIGS-Absorbers	10
2.2.1 Verfahren zur vakuumbasierten CIGS-Abscheidung	10
2.2.2 Verfahren zur tintenbasierten CIGS-Abscheidung	12
2.2.3 Selenisierung bei sequentiellen Verfahren	17
2.3 Nanopartikel zur CIGS-Herstellung	19
2.3.1 Suspensionen von Nanopartikeln	19
2.3.2 Herstellung von Nanopartikeln	23
3 Präparative und analytische Methoden	25
3.1 Präparative Methoden	25
3.1.1 Tintenpräparation	25
3.1.2 Precursorschichtaufbringung durch Rakeln	27
3.1.3 Precursorschichtaufbringung durch Kathodenzerstäubung	28
3.1.4 CIGS-Abscheidung durch Koverdampfung der Elemente	29
3.1.5 Abscheidung des Solarzellen-Schichtstapels	29
3.2 Analytische Methoden	30
3.2.1 Morphologie	30
3.2.2 Chemische Zusammensetzung	31
3.2.3 Strukturbestimmung	33
3.2.4 Optoelektronische Eigenschaften	35

4	Prozessentwicklung und -analyse für die Selenisierung von nanopartikulären Precursorschichten	39
4.1	Precursorschichten für die CIGS-Herstellung	40
4.1.1	Übersicht über Precursorschichten für die CIGS-Herstellung	40
4.1.2	Precursorschichten aus CuInSe ₂ -Partikeln	41
4.1.3	Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln	43
4.1.4	Precursorschichten aus Cu(In,Ga)S ₂ -Partikeln	47
4.1.5	Gesputtete Referenz-Precursorschichten	50
4.2	Selenisierung im Transportgas	52
4.2.1	Selenisierung im Transportgas - Funktionsweise des Rohrofens	52
4.2.2	Verlauf der Selenisierung im Transportgas	57
4.2.3	Zusammenfassung des Verlaufs der Selenisierung im Transportgas	69
4.3	Selenisierung in der Se-Kammer	72
4.3.1	Selenisierung in der Se-Kammer - Funktionsweise des RTA-Ofens	72
4.3.2	Optimierung des Molybdän-Rückkontakts in Bezug auf die Selenisierung in der Se-Kammer	77
4.3.3	Verlauf der Selenisierung in der Se-Kammer	81
4.3.4	Zusammenfassung des Verlaufs der Selenisierung in der Se-Kammer	89
4.4	Diskussion der Selenisierung von nanopartikulären Precursorschichten	92
5	Einfluss von Herstellungsparametern auf Solarzellen aus nanopartikulären CIGS-Absorber-Schichten	99
5.1	Solarzellen aus CuInSe ₂ -Partikeln - Photovoltaik aus der Spraydose?	99
5.1.1	Unbehandelte CuInSe ₂ -Partikel-Schichten	100
5.1.2	Unbehandelte CuInSe ₂ -Partikel-Schichten mit Rückkontakt-Strukturierung	102
5.1.3	Selenisierung von CuInSe ₂ -Partikel-Schichten im Transportgas	107
5.1.4	Selenisierung von CuInSe ₂ -Partikel-Schichten in der Se-Kammer	108
5.2	Solarzellen aus reaktiven Kupfer- und Indium-Partikeln	109
5.2.1	Selenisierung von Cu- und In-Partikel-Schichten im Transportgas	109
5.2.2	Selenisierung von Cu- und In-Partikel-Schichten in der Se-Kammer	112
5.3	Solarzellen aus Cu(In,Ga)S ₂ -Partikeln - Volumenexpansion durch Ersetzen von S durch Se	113
5.3.1	Selenisierung von Cu(In,Ga)S ₂ -Partikel-Schichten in der Se-Kammer	113
5.3.2	Optimierung der Solarzellen aus Cu(In,Ga)S ₂ -Partikeln selenisiert in der Se-Kammer	116
5.4	Referenz-Solarzellen aus gesputterten Schichten	130
5.4.1	Selenisierung von gesputterten Schichten im Transportgas	130
5.4.2	Selenisierung von gesputterten Schichten in der Se-Kammer	132
5.5	Diskussion der Leistungsfähigkeit von Solarzellen aus nanopartikulären CIGS-Absorber-Schichten	133

5.5.1	Überblick	133
5.5.2	Diskussion der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien - Elektrische Verluste	136
5.5.3	Diskussion der Externen Quanteneffizienz - Optische Verluste und Rekombination	141
5.5.4	Zusammenfassung der Diskussion der Leistungsfähigkeit von Solarzellen aus nanopartikulären CIGS-Absorber-Schichten	144
6	Zusammenfassung	147
	Literaturverzeichnis	151
	Abbildungsverzeichnis	165
	Tabellenverzeichnis	169
	Anhang	171
	Veröffentlichungen	175
	Danksagung	179

Formelzeichen und Abkürzungen

I-III-VI ₂ -Halbleiter	Verbindungshalbleiter, Verbindung von Elementen aus der I., III. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems
α	Absorptionskoeffizient
α -Phase	Chalkopyrit, CuInSe ₂
β -Phase	ODC, engl.: <i>ordered defect compound</i> , CuIn ₃ Se ₅ und CuIn ₅ Se ₈
δ -Phase	Sphalerit, engl.: <i>cation disordered</i> , CuInSe ₂
ζ	ζ -Potential, Potential an der Scherebene
η	Wirkungsgrad
Λ	Gitterperiode
λ	Wellenlänge
Φ	Photonenfluss
Ψ	Elektrostatistisches Potential
a	Gitterkonstante
A ₁	Darstellung aus der Gruppentheorie, Anionen-Schwingung
AM	Air Mass
A _H	Hamakerkonstante
a-Se	amorphes Selen
ATM	Atmosphärendruck
B ₂ ¹	Darstellung aus der Gruppentheorie, longitudinale optische Moden
c	Gitterkonstante
CBD	Abscheidung im chemischen Bad, engl.: <i>chemical bath deposition</i>
CGI	[Cu]/([Ga]+[In])-Verhältnis
CGS	CuGaSe ₂ / CuGaS ₂
CIGS	Cu(In,Ga)Se ₂ / Cu(In,Ga)S ₂
CIS	CuInSe ₂ / CuInS ₂
d	Durchmesser
d_{MoSe_2}	MoSe ₂ -Schichtdicke
D	Diodenfaktor
D2, D3	Suszeptor-Deckel
DC	Gleichstrom
DMSO	Dimethylsulfoxid

FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN

DLVO-Theorie	Theorie nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek
e	Elementarladung
E_2	Darstellung aus der Gruppentheorie, transversale optische Moden
E_C	niedrigste Energie des Leitungsbandes
E_F	Fermi-Energie
E_g	Bandlücke
E_g^{opt}	optische Bandlücke
E_V	höchste Energie des Valenzbandes
ED	Elektrodeposition
EDX	energie-dispersive Röntgenspektroskopie, engl.: <i>energy dispersive x-ray analysis</i>
EMPA	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Schweiz
EQE	externe Quanteneffizienz
FF	Füllfaktor
GGI	[Ga]/([Ga]+[In])-Verhältnis
h-Se	Selen in hexagonaler Modifikation
I_{Ph}	Photostrom
ILGAR	engl.: <i>ion layer gas reaction</i>
i-ZnO	undotiertes Zinkoxid
j	Stromdichte
j_0	Sperr sättigungsstromdichte
j_{MPP}	Stromdichte am MPP
j_{Ph}	Photostromdichte
j_{sc}	Kurzschlussstromdichte, engl.: <i>short circuit</i>
k_B	Boltzmannkonstante
m_{Se}	Selenmenge
MPP	Punkt maximaler Leistung, engl.: <i>maximum power point</i>
n	Stoffmenge
NP	Nanopartikel
P	Leistung
P_{max}	maximal entnehmbare Leistung
P_{MPP}	maximale Leistung am MPP
P_{Ph}	eingestrahelte Lichtleistung
P_{Se}	Prozessdruck
p_{Se}	Se-Partialdruck
PDT	Absorber-Nachbehandlung, engl.: <i>post deposition treatment</i>
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung, engl.: <i>physical vapor deposition</i>
pzc	engl.: <i>point of zero charge</i>
QE	Quanteneffizienz (Quantenausbeute)
QNR	Quasi-neutrale Region

R_s	Serienwiderstand
R_p	Parallelwiderstand
R	Allgemeine Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop
R2R	Rolle-zu-Rolle-Verfahren
RF	Hochfrequenz
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RLZ	Raumladungszone
RTA	engl.: <i>rapid thermal annealing</i>
RTP	engl.: <i>rapid thermal processing</i>
S3, S4	Suszeptor-Unterteile
SEL	engl.: <i>stacked elemental layers</i>
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SNMS	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie
SMSM-Konzept	engl.: <i>small molecule surface modification</i>
STC	Standardtestbedingungen, engl.: <i>standard test conditions</i>
T	Temperatur
T_P	Zieltemperatur der Proben während der Selenisierung im Se-Dampf-Fluss
T_{Se}	Zieltemperatur von Se-Quelle bzw. von Proben und Se-Quelle
$t_{Se,Abk}$	Abkühlzeit
t_{Se}	Selenisierungszeit
$t_{Se,Rampe}$	Aufheizzeit
$t_{Se,vor}$	Vorheizzeit der Selenquelle
V	Spannung
V_{MPP}	Spannung am MPP
V_{oc}	Leerlaufspannung, engl.: <i>open circuit</i>
W_B	Bornsche Abstoßung
W_{DS}	Wechselwirkungsenergie der Doppelschicht
W_{np}	Gesamtwechselwirkungsenergie für zwei Nanopartikel
$W_{vdW,np}$	Van-der-Waals-Wechselwirkung
x	Abstand zweier Nanopartikel
XRD	Röntgenbeugung, engl.: <i>X-Ray Diffraction</i>
ZAO	ZnO:Al, aluminiumdotiertes Zinkoxid
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg

Kapitel 1

Einleitung

Die Photovoltaik liefert einen großen Beitrag zur Stromgewinnung und ist damit eine Alternative zu den begrenzten fossilen Energieträgern. Ihr Beitrag zur Stromproduktion in Deutschland im Jahr 2017 betrug 7,0 % [1] und wird sich zum Erreichen der Klimaschutzziele noch signifikant steigern müssen.

Der Großteil der weltweit produzierten Solarmodule basiert auf der Silizium-Technologie. Deren Preise sind in den letzten Jahren stark gesunken. Dennoch geht mit der Herstellung von Siliziumsolarmodulen ein hoher Material- und Energieaufwand einher.

Hier liegt das große Potential der Dünnschichttechnologie: Durch ihren geringeren Materialverbrauch ist es möglich, die Materialkosten zu senken und die Energierücklaufzeit zu verringern. Wegen der geringen Absorberdicke ist die Beschichtung von flexiblen Substraten und sogar die Abscheidung im Rolle-zu-Rolle-Prozess möglich.

Mit einem Laborwirkungsgrad von 22,9 % besitzen Solarzellen aus dem Verbindungshalbleiter Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) den höchsten Wirkungsgrad in der Dünnschichttechnologie [2]. Damit haben sie polykristalline Siliziumsolarzellen mit einem Wirkungsgrad von 22,3% [3] überholt. Auch auf Modulebene ist die CIGS-Technologie (19,2 %) polykristallinen Siliziumsolarzellen (19,9 %) ebenbürtig [4].

Bisher basieren alle kommerziell erwerbbaaren CIGS-Module auf der Verwendung von Vakuum-Technologie. Da vakuumfreie Methoden hingegen weniger teure Anlagen benötigen und eine bessere Materialausbeute der wertvollen Ausgangsmaterialien versprechen, besteht ein anhaltendes Interesse an der Entwicklung dieser alternativen Abscheideprozesse. Sie bestehen im Allgemeinen aus einem Zwei-Stufen-Prozess mit einer Vorläufer- (Precursor-) Stufe und einer Heiz-Stufe in selenhaltiger Atmosphäre (Selenisierung bzw. Kristallisierung).

Vor allem das Drucken von Precursorschichten für die Absorberherstellung ist für die industrielle Herstellung interessant. Neben der hohen Materialausbeute, den niedrigeren Investitionskosten [5] und dem niedrigeren Energieverbrauch [6] ist hier ein weit höherer Durchsatz bei der Abscheidung zu erwarten. Für Rolle-zu-Rolle-Anwendungen werden sogar Depositions-Raten von mehreren Hundert Metern pro Minute vorausgesagt [7].

Für die Abscheidung eignen sich vor allem Suspensionen aus Nanopartikeln (oder: Tinten).

Nanopartikel haben besondere Eigenschaften wie eine hohe Reaktivität und eine gut kontrollierbare Zusammensetzung, welche diese Tinten ausnutzen.

Die größte Herausforderung bei alternativen, vakuum-freien Prozessen zur CIGS-Herstellung ist das Erreichen eines Wirkungsgrades, der mit CIGS-Solarzellen aus herkömmlichen Vakuum-Prozessen vergleichbar ist. Im Bereich der auf nanopartikulären Vorstufen basierenden CIGS-Absorberschichten wurden in der Vergangenheit die verschiedensten Ansätze verfolgt [8, 9]. Dennoch konnte noch keine marktreife Technologie zur vakuum-freien precursorbasierten CIGS-Abscheidung entwickelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird mit dem Rakelverfahren eine einfache Technik zur Precursor-Aufbringung aus der Flüssigphase verwendet und verschiedene nanopartikuläre Ansätze untersucht: Ein Tintensystem mit Cu- und In-Partikeln [10] und zwei Tintensysteme mit Chalkopyrit-Partikeln aus CuInSe_2 [11] und aus Cu(In,Ga)S_2 [12]. Dabei ist die Herstellung einer stabilen Suspension nur unter Zugabe von stabilisierenden Additiven möglich. Als Referenz dient eine mit Sputtertechnik abgeschiedene, gut reproduzierbare Precursorschicht [13, 14].

Die Umwandlung der Precursorschichten zu polykristallinem CIGS während der Selenisierung ist neben der Precursorabscheidung ein zentraler Punkt bei der Herstellung von alternativen, nanopartikulären CIGS-Solarzellen. Ein Ziel dieser Arbeit ist ein Verständnis der Vorgänge während der Selenisierung insbesondere von auf nanopartikulären Vorstufen basierender Precursorschichten. Während sich in der Vergangenheit viele Arbeiten mit der Reaktionskinetik konventionell hergestellter Precursorschichten beschäftigten, ist die Reaktionskinetik während der Selenisierung von alternativ hergestellten Precursorschichten nur unzureichend untersucht. Hier wird die CIGS-Kristallisation anhand zweier verschiedener Selenisierungsumgebungen betrachtet. Dabei kann die Phasenentwicklung während der Selenisierung für die verschiedenen Materialsysteme identifiziert werden. Des Weiteren werden verschiedene Faktoren bestimmt, die die Chalkopyrit-Bildung bei auf nanopartikulären Vorstufen basierender Precursorschichten beeinflussen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, die Wirkungsgrade von alternativ abgeschiedenen, auf nanopartikulären Vorstufen basierenden CIGS-Absorbern zu verbessern. Die Performance der aus diesen verschiedenen Tintensystemen hergestellten Solarzellen wird optimiert. Des Weiteren werden Solarzellen aus den verschiedenen Precursorschicht-Systemen verglichen und die jeweiligen vorherrschenden Verlustmechanismen, die den Wirkungsgrad gegenüber vergleichbaren Solarzellen aus Vakuum-Herstellung verringern, identifiziert. Insgesamt kann im Rahmen dieser Arbeit der am ZSW erreichte maximale Wirkungsgrad für auf nanopartikulären Vorstufen basierenden CIGS-Solarzellen von vormals 3,5 % auf 11,3 % gesteigert werden.

Folgende Kapitel unterteilen diese Arbeit:

In **Kapitel 2** wird zunächst auf die Eigenschaften des Verbindungshalbleiters Cu(In,Ga)(S,Se)_2 und der Cu(In,Ga)(S,Se)_2 -Solarzellen eingegangen (2.1). Danach werden Grundlagen der Deposition von CIGS-Absorbern beschrieben (2.2). Dabei werden die verschiedenen konventionellen Verfahren zur CIGS-Herstellung kurz vorgestellt und ein Überblick über die alternativen Herstellungsverfahren gegeben. Des Weiteren werden Grundlagen

der Suspensionen von Nanopartikeln dargestellt und ein Überblick über die Selenisierung von Precursorschichten gegeben.

In **Kapitel 3** werden die verwendeten präparativen Methoden zur Tintenherstellung und Precursorabscheidung beschrieben (3.1). Im zweiten Abschnitt des Kapitels werden analytische Methoden zur Charakterisierung der CIGS-Absorberschicht und der CIGS-Solarzellen vorgestellt (3.2).

Kapitel 4 behandelt zu Anfang die Prozessentwicklung und Prozessanalyse der Herstellung der verschiedenen Precursorschicht-Typen (4.1). Dabei wird erst eine Übersicht über die verschiedenen zu selenisierenden Precursorschicht-Typen gegeben (4.1.1), gefolgt von der Beschreibung des Herstellungsprozesses von Precursorschichten aus CuInSe_2 -Partikeln (4.1.2), von Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln (4.1.3), von Precursorschichten aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln (4.1.4) und von gesputterten Referenz-Precursorschichten (4.1.5). Daraufhin wird die Selenisierung unter den zwei sich stark unterscheidenden Selenisierungsumgebungen betrachtet: Zuerst wird die Selenisierung im Transportgas behandelt (4.2), wobei der Selenisierungsprozess vorgestellt (4.2.1) und daraufhin der Verlauf der Selenisierung von alternativen CIGS-Absorberschichten näher untersucht wird (4.2.2). Die Diskussion der Phasenentwicklung und der Diffusion der Elemente während der Selenisierung beendet den Abschnitt in der Zusammenfassung (4.2.3). Bei der Betrachtung der Selenisierung in der Se-Kammer (4.3) folgt auf die Vorstellung des Selenisierungsprozesses (4.3.1) ein Abschnitt über die Anpassung des Mo-Rückkontakts an die extremen Bedingungen der Selenisierung in der Se-Kammer (4.3.2). Darauf folgt die Untersuchung des Verlaufs der Selenisierung (4.3.3) und die zusammenfassende Diskussion der Phasenentwicklung und der Diffusion der Elemente während der Selenisierung (4.3.4).

Kapitel 5 behandelt die Herstellung und Analyse von Solarzellen aus alternativen CIGS-Absorberschichten. Dabei widmen sich die einzelnen Abschnitte der Herstellung und Optimierung der Solarzellen mit Absorberschichten aus CuInSe_2 -Partikeln (5.1), Cu- und In-Partikeln (5.2), Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln (5.3) und gesputterten Schichten (5.4). Die Solarzellen mit den jeweils besten Wirkungsgraden werden darin vorgestellt. Eine Diskussion dieser Solarzellen aus alternativen CIGS-Absorberschichten auf Grundlage ihrer elektro-optischen Eigenschaften schließt das Kapitel ab (5.5).

In **Kapitel 6** werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

Kapitel 2

Grundlagen

Im ersten Teil dieses Kapitels wird auf die Eigenschaften von Cu(In,Ga)(S,Se)_2 -Dünnschichtsolarzellen eingegangen (2.1). Dabei werden die Eigenschaften des Verbindungshalbleiters Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (oder kurz:CIGS) (2.1.1) und der Aufbau und die Funktionsweise von CIGS-Dünnschichtsolarzellen behandelt (2.1.2).

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die verschiedenen Verfahren zur Deposition des CIGS-Absorbers umrissen (2.2). Dabei werden konventionelle Verfahren (2.2.1) sowie alternative Verfahren (2.2.2) zur CIGS-Absorberherstellung vorgestellt. Des Weiteren wird ein Überblick über die gängigen Methoden der Selenisierung gegeben (2.2.3).

Der dritte Teil des Kapitels (2.3) behandelt Grundlagen zu Suspensionen von Nanopartikeln (2.3.1) und gibt einen Überblick zur Herstellung der Nanopartikel (2.3.2).

2.1 Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGS) - Dünnschichtsolarzellen

2.1.1 Physikalische Eigenschaften von CIGS

Die I-III-VI₂-Chalkopyrit-Halbleiter aus CIGS haben viele Eigenschaften, die sie als Absorbermaterial für Solarzellen interessant machen. Sie besitzen eine direkte Bandlücke und einen Absorptionskoeffizienten von $\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ im nahen infraroten und sichtbaren Bereich [15]. Damit genügt eine Absorberdicke von 1-2 μm , um ein Großteil des einfallenden AM1,5-Sonnenspektrums zu absorbieren.

Abbildung 2.1 zeigt das Phasendiagramm von CuInSe_2 . Es wird meist entlang des quasi-binären Schnittes mit den Grenzen In_2Se_3 und Cu_2Se dargestellt. Im stöchiometrischen Bereich treten vier verschiedene Phasen auf: Die α -Phase (Chalkopyrit, CuInSe_2), die β -Phase (ODC, engl.: *ordered defect compound*, CuIn_3Se_5 und CuIn_5Se_8), die δ -Phase (Sphalerit, *cation disordered* CuInSe_2) und die binäre Phase Cu_{2-x}Se . Das Auftreten der zur Solarzellenherstellung erwünschten α -Phase ist bei Raumtemperatur begrenzt auf einen schmalen Bereich, der im Phasendiagramm bei einem Cu-Anteil von 24-24,5 % dargestellt ist. Bei den typischen Herstellungstemperaturen von etwa 500 °C liegt der Bereich, in dem ausschließlich die α -Phase ent-

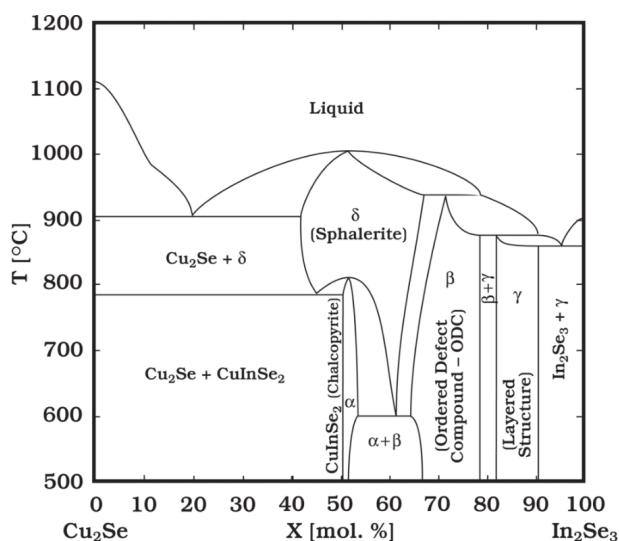


Abbildung 2.1: Phasendiagramm von CuInSe_2 entlang des quasibinären Schnittes mit den Grenzen In_2Se_3 und Cu_2Se [15]. Die α -Phase zeigt nur wenig Toleranz gegenüber Veränderungen in der Stöchiometrie, leicht Cu-reiche Zusammensetzungen bilden zusätzlich eine Cu_{2-x}Se Phase, leicht In-reiche Zusammensetzungen eine zusätzliche β -Phase.

steht, zwischen 22 % und 24,6 mol.% Cu-Anteil. Diese *single phase region* lässt sich durch das Austauschen von In durch Ga und die Zugabe von Natrium verbreitern [16]. Bei höheren Cu-Konzentrationen entsteht neben der α -Phase das stärker leitende Cu_{2-x}Se , was zu einem Kurzschluss der Solarzelle führen kann. Bei niedrigeren Cu-Konzentrationen kann die zusätzliche β -Phase die Leistung der Solarzelle verschlechtern.

Die Einheitszelle eines $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ Chalkopyrits (α -Phase) ist in Abbildung 2.2a gezeigt. Sie besitzt eine in c-Richtung verdoppelte Zinkblende-Struktur. Das kubisch-flächenzentrierte Untergitter entspricht der Diamant-Struktur und besteht jeweils aus den verschiedenen Metallionen In/Ga oder Cu. Die Metallatome In/Ga und Cu sind jeweils von vier Se/S-Atomen umgeben. Dies führt zu einer tetragonalen Verzerrung, so dass für die Gitterkonstanten $c \neq 2a$ gilt. Eine Besonderheit des Verbindungshalbleiters $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ besteht darin, dass die Bandlücke gezielt beeinflusst werden kann. Eine Veränderung des Verhältnisses von Ga, In, S und Se in der Legierung bewirkt eine Änderung der Gitterkonstanten sowie eine Veränderung der Bandlücke E_g (Abbildung 2.2b). Damit lässt sich die Bandstruktur der Solarzelle kontrolliert beeinflussen. So besitzt CuInSe_2 eine Bandlücke von $E_g = 1,04$ eV und CuGaSe_2 eine Bandlücke von $E_g = 1,68$ eV [17, 18, 19], während CuInS_2 eine Bandlücke von $E_g = 1,55$ eV und CuGaS_2 eine Bandlücke von $E_g = 2,43$ eV besitzen [20, 21]. Häufige Verwendung findet $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mit einer Ga- und In-Konzentration von $GGI = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) = 0,3$, womit sich für die Verbindung $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ eine Bandlücke von $E_g = 1,15$ eV ergibt [17].

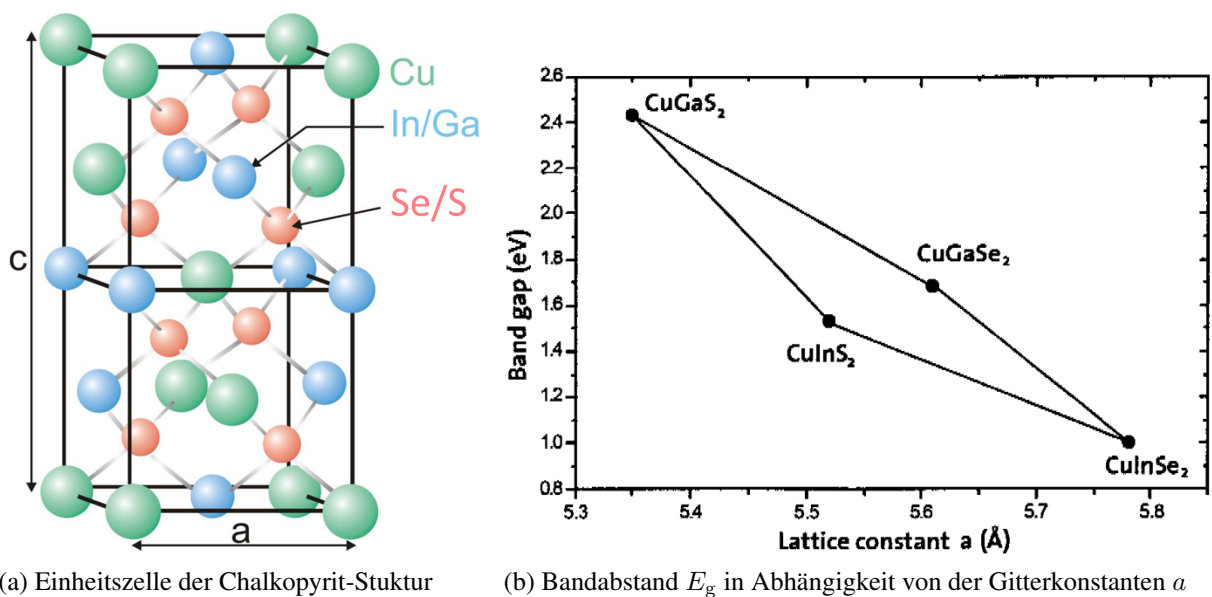


Abbildung 2.2: (a) Einheitszelle der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ Chalkopyrit-Struktur mit den Gitterkonstanten a und c , verändert nach [22]. Kationen- und Anionenordnung sind die gleichen wie bei Zinkblende (ZnS), die Anordnung des Untergitters entspricht der Diamant-Struktur. (b) Bandabstand E_g in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten a für die verschiedenen ternären Verbindungen von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Halbleitern [23].

2.1.2 Aufbau und Funktionsweise von CIGS-Dünnschichtsolarzellen

Aufbau von CIGS-Dünnschichtsolarzellen

Abbildung 2.3 zeigt die Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahme einer am ZSW hergestellten CIGS-Solarzelle im Querschnitt. Auf das Glassubstrat unten im Bild wird mit Sputterdeposition eine 500 nm dicke Mo-Schicht als Rückkontakt aufgebracht. Darauf folgt der p-leitende CIGS-Absorber, der hier mittels Koverdampfung hergestellt wurde und ca. 2 μm dick ist. Zwischen Rückkontakt und CIGS-Schicht entsteht bei den meisten Absorberraufbringungsarten eine MoSe_2 -Zwischenschicht. Auf den CIGS-Absorber folgt eine nasschemisch abgeschiedene CdS-Pufferschicht von 50 nm Dicke, die leicht n-leitend ist. Darauf wurden eine 50 nm dicke Schicht aus intrinsischem ZnO und eine 350 nm dicke Schicht aus mit Aluminium dotiertem ZnO mittels Sputterdeposition abgeschieden. Das dotierte ZnO ist sowohl leitfähig als auch transparent und dient als Frontkontakt. Zur Verbesserung der Stromsammlung können auf den Frontkontakt ein Metall-Kontakt-Grid sowie eine Anti-Reflex-Schicht aufgebracht werden (nicht im Bild).

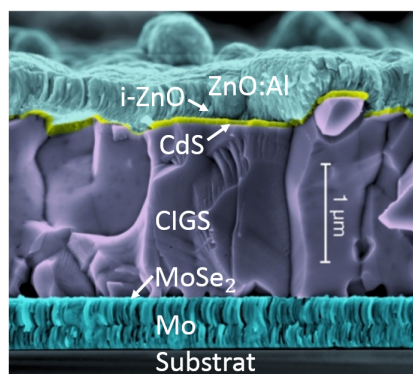


Abbildung 2.3: REM-Bruchkanten-Aufnahme des Schichtstapels einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle, in Falschfarbendarstellung

Funktionsweise anhand des Bandverlaufs

Abbildung 2.4 zeigt schematisch den Bandverlauf einer CIGS-Solarzelle mit einem klassischen ZnO/CdS/CIGS/Mo-Aufbau im Dunkeln. Der p-dotierte CIGS-Absorber hat eine Bandlücke von etwa $E_g = 1,2$ eV. Darauf folgen die n-dotierte CdS-Pufferschicht mit einer Bandlücke von $E_g = 2,4$ eV und der n-dotierte Frontkontakt aus Zinkoxid (i:ZnO) und Aluminium dotiertem Zinkoxid (ZnO:Al) mit einer großen Bandlücke von $E_g = 3,4$ eV. Am p-n-Übergang diffundieren Elektronen aufgrund der unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentration aus der CdS/ZnO-Schicht in die CIGS-Absorberschicht. Es bildet sich eine Raumladungszone (RLZ) aus, die sich aufgrund der vergleichsweise schwachen p-Dotierung der CIGS-Schicht größtenteils in der CIGS-Schicht befindet [19]. Im Dunkeln ist die Solarzelle im Gleichgewicht und das elektrochemische Potential

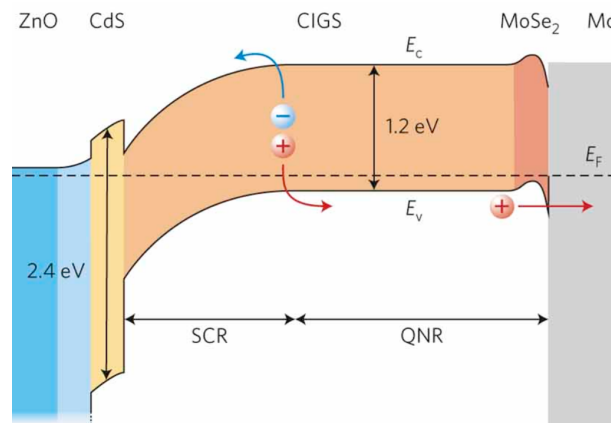


Abbildung 2.4: Schematischer Bandverlauf einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle ohne Beleuchtung [24]. Der CIGS-Absorber hat eine Bandlücke von $E_g = 1,2$ eV. Dieser formt mit der CdS-Pufferschicht mit einer Bandlücke von $E_g = 2,4$ eV den p-n-Übergang. Der Frontkontakt aus i:ZnO und ZnO:Al hat eine große Bandlücke von über 3 eV. Des Weiteren sind das Fermi-Level E_F , die Leitungsbandenergie E_C , die Valenzbandenergie E_V , die Raumladungszone (engl: *space-charge region*, SCR) und die quasi-neutrale Region (QNR) eingezeichnet.

ist überall konstant. Die Fermi-Energien der verschiedenen Materialien befinden sich auf dem gleichen Energieniveau E_F und es ergibt sich am p-n-Übergang durch Bandanpassung eine Stufe im Verlauf von Leitungsband E_C und Valenzband E_V . Unter Beleuchtung werden Elektronen von dem Valenzband E_V ins Leitungsband E_C angeregt. Die so generierten Ladungsträger werden in der RLZ getrennt, die Löcher diffundieren durch die quasi-neutrale Region (QNR) zum Rückkontakt, und die Elektronen werden in die CdS/ZnO-Schicht beschleunigt. Sie bilden zusammen den Photostrom I_{Ph} einer Solarzelle. Durch die Trennung der Ladungsträger entsteht eine elektrische Potentialdifferenz zwischen Frontkontakt und Rückkontakt, die durch Aufspaltung des Quasi-Ferminiveaus beschrieben werden kann. Sie bildet die Leerlaufspannung V_{oc} einer Solarzelle.

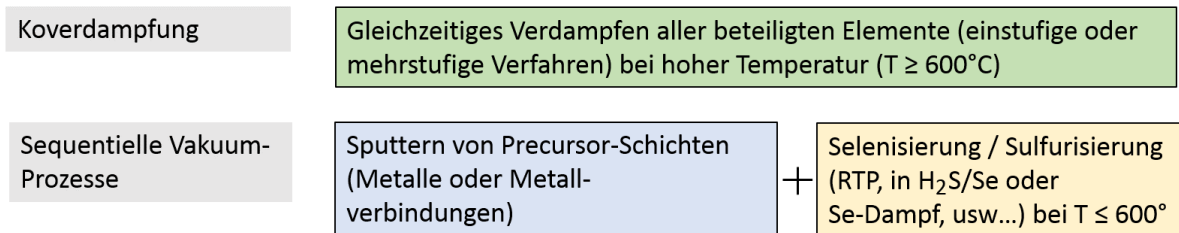
Für CIGS-Solarzellen müssen einige Besonderheiten im Bandverlauf dargestellt werden. Im Leitungsband am CIGS/CdS-Übergang bildet sich ein Sprung in den Energie-Niveaus (engl.: *band offset*) für Elektronen aus, da die Leitungsbandkanten-Energien unterschiedlich sind [25]. Diese Barriere (engl.: *spike*) hat bis zu einer Höhe von 0,04 eV keinen Einfluss auf Elektronentransport und Zelleffizienz [26]. Des weiteren zeigt Abbildung 2.4 die Auswirkung der MoSe₂-Schicht, die sich am Rückkontakt zwischen Mo und CIGS ausbildet, auf den Bandverlauf. Ohne MoSe₂ bildet der Übergang zwischen Halbleiter und Metall eine Schottky-Barriere [27]. Durch die Ausbildung einer MoSe₂-Zwischenschicht wird dieser Kontakt ohmsch [28], wodurch eine Verbesserung der Zelleistung gezeigt werden kann [29]. Erhöht man den Ga-Gehalt der Absorberschicht allmählich in Richtung der CIGS/Mo-Grenzschicht (engl.: *Ga grading*), vergrößert

sich damit die Bandlücke in diesem Bereich (nicht dargestellt in Abbildung 2.4). Es bildet sich eine Elektronen reflektierende Schicht (engl.: *back surface field*), die die Kontaktrekombination verringern und damit die Leistung der Solarzelle verbessern kann [30].

2.2 Deposition des CIGS-Absorbers

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die verschiedenen Methoden zur Abscheidung des CIGS-Absorbers gegeben. Dabei werden konventionelle Verfahren zur vakuumbasierten CIGS-Abscheidung (2.2.1) sowie alternative Verfahren zur tintenbasierten CIGS-Abscheidung (2.2.2) vorgestellt. Abbildung 2.5 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Herstellungsmethoden. Des Weiteren wird in diesem Abschnitt ein Überblick über die verschiedenen Methoden der Selenisierung gegeben (2.2.3).

Konventionelle Verfahren



Alternative Verfahren

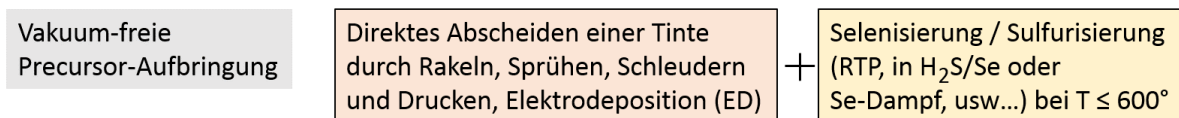


Abbildung 2.5: Übersicht über die verschiedenen CIGS-Herstellungsmethoden

2.2.1 Verfahren zur vakuumbasierten CIGS-Abscheidung

Hohe Wirkungsgrade für CIGS-Dünnschichtsolarzellen werden mit dem gleichzeitigen thermischen Verdampfen der Elemente, der **Koverdampfung** [31] realisiert. Dabei werden die Elemente Cu, In, Ga und Se bei Temperaturen von 400°C - 600°C unter Hochvakuum simultan verdampft und kondensieren auf einem erhitzten Substrat zu CIGS. Mit diesem komplexen Verfahren lassen sich die Schichtdicke und Schichtmorphologie gut kontrollieren. Außerdem kann durch eine genaue Kontrolle des Verhältnisses von Ga zu In die Bandstruktur der CIGS-Solarzelle direkt beeinflusst werden. Mit dem optimierten mehrstufigen Koverdampfungsverfahren werden am ZSW CIGS-Solarzellen mit den derzeit höchsten Wirkungsgraden von bis

zu 22,6 % im Labormaßstab hergestellt [32]. Des Weiteren ist es mit Niedertemperaturprozessen ($T < 500^{\circ}\text{C}$) möglich, anstelle von Glassubstraten Polyamid-Folien im Rolle-zu-Rolle-Verfahren (R2R) zu beschichten [33, 24]. Am EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Schweiz) konnte mit diesem Verfahren ein Rekord-Wirkungsgrad von 20,4 % erreicht werden [34].

Industriell umgesetzt wurde das am ZSW entwickelte Verfahren der Absorberaufbringung durch Koverdampfung bei der Firma WÜRTH SOLAR [35]. Die Weiterentwicklung erfolgt bei der Firma MANZ CIGS Technologie GmbH, die so Module der Größe 120 cm x 60 cm mit einem Wirkungsgrad von 16 % auf Gesamtmodulfläche herstellen konnte [36]. Des Weiteren präsentierte die Firma TSMC Solar Module mit einer Fläche von 1,09 m² und einem Wirkungsgrad von 16,5% auf Gesamtmodulfläche [37]. Die Firma SOLIBRO erreichte auf einer Gesamtmodulfläche von 1,190 m x 0,789 m den derzeit höchsten Wirkungsgrad für Dünnschicht-Module von 17,5 % [38] (Februar 2018).

Eine weitere gut etablierte Methode zur CIGS-Herstellung sind die **sequentiellen** Vakuum-Prozesse. Ein Vorteil hiervon gegenüber der Koverdampfung ist die einfachere Hochskalierung auf industriell relevante Flächen. Dabei wird durch Kathodenzerstäubung ein sogenannter Precursor abgeschieden, der dünne Metallschichten der Elemente Cu, In und Ga enthält. Durch die Wahl der Schichtdicken und -abfolgen kann der resultierende Materialgradient beeinflusst werden. In einem zweiten Schritt wird dieser Precursor bei 350 °C - 550 °C in selendampf- und/oder selenwasserstoffhaltigen Atmosphäre erhitzt, wobei sich der Precursor in CIGS umwandelt [39, 40, 41]. Bei der Verwendung von Selenwasserstoff (H₂Se) müssen die Sicherheitsmaßnahmen stark erhöht werden, da es zwar deutlich reaktiver, aber stark toxisch ist. Diese reaktiven Sinterungen werden Selenisierung genannt. Analog dazu können Sulfurierungen in schwefeldampf- und/oder schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre durchgeführt werden.

Erfolgreich industriell umgesetzt wurde die sogenannte *sulfurisation after selenisation method* [42, 43, 44] von der Firma SOLAR FRONTIER, die mit dieser Methode 22,9 % Effizienz und damit den derzeit maximalen Wirkungsgrad für CIGS-Dünnschichtsolarzellen auf kleiner Fläche vorstellen konnte [2].

Generell hat sich der maximale Wirkungsgrad für CIGS-Dünnschichtsolarzellen im Labormaßstab in den letzten Jahren aufgrund neuer Methoden zur Absorber-Nachbehandlung mit Alkali-Elementen (engl.: *post deposition treatment* (PDT)) [45, 34] relativ schnell erhöht: Am EMPA konnten im Mai 2013 20.4% Wirkungsgrad vorgestellt werden [34], ein Jahr später im Februar 2014 am ZSW 20.8% [46], die Firma SOLAR FRONTIER präsentierte kurz darauf im April 2014 20.9% Wirkungsgrad [47], daraufhin im Juni 2014 die Firma SOLIBRO 21.0% [48], und das ZSW im Dezember 2014 21,7% [49]. Die Firma SOLAR FRONTIER zeigte im Dezember 2015 22,3% Wirkungsgrad [50], und das ZSW im Juni 2016 22,6 % Wirkungsgrad [32]. Ende 2017 konnte die Firma SOLAR FRONTIER 22,9% Wirkungsgrad präsentieren [2].

2.2.2 Verfahren zur tintenbasierten CIGS-Abscheidung

Alternative Verfahren zur tintenbasierten CIGS-Abscheidung haben ein großes Potential, die Herstellungskosten gegenüber den konventionellen Vakuum-basierten Verfahren zu senken. Die Investitionskosten für die Produktionsanlagen sind durch den Wegfall des Vakuum-Equipments niedriger zu erwarten. Mit Beschichtungsmethoden wie dem Rolle-zu-Rolle-Verfahren ließe sich zudem ein sehr hoher Durchsatz erreichen. Des Weiteren kann für die meisten alternativen Beschichtungsmethoden eine hohe Materialausbeute von bis zu 100 % erwartet werden, was vor allem für die relativ teuren Elemente Indium und Gallium relevant ist. Außerdem ist die Zusammensetzung der Precursorschichten über die konstante Zusammensetzung der Tinte gut zu steuern und dadurch eine gute laterale Homogenität der Precursorschichten möglich. Trotz aller Vorteile der alternativen Verfahren sind für die erfolgreiche industrielle Umsetzung hohe Solarzellenwirkungsgrade, die mit den Wirkungsgraden von konventionell hergestellten Solarzellen vergleichbar sind, unabdingbar. Viele Gruppen beschäftigten sich deshalb in den letzten Jahren mit der Leistungsoptimierung von alternativ hergestellten CIGS-Solarzellen.

Die meisten alternativen Verfahren zur CIGS-Herstellung sind sequentielle Prozesse. Sie unterscheiden sich von den sequentiellen Vakuum-Prozessen durch die vakuumfreie Precursor-Aufbringung. Die Umwandlung des Precursors zu CIGS erfolgt wie bei den konventionellen sequentiellen Verfahren durch einen Selenisierungsschritt in reaktiver Se- oder H_2Se/H_2S -Atmosphäre.

Die Precursor-Deposition erfolgt im Allgemeinen durch das Aufbringen einer Tinte, in der die Elemente Cu, In und/oder Ga sowie eventuell S und Se enthalten sind. Dabei kommen verschiedene Beschichtungsverfahren wie Rakeln, Sprühen, Schleudern oder auch industriell relevante Verfahren wie Tintenstrahldrucken und Schlitzdüsen-Beschichtung zum Einsatz. Die Aufbringungsmethoden unterscheiden sich stark in ihrem Materialverbrauch und der benötigten Viskosität der Tinte.

Bei der Tintenherstellung lassen sich auf Lösungen basierende Verfahren und auf Suspensionen von Nanopartikeln (NP) basierende Verfahren und deren Mischformen unterscheiden. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die meisten alternativen vakuumfreien Verfahren zur CIGS-Herstellung und der jeweiligen Wirkungsgrade mit Stand 2012 (Ende der experimentellen Arbeit) und mit aktuellem Stand 2018. Sie werden im Folgenden näher erläutert.

Zum Thema der „*low-cost*“- Herstellung von CIGS-Dünnschichtsolarzellen wurden verschiedene zusammenfassende Arbeiten veröffentlicht [62, 63, 5, 8, 64, 65].

Auf Lösungen basierende Verfahren

Bei den auf Lösungen basierenden Verfahren liegen die Elemente auf molekularer Ebene in der Flüssigkeit vor. Dazu werden sie in Form von Metallsalzen oder -seleniden in geeignetem Lösungsmittel gelöst. Die gewünschten Beschichtungseigenschaften der Tinte werden im Allgemeinen über den Zusatz von Bindemitteln eingestellt.

Das auf Lösungen basierende Verfahren mit den höchsten Wirkungsgraden wurde am

Tabelle 2.1: Übersicht über alternative Verfahren zur CIGS-Herstellung mit den jeweiligen maximal erreichten Wirkungsgraden

Methode	η , Referenz
Auf Lösungen basierend :	
- mit Hydrazin	12,3 %, Mitzi et al. [51] (2010) , 15,2 %, Mitzi et al. [52] (2013)
- ohne Hydrazin	8,0 %, Wang et al. [53] (2012), 14,7 %, Uhl et al. [54] (2015)
Elektrodeposition (ED)	15,3 %, Bhattacharya et al. [55] (1999)
Auf NP-Suspensionen basierend :	
- Chalkopyrit-NP	
CuInSe ₂ -NP, nicht sel.	3,1 %, Korgel et al. [56] (2010) 1,1 %, diese Arbeit (2012)
Cu(In _{1-x} Ga _x)S ₂ -NP	12,0 %, Agrawal et al. [57] (2012), 15,0 %, Agrawal et al. [58] (2015) 11,3 %, diese Arbeit (2012)
- Metalloxid-NP	13,6 %, Kapur et al. [59] (2003)
- Metall-NP	5,6 %, diese Arbeit (2012)
- Metallverbindung-NP	10,5 %, Norsworthy et al. [60] (2000)
- Selenid-NP	17,1 %, Brown et al. [61] (2012)

IBM von Mitzi et al. entwickelt [66, 67, 68]. Hier konnten Wirkungsgrade von 15,2 % für Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Absorber gezeigt werden [52]. Bei diesem Verfahren werden Selenide in Hydrazin (N₂H₄) gelöst, welches stark toxisch und explosiv ist, aber sowohl die Metallselenide löst als auch ohne Sauerstoff- oder Kohlenstoffrückstände verdampft.

Wegen der schwierigen Verarbeitung von Hydrazin wurde von vielen Gruppen versucht, dieses bei der Tintenherstellung zu ersetzen. Im Allgemeinen werden bei der Tintenherstellung ohne Hydrazin Metallsalze wie Nitrate und Chloride genutzt. Kaelin et al. [69] entwickelten einen Ansatz, bei dem Metallsalze in Ethanol gelöst werden. Dieses Verfahren wurde am ZSW aufgegriffen [14]. Dabei wird mit Hilfe des Binders Ethylcellulose die gewünschte Viskosität für den Druckprozess eingestellt. Allerdings zersetzen sich die Bindermoleküle während der Selenisierung in Se-Dampf nur unvollständig und es bleibt eine C-reiche Schicht am Rückkontakt zurück. Hier konnten am ZSW Wirkungsgrade von 6,7 % gezeigt werden. Ahn et al. nutzten Monoethanolamin als Binder und konnten so geringe Kohlenstoff-Rückstände und einen Wirkungsgrad von 7,7 % demonstrieren [70].

Verschiedene Gruppen machten Anstrengungen, den Einsatz von Bindern zu vermeiden und damit die Kohlenstoff-Rückstände am Rückkontakt weiter zu minimieren. Uhl et. al konnten mit Propanediol als Lösungsmittel Wirkungsgrade von 7,7 % demonstrieren [71]. Wang et al. konnten den Kohlenstoff am Rückkontakt, der trotz der Vermeidung eines Bindermaterials zu sehen

war, verringern und den Wirkungsgrad auf 8,0 % steigern [53]. Zhao et al. lösten Cu_2O und $\text{In}(\text{OH})_3$ in Kohlenstoffdisulfid und Butylamine und konnten so CuInS_2 -Precursoren abscheiden. Diese wurden zu $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ -Absorbern selenisiert und konnten 10,1 % Wirkungsgrad demonstrieren [72]. Park et al. konnten 8,3% Wirkungsgrad mit Polyvinylacetat als Bindermaterial zeigen, welches sich während der Selenisierung mit H_2S größtenteils zersetzt und nur geringe Mengen an Kohlenstoff im Absorber hinterlässt [73].

In den vergangenen drei Jahren konnten Wirkungsgrade für Solarzellen, die mit Lösungen ohne Hydrazin hergestellt wurden, stark gesteigert werden. Lin et al. präsentierten 11.3 % Wirkungsgrad mit einer Lösung aus Metall-Nitraten, die via *Drop On Demand* Tintenstrahldrucken aufgebracht und in $\text{Se}/\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre selenisiert wurden [74]. Bei BOSCH konnten Berner et al. C-freie $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ -Absorber und 11 % Wirkungsgrad mit einer Lösung aus Metall-Carboxylaten in Tetramethylguanidin und Methanol, mit dem Binder 4-Amino-1,2,4-Triazol, demonstrieren [75] und durch Natriumsalz in der Lösung auf 13 % Wirkungsgrad verbessern [76]. Uhl et al. zeigten kürzlich 14.7% mit einem Verfahren zur Formulierung einer Cu-In-Ga-S Tinte aus Metall-Chloriden, Thioharnstoff und DMSO [54].

Ein erwähnenswertes Verfahren, das im weiteren Sinn ebenfalls zu den lösungsbasierten Verfahren gezählt werden kann, ist die Elektrodeposition (ED). Sie wurde bereits in den 80er Jahren entwickelt [77]. Bei dieser Methode werden die Elemente aus einer Lösung elektrolytisch abgeschieden, wobei entweder die Verbindungshalbleiter CuInSe_2 oder CuInS_2 direkt [77] oder dünne Schichten als Precursoren aus den Metallen Cu, Ga und In oder deren Verbindungen, insbesondere als Seleniden [78], hergestellt werden. Seit dieser Zeit ist die Entwicklung der ED weit fortgeschritten [79, 55, 80, 81, 82], wobei Solarzellen mit Wirkungsgraden bis zu 15.4% gezeigt werden konnten [55].

Des Weiteren kann die Beschichtungsmethode Sprühpyrolyse erwähnt werden, bei der die gelösten Bestandteile auf ein erhitztes Substrat aufgesprüht werden, wo sie sich zersetzen und den Absorber-Film ausbilden [83]. Eine weitere Beschichtungsmethode ist das patentierte „Spray-ILGAR“-Verfahren (*ion layer gas reaction*) [84, 85]. Die Wirkungsgrade erreichen jeweils bis zu 5 %.

Auf Suspensionen von Nanopartikeln basierende Verfahren

Nanopartikel enthaltende Tinten bestehen aus einer Suspension aus Lösungsmittel und Nanopartikeln. Um die Stabilität der Suspension zu gewährleisten, ist meist die Zugabe von Stabilisatormolekülen notwendig. In Abschnitt 2.3.1 wird auf die Eigenschaften von Suspensionen eingegangen. Die Herstellungsmethoden von Nanopartikeln werden in Abschnitt 2.3.2 umrissen.

Nanopartikel-Suspensionen zur CIGS-Herstellung können nach ihrem Partikelmaterial eingeteilt werden. Man unterscheidet zwischen ternären oder quaternären Chalkopyrit-Partikeln, Metalloxid-Partikeln, metallischen oder aus Metall-Verbindungen bestehenden Partikeln und sulfidischen Chalkogenit-Partikeln.

Chalkopyrit-Partikel besitzen die Vorteile einer definierten Stöchiometrie und sind relativ unempfindlich gegenüber der Verarbeitung an Luft, haben jedoch verglichen mit den binären

Phasen einen höheren Schmelzpunkt. Dies kann die Umsetzung zu einem geschlossenen Absorberfilm während der Selenisierung erschweren.

Als eine der ersten Gruppen, die mit Chalkopyrit-Partikeln arbeiteten, konnten Agrawal et al. selenisierte Schichten von CuInSe_2 -Partikeln mit 3,2 % Wirkungsgrad [11] herstellen. Dabei wurde Oleylamine während des Synthese als Stabilisator genutzt und die Nano-Partikel in Toluol dispergiert. Vergleichbare Tinten aus Chalkopyrit-Partikeln werden auch im Rahmen dieser Arbeit zur tintenbasierten CIGS-Abscheidung herangezogen, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben wird.

Ahn et al. zeigten zahlreiche Arbeiten zur Sinterung und Selenisierung von Cu(In,Ga)Se_2 -Partikeln [86, 87, 88], konnten mit dieser Methode jedoch nur 0,5 % Wirkungsgrad erzielen.

Für eine verbesserte Kristallisation zu einer polykristallinen Absorberschicht sind in der Literatur verschiedene Verbesserungsansätze zu finden. Zaghi et al. konnten zeigen, dass Se-arme $\text{CuInSe}_{0,5}$ Nanopartikel gegenüber stöchiometrischen CuInSe_2 während der Selenisierung zu dichteren CuInSe_2 -Absorberfilmen kristallisieren und so 5,4% Wirkungsgrad demonstrieren [89, 90].

Die Bildung von Hohlräumen im Absorber-Film während der Selenisierung, welche die Solarzellen-Performance begrenzt, konnte von Agrawal et al. mit dem Ansatz verringert werden, schwefelhaltige CuInS_2 und $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)S}_2$ anstelle von CuInSe_2 Partikeln zu verwenden [12]. Der Austausch von S durch Se führt zu einer Volumenexpansion während der Selenisierung und damit zu weniger Löchern im Film (siehe auch Abschnitt 5.3.1). Dieser Ansatz wurde von verschiedenen Gruppen, wie auch am ZSW im Rahmen dieser Arbeit, aufgegriffen [91, 92, 93]. In dieser Arbeit ist die tintenbasierte CIGS-Herstellung auf Grundlage von schwefelhaltigen Chalkopyrit-Partikeln in Abschnitt 5.3 beschrieben. Mit Hexanthiol als Dispergiermittel und einer NaCl-Behandlung der Precursorschicht konnten Agrawal et al. Solarzellen mit bis zu 12 % Wirkungsgrad [57] bzw. nach Optimierung des Solarzellenaufbaus 15 % Wirkungsgrad demonstrieren [58].

Eine erwähnenswerte Methode wurde in den Arbeiten von Korgel et al. beschrieben, bei der CuInSe_2 und Cu(In,Ga)Se_2 aufgesprüht und ohne Selenisierung zu Solarzellen verarbeitet wurden [94, 95, 96]. Dabei wurde der konventionelle Mo-Rückkontakt durch Gold ersetzt, um einen guten ohmschen Kontakt zu gewährleisten [56]. So konnte ein Wirkungsgrad von 3,1 % demonstriert werden. Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen (Abschnitt 5.1.1).

Mit diesem auch „Grafiti-PV“ genannten Verfahren könnten, ohne aufwändige Heizprozesse in Selen-Atmosphäre, Absorberschichten direkt abgeschieden und so leicht im Druck- oder Sprühverfahren hergestellt werden („Photovoltaik aus der Spraydose“). Für eine erfolgreiche Umsetzung der Methode sind hier jedoch die gezeigten Wirkungsgrade nicht hoch genug, da die vielen Korn- und Partikelgrenzen die Performance limitieren.

Metalloxid-Partikel sind unempfindlich gegenüber Behandlung und sogar Sinterung an Luft, jedoch muss der enthaltene Sauerstoff während oder vor der Kristallation zu geschlossenen CIGS-Filmen entfernt werden. Dazu sind im allgemeinen Reduktionsprozesse in H_2 oder

H₂Se/H₂S nötig.

Suspensionen aus oxidischen Nanopartikeln konnten schon früh erfolgreich zu CIGS-Absorbern umgesetzt werden [97, 59]. Kapur et al. demonstrierten mit einer Mischung aus Cu-, In- und Ga-Oxiden, die in H₂ / N₂ - Gas reduziert und H₂Se / N₂ - Gas selenisiert wurden, Solarzellen mit Wirkungsgraden über 13 % [59].

Uhl et al. nutzen Cu- und In-Hydroxid-Partikel in wässriger Lösung und konnten, ohne H₂Se-Selenisierung, nach Sinterung der mit Se-beschichteten Precursoren 8.7 % Wirkungsgrad präsentieren [98, 99].

Metallische Partikel oder **Partikel aus Metallverbindungen** kommen ohne Reduktionsschritt aus. Mehreren Gruppen gelang hier eine erfolgreiche Absorber-Kristallisation [97, 100, 101], wobei Basol et al. [102] und Norsworthy et al. [60] mit Cu₁₁In₉ und CuIn₂ Partikeln und nachfolgender Selenisierung in H₂Se Solarzellen mit über 10 % Wirkungsgrad präsentieren konnten.

Am ZSW wurde ein Verfahren mit kommerziell erhältlichen Cu- und In-Nanopartikeln mit einer oxidischen Hülle entwickelt, bei welchem die Selenisierung ohne den Einsatz von H₂ in Se / N₂ Gas durchgeführt wird [10, 103, 104]. Das verwendete Stabilisator-Molekül Natrium-Citrat wirkt hier leicht reduzierend. Die Verwendung von Cu- und In-Nanopartikeln zur tintenbasierten CIS-Abscheidung wird in dieser Arbeit in Abschnitt 5.2 beschrieben. Mit diesem Ansatz wurden von Ungelenk et al. 3,5 % Wirkungsgrad gezeigt [10] und im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt (Abschnitt 5.2.1). Kind et al. zeigten ebenfalls mit Citrat stabilisierte Cu₁₁In₉-Partikel, die nach Selenisierung in H₂Se zu Solarzellen mit 7,0 % Wirkungsgrad verarbeitet werden konnten [105]. Des Weiteren zeigten Roux et al. einen Prozess mit 0,5 µm großen Cu-, In- und Ga-Partikeln und einer Selenisierung in Se-Dampf, und konnten so 7,1 % Wirkungsgrad präsentieren [106].

Mit Partikeln aus **Binären Seleniden** (Chalkogeniden) konnten die bisher höchsten Wirkungsgrade für alternativ hergestellte CIGS-Solarzellen gezeigt werden. Die Arbeiten von Garcia et al. zeigten die Machbarkeit der Precursorherstellung mit Chalkogenit-Nanopartikeln [107] schon in den 80er Jahren. Die Firma NANOSOLAR konnte mit Cu-Se und In-Se Partikeln sowie RTP-Selenisierung (siehe Abschnitt 2.2.3) einen erfolgreichen Prozess entwickeln [108, 109] und so 17.1 % Wirkungsgrad für alternativ hergestellte Solarzellen präsentieren [61]. Dennoch konnte NANOSOLAR die industrielle Fertigung des alternativen CIGS-Herstellungsprozesses nicht kommerziell erfolgreich umsetzen.

Des Weiteren wurde auch der Einsatz von Metallselenit-Partikeln gezeigt [110], wobei mit einer Tinte mit M₂(SeO₃)_x (M = Cu, In, Ga) Partikeln 7,2 % Wirkungsgrad erreicht werden konnte.

Mischungen der verschiedenen Verfahren sind ein weiterer interessanter Ansatz. So konnten Jeong et al. [111] mit einer Mischung aus CuInSe₂, CuSe, Cu_{2-x}Se, und In₂O₃ Partikeln CIS-Solarzellen mit 8,2 % Wirkungsgrad präsentieren. Cai et al. [112] mischten eine wässrige Metallchlorid-Lösung mit CuS und In₂S₃ Partikeln und zeigten so einen Wirkungsgrad von 6.2%. Ahn et al. konnten mit amorphen Cu-In-S Partikeln und Metallsalz-Lösung kürzlich bis 10.8 %

Wirkungsgrad präsentieren [113].

Des Weiteren konnten von verschiedenen Gruppen CIGS-Solarzellen hergestellt werden, bei denen nicht nur die Absorberschicht, sondern **alle funktionalen Schichten mit alternativen Verfahren** abgeschieden wurden. So demonstrierten Romanyuk et al. 13.8% Wirkungsgrad mit einer Solarzelle mit einem mit Elektrodeposition hergestellten Absorber, mit CBD abgeschiedenem CdS-Puffer und aus wässriger Lösung abgeschiedenen i-ZnO-Zwischenschicht und Frontkontakt [65]. Wang et al. nutzen Gold-Nanoröhren als Frontkontakt und einen mit Elektrodeposition abgeschiedenen Absorber und konnten so 14.05 % Wirkungsgrad präsentieren [114].

2.2.3 Selenisierung bei sequentiellen Verfahren

Für die sequentielle Absorberherstellung ist die Selenisierung ein essentieller Prozessschritt. Hier wird die Precursorschicht in die gewünschte Chalkopyrit-Struktur überführt. Sowohl konventionelle Verfahren als auch alternative Verfahren nutzen sequentielle Prozesse zur CIGS-Herstellung (siehe Graphik 2.5 zu Beginn des Abschnitts 2.2).

Nach Konfiguration des Se-Angebots lassen sich verschiedene Selenisierungsformen unterscheiden.

Elementares Selen

Die Selenquelle liegt hier in Form von elementarem Selen in grauer, metallähnlicher Modifikation als Pulver oder Kügelchen vor. Der Se-Dampf dieser Modifikation besteht hauptsächlich aus stabilen Se_8 -Ringen [115] und reagiert relativ träge, was ein ausreichend hohes Se-Angebot zum Selenisierungsbeginn zu einer Herausforderung macht. Dennoch ist die Selenisierung in Se-Dampf ein weit verbreiteter Ansatz [116, 40, 117]. Eine Art der Prozessierung ist hierbei die Selenisierung mit Transportgas, wobei verdampfendes Se über einen Transportgas-Strom zu den Proben getragen wird [118, 119]. Eine weitere Prozessierungsart, bei welcher ein möglichst hoher Se-Partialdruck erreicht werden soll, ist die Selenisierung in einer Volumen-begrenzenden Graphit-Box in „*closed space*“ Konfiguration [120, 12]. Ermöglicht die Selenisierungsumgebung kurze Aufheiz- und Abkühlzeiten, wird von Selenisierung im RTP- (*rapid thermal processing*) bzw. RTA- (*rapid thermal annealing*) Verfahren gesprochen [121]. Hier ermöglicht ein möglichst schnelles Erreichen des Siedepunkts von Se ein hohes Se-Angebot zu Beginn der Selenisierung. Ein weiterer Ansatz zur Gewährleistung des Selenangebots ist das direkte Beschichten eines Precursors aus metallischen Schichten mit amorphem Selen und eine anschließende Temperung (SEL: *stacked elemental layers*) [122].

Aufgebrochenes Selen

Um die Reaktivität von Selen zu erhöhen, können die in elementarem Selen vorkommenden Se_8 -Ringe aufgebrochen (*cracked*) werden [123, 124]. Dabei sind verschiedene Verfahren wie Plasma-induziertes Aufbrechen [125] oder RF-Aufbrechen [126] üblich.

Selenwasserstoff / Schwefelwasserstoff

Der Gebrauch von Selenwasserstoff (H_2Se) oder auch Schwefelwasserstoff (H_2S) während der Selenisierung ist die effizienteste Methode zur sequentiellen CIGS-Herstellung [127]. Ein Nachteil ist jedoch die Toxizität von H_2Se/H_2S , welche anspruchsvolle Sicherheitsmaßnahmen erfordert und die Produktions- und Investitionskosten erhöht.

Viele Arbeiten haben sich in der Vergangenheit mit der **Reaktionskinetik** der Selenisierung von konventionell hergestellten Precursorschichten beschäftigt [128, 129, 127, 130, 131, 132, 133]. Im Allgemeinen geht die Bildung von binären Seleniden bei tieferen Temperaturen der Chalkopyritformation bei höheren Temperaturen voraus, wobei der genaue Reaktionsverlauf von den Bedingungen der Selenisierung [127, 131] und der untersuchten Precursorart [130] abhängt.

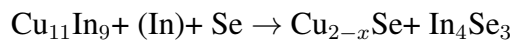
Im Allgemeinen lassen sich die Vorgänge für verschiedene Temperaturbereiche der Prozesstemperatur T_P während der Selenisierung von konventionell hergestellten Precursorschichten wie folgt beschreiben:

$T_P < 220^\circ C$

Bildung von $Cu_{11}In_9$ und elementarem In,
amorphes Se (a-Se) kristallisiert zu hexagonaler Modifikation (h-Se)

$220^\circ C \leq T_P \leq 310^\circ C$

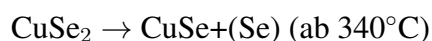
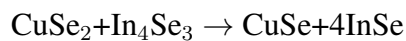
$220^\circ C$: h-Se schmilzt, Selenisierung der Metalle beginnt (binäre Selenide):



$310^\circ C \leq T_P \leq 380^\circ C$

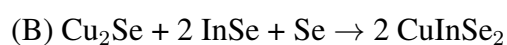
$Cu_{11}In_9 \rightarrow Cu_{16}In_9 + In$ (peritektischer Zerfall)

Se-Austauschreaktionen:



$T_P > 380^\circ C$

Hauptteil CIS-Synthese:



Hergert et al. [130] konnten zeigen, dass ein ausreichend hohes Se-Angebot während der Se-Austauschreaktion von In_4Se_3 zu InSe essenziell ist, um einen In-Verlust zu verhindern. Des weiteren beobachteten sie für RTP-Prozesse (mit kurzen Aufheizzeiten) die frühe CIS-Formation über Gleichung (A) und (B).

Während sich in der Vergangenheit viele Arbeiten mit der Reaktionskinetik konventionell hergestellter Precursorschichten beschäftigten, ist die Reaktionskinetik der Selenisierung von alternativ hergestellten Precursorschichten und insbesondere von auf nanopartikulären Vorstufen basierender Precursorschichten nur unzureichend untersucht. Zu diesem Thema sind nur wenige Publikationen in der Literatur zu finden. Jost et al. untersuchten verschiedene, mit Elektrodeposition hergestellte, Se-haltige Precursoren [134] (2007). Möckel et al. untersuchten Schichten aus CuIn Partikeln im SEL/RTP verfahren [135] (2013). Neuere Arbeiten von Capon et al. untersuchten Chalkopyrit-Partikel und metallische Sulfid- und Selenid-Partikel unter Selenisierung in Se-Dampf [136] (2016).

Während der Selenisierung ist der **Se-Partialdruck** eine kritische Größe. Ein ausreichend hoher Se-Partialdruck begünstigt bei aus Suspensionen von Nanopartikeln hergestellten Precursoren erstens ein CIGS-Kornwachstum durch flüssiges Cu-Se [137] oder durch flüssiges Se [88, 99] assistiertes Sintern, erhält zweitens die erwünschten Phasen und atomare Komposition [138] und unterdrückt überdies den Verlust von In und $\text{In}_2\text{Se}_{19}$ während der Selenisierung [118]. In der Praxis wird die einsetzbare Höhe des Se-Partialdrucks durch die Bildung von MoSe_2 am Mo/CIGS Übergang begrenzt, da eine übermäßig dicke MoSe_2 -Schicht den Serienwiderstand der Solarzelle erhöht bzw. zu einer Ablösung des Schichtstapels führen kann.

2.3 Nanopartikel zur CIGS-Herstellung

2.3.1 Suspensionen von Nanopartikeln

Heterogene Stoffgemische im mikroskopischen Bereich werden auch kolloidale Dispersionen genannt. Sie können je nach Aggregatzustand der beteiligten Phasen in verschiedene Klassen eingeteilt werden, wie in Tabelle 2.2 dargestellt ist. Dabei liegt die disperse Phase fein verteilt in einem kontinuierlichen Dispersionsmedium vor.

Tabelle 2.2: Einteilung kolloidaler Dispersionen nach den Aggregatzuständen der beteiligten Phasen

Dispersionsmedium	disperse Phase		
	fest	flüssig	gasförmig
fest	Feststoffgemische	Gele	Feste Schäume
flüssig	Suspensionen	Emulsionen	Flüssige Schäume
gasförmig	Aerosole	Aerosole	-

Nanopartikel (NP) sind mit ihrem Durchmesser von $1 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm}$ zwischen Molekülen und makroskopischen Partikeln einzuordnen. Sie besitzen eine hohe spezifische Oberfläche und sind hochreaktiv, da die chemischen Oberflächeneigenschaften im Vergleich zu makroskopischen Teilchen dominieren.

In Suspensionen von Nanopartikeln treten unterschiedliche Kräfte auf. Einerseits wirken externe Felder wie die Gravitationskraft auf die Partikel, andererseits herrschen innere interpartikuläre Wechselwirkungen und Wechselwirkungen zwischen Partikel und Medium. Grundsätzlich üben Nanopartikel über Van-der-Waals-Kräfte Wechselwirkungen $W_{\text{vdW,np}}$ aufeinander aus. Für zwei Nanopartikel mit dem Abstand x gilt $W_{\text{vdW,np}} = -A_{\text{H}}d/24x$, mit der Hamakerkonstanten A_{H} und dem Partikeldurchmesser d . Hier ist zu beachten, dass die attraktiven Wechselwirkungen für Nanopartikel proportional zu x^{-1} [139] und nicht proportional zu x^{-6} sind, wie es für Atome und Moleküle der Fall ist [140] und damit die Anziehungskräfte für Nanopartikel weitreichender sind. Des Weiteren wirkt bei kürzesten Distanzen die Born-Abstoßung auf zwei Partikel, die verhindert, dass sich zwei feste Körper durchdringen. Diese Repulsion wirkt aufgrund des quantenmechanischen Ausschlussprinzips von Pauli, welches beim Überlapp von besetzten Elektronenschalen einen starken Energieanstieg erzwingt. Diese beiden Wechselwirkungen treten in kolloidalen Suspensionen immer auf.

Suspensionen aus Nanopartikeln sind also grundsätzlich *thermodynamisch instabil*. Die Partikel streben über die relativ weit reichenden Van-der-Waals-Kräfte zueinander und agglomerieren. Erreichen diese Agglomerate eine gewisse Größe, überwiegt der Einfluss der Schwerkraft und die Nanopartikel sedimentieren. Allerdings ist es möglich, *kinetisch stabile* Suspensionen zu erhalten. Dazu muss eine repulsive Kraft zwischen den Nanopartikeln eingeführt werden. Sind die resultierenden Wechselwirkungen abstoßend, ist die Suspension für einen gewissen Zeitraum kinetisch stabil, sind dagegen die resultierenden Wechselwirkungen anziehend, ist die Lösung instabil und die Nanopartikel agglomerieren und sedimentieren.

Die Stabilisierung von Suspensionen von Nanopartikeln kann mit unterschiedlichen Mechanismen erfolgen. Man unterscheidet zwischen der **elektrostatischen**, der **sterischen** und der **elektrosterischen** Stabilisierung.

Die **elektrostatische** Stabilisierung wird vor allem in wässrigen Systemen und in polaren Dispergiermedien angewendet. Sie lässt sich mit der DLVO-Theorie nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek beschreiben [142, 143]. Sie zeigt das Zusammenspiel von attraktiver Van-der-Waals-Kraft und der repulsiven elektrostatischen Kraft, die durch eine elektrochemische Doppelschicht entsteht. Dazu müssen an der Oberfläche der Teilchen Ladungen vorhanden sein, die durch Gegenionen im Dispergiermedium kompensiert werden. Diese Oberflächenladung entsteht bei Partikeln unterschiedlichen Materials auf verschiedene Weise [141]. Bei oxidischen Partikeln entstehen Oberflächenladungen, indem Protonen aus dem Dispergiermedium an Hydroxyl- oder Sauerstoffionen an der Partikeloberfläche absorbieren bzw. desorbieren. Die Oberflächenladungsdichte ändert sich somit mit dem pH-Wert des Mediums, wobei im sauren Bereich die Ladung durch einen Überschuss an Protonen positiv ist. Steigt der pH-Wert, nimmt die Ladungsdichte ab, wird bei einem bestimmten Punkt null und dann negativ. Der Ladungs-

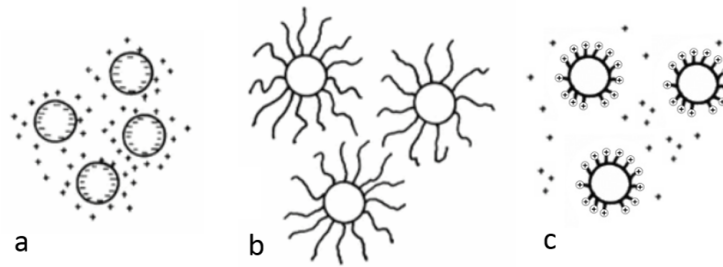
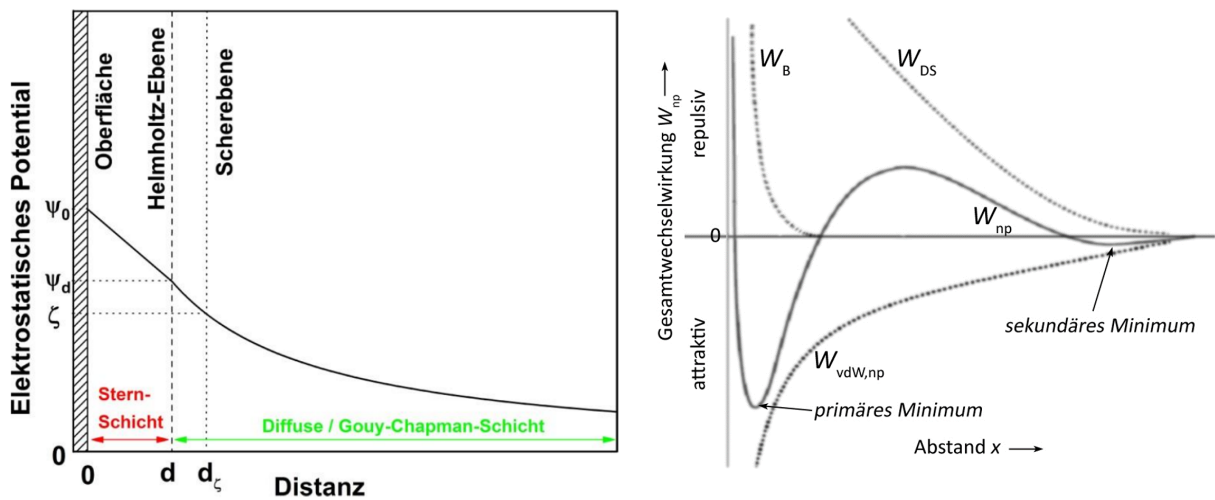


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Stabilisierungsmechanismen von Nanopartikeln (verändert nach [141]). Gezeigt ist jeweils ein Nanoteilchen, umgeben von den jeweiligen Stabilisator-Molekülen. Man unterscheidet zwischen der elektrostatischen (a), der sterischen (b) und der elektrosterischen (c) Stabilisierung.

nullpunkt wird *pzc* (engl.: *point of zero charge*) genannt. Der Bereich, der die statische Oberflächenladung der Partikel trägt, wird zusammen mit der räumlichen Verteilung der Gegenionen als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet. Sie kann in mehrere Bereiche aufgeteilt werden, wie Abbildung 2.7a verdeutlicht. Die innere Sternschicht umfasst die statische Oberflächenladung sowie die erste Schicht von hydratisierten Gegenionen. Analog zu einem Plattenkondensator fällt das elektrostatische Potential hier linear ab. Die darauf folgende Gouy-Chapman-Schicht besitzt einen diffusen Charakter. Hier sind die Gegenionen nicht fixiert, sondern bewegen sich thermisch. Das elektrostatische Potential fällt gemäß eines abgeschirmten Coulomb-Potentials exponentiell ab. Innerhalb der Gouy-Chapman-Schicht befindet sich die Scherebene, welche die Bereiche voneinander abgrenzt, die sich bei einer Bewegung des Partikels mitbewegen bzw. zurückbleiben. Das Potential an der Scherebene wird Zeta-Potential ζ genannt. Ein betragsmäßig hohes Zeta-Potential bedeutet im Allgemeinen eine hohe Abstoßung der Partikel und damit eine hohe Stabilisierung der Suspension.

Abbildung 2.7b zeigt die Überlagerung der attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie $W_{\text{vdW,np}}$, der repulsiven Bornschen Abstoßung W_{B} und der repulsiven Wechselwirkungsenergie der Doppelschicht W_{DS} , aus der sich die Gesamtwechselwirkungsenergie W_{np} für zwei Nanopartikel ergibt, die sich im Abstand x voneinander befinden. Bei mittleren Abständen dominiert nun die elektrostatische Abstoßung durch die Doppelschicht. Bei kurzen Abständen zeigt sich ein primäres Minimum mit starker Anziehung. Hier haften die Partikel dauerhaft aneinander, für den Austritt aus dem primären Minimum muss ein hoher Energiebeitrag zugeführt werden. Für größere Abstände ergibt sich ein sekundäres Minimum mit schwacher attraktiver Wechselwirkung. Hier sind die dispergierten Partikel kinetisch stabil.

In organischen Medien ist die Oberflächenladung der Nanopartikel normalerweise geringer und die repulsive Kraft der Doppelschicht spielt eine kleinere Rolle. Hier kann die Herstellung einer stabilen Suspension mithilfe der **sterischen** Stabilisierung erfolgen. Dabei werden Ma-



(a) Potentialverlauf im Bereich der Doppelschicht

(b) Gesamtwechselwirkungsenergie zweier Partikel

Abbildung 2.7: (a) Darstellung des elektrostatischen Potentialverlaufs Ψ im Bereich der elektrochemischen Doppelschicht einer geladenen Oberfläche (nach [144]). Die Helmholtz-Ebene trennt die an die Partikeloberfläche angrenzende Sternschicht von der diffusen Gouy-Chapman-Schicht. Das Potential an der Scherebene ist das ζ -Potential. (b) Gesamtwechselwirkungsenergie W_{np} als Summe der Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie $W_{vdW,np}$ und der Wechselwirkungsenergien der Doppelschicht W_{DS} und der Bornschen Abstoßung W_B (nach [141]).

kromoleküle (Liganden) durch Adsorption oder kovalente Bindungen an die Teilchenoberfläche angeheftet (siehe Abbildung 2.6b). Die Stabilisierung erfolgt hier über die Wechselwirkung zwischen den Polymeren, die die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte überlagern. Die Annäherung zweier sterisch stabilisierten Partikel wird verhindert, da damit die Bewegungsfreiheitsgrade der Polymerketten verringert werden. Es käme damit zu einer Entropiesenkung, was thermodynamisch ungünstig wäre. Außerdem spielen osmotische Effekte eine Rolle: Schieben sich zwei Polymerhüllen übereinander, werden Moleküle des Dispergiermittels verdrängt. Dadurch baut sich ein osmotischer Druck auf, der eine abstoßende Wirkung hat. Einen großen Einfluss auf die Stabilisierung hat hier das Dispergiermittel, was auf die Liganden abgestimmt sein muss. Außerdem kann die Polymerkonzentration kritisch sein. Bei einer zu geringen Konzentration können die Liganden auf verschiedenen Partikeln adsorbieren und so die Partikel miteinander verbinden, es kommt statt zu einer Abstoßung zu einer unerwünschten Überbrückungsflockung (engl.: *bridging flocculation*) [145]. Bei einer zu hohen Konzentration kann es zu einer Verminderungsflockung (engl.: *depletion flocculation*) [146] kommen, wobei die Liganden akkumulieren und die Stabilisierung der Dispersion ebenfalls abnimmt.

Bei der **elektrosterischen** Stabilisierung werden die beiden vorangegangenen Methoden kombiniert (siehe Abbildung 2.6c). Dies kann bei der Stabilisierung von Nanopartikeln von Vorteil sein, da die gängigen Liganden für die sehr kleinen Partikel zu groß sind. Außerdem ist bei vielen Anwendungen eine hohe Menge an Liganden störend. Hier kann eine Anbindung von kleinen Molekülen, die zum Medium hin Ladungen besitzen, sinnvoll sein. Diese Anwendung von multifunktionalen Molekülen wird in dem SMSM-Konzept (engl.: *small molecule surface modification*) beschrieben [147].

2.3.2 Herstellung von Nanopartikeln

Zur Herstellung von Nanopartikeln können viele verschiedene Synthese-Wege eingeschlagen werden. Dabei unterscheidet man zwischen sogenannten „**Top-down**“- und „**Bottom-up**“-Verfahren. Über dieses weit gefächerte Themengebiet sind verschiedene Review-Artikel erschienen [148, 149].

Unter **Top-down** (deutsch: von oben nach unten) versteht man im allgemeinen eine mechanische Zerkleinerung des Ursprungsmaterials durch Mahlverfahren. Sie werden auch mechanisch-physikalische Herstellungsverfahren genannt. Bei den Mahlverfahren werden die Ausgangsstoffe mithilfe von Hochenergie-Kugelmöhlen zerkleinert. Hier können die rein mechanischen Nass- und Trocken-Mahlung sowie die Reaktiv-Mahlung zum Einsatz kommen [150, 151]. Des Weiteren zählt man auch lithographische Verfahren wie die Foto-, Elektronenstrahl- und Nano-Imprint-Lithographie zu den Top-down-Verfahren.

Im **Bottom-up**-Verfahren (deutsch: von unten nach oben) werden die nanopartikulären Strukturen mittels chemischer Prozesse erzeugt. Sie werden auch chemisch-physikalische Herstellungsverfahren genannt. Bei den Bottom-up-Verfahren sind einerseits die **Flüssigphasenprozesse** und andererseits die **Gasphasenprozesse** zu nennen. Zu den Flüssigphasenprozessen zählen

hier Fällungsprozesse, bei denen Nanopartikel aus einer Lösung von Metallionen ausflocken, sowie Sol-Gel-Prozesse, bei denen anorganische Strukturen aus sogenannten Solen (kolloidalen Dispersionen), hergestellt werden, indem diese gelieren und daraufhin weiterverarbeitet werden. Auch die Herstellung von Nanopartikeln durch Mikroemulsionen oder durch Hydrothermal-Synthese wird den Flüssigphasenprozessen zugeordnet. Zur Nanopartikel-Herstellung aus der Flüssigphase sind diverse Review-Artikel entstanden [152, 153, 154, 155, 156, 157]. Zu den Gasphasenprozessen zählen Aerosolprozesse, bei welchen ein Dampf des Ausgangsmaterials erzeugt wird und Nanopartikel durch Keimbildung entstehen (z.B. in Plasma-, Laser-, Flammen- oder Heißwandreaktoren) und chemische Gasphasenabscheidung. Auch zur Nanopartikel-Herstellung aus der Gasphase sind Review-Artikel entstanden [158, 159].

In dieser Arbeit wurden verschiedene Arten von Nanopartikeln verwendet:

Das am ZSW entwickelte Verfahren mit kommerziell erhältlichen Partikeln nutzt Cu- und In-Partikel mit einer oxidischen Hülle. Die Partikel wurden von den Firmen American Elements, IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH und Canano Technologies LLC bezogen. Die Herstellungsart der als Pulver erhaltenden Partikel ist leider nicht bekannt.

Chalkopyrit-Partikel aus $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ wurden nach der *Hot Injection Method* mit einem Fällungsprozess, der von Agrawal et al. [11, 12] entwickelt wurde, vom Projektpartner Merck hergestellt. Die Salze CuCl , InCl_3 und GaCl_3 bilden die Metallquelle. Sie werden in Oleylamin gelöst und fällen nach der Zugabe von in Oleylamin gelöstem S oder Se zu $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ - oder $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Nanopartikeln aus. Die Reaktionskinetik bestimmt dabei die Größenverteilung, Kristallinität und Morphologie der Partikel. So kommt es hier je nach Temperatur der Lösung bei Zugabe des Fällungsreagenz zur Bildung von Sphalerit- oder Chalkopyrit-Partikeln.

Ein TEM-Bild von CuInS_2 -Nanopartikeln mit einem Durchmesser von ca. 15 nm, wie sie von Agrawal et al. hergestellt wurden [12], ist in Abbildung 2.8 zu sehen.

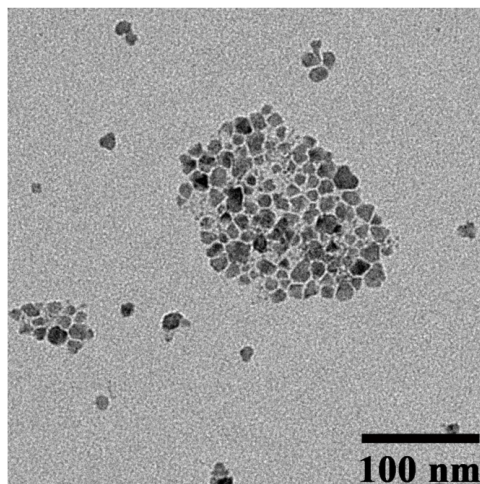


Abbildung 2.8: TEM-Bild von CuInS_2 -Nanopartikeln [12].

Kapitel 3

Präparative und analytische Methoden

Im ersten Teil dieses Kapitels wird auf die in dieser Arbeit verwendeten präparative Methoden zur Herstellung von Nanopartikel-basierten CIGS-Solarzellen eingegangen (Abschnitt 3.1). Im zweiten Teil dieses Kapitels werden analytische Methoden zur Charakterisierung der CIGS-Schichten und der Solarzellen vorgestellt (Abschnitt 3.2).

3.1 Präparative Methoden

Bei der Herstellung von auf Suspensionen von Nanopartikeln basierenden Solarzellen steht die Präparation der Nanopartikel-Suspension (Tinte) an erster Stelle (Abschnitt 3.1.1). Auf die Tinten-Präparation folgt die Precursoraufbringung mit Hilfe des Rakelverfahrens (Abschnitt 3.1.2). Referenz-Precursorschichten werden mit Hilfe des Sputterverfahrens abgeschieden (3.1.3). Daraufhin werden die Precursorschichten während der Selenisierung zur Absorberschicht der Solarzelle umgesetzt. (Die in dieser Arbeit verwendeten Selenisierungsmethoden werden im folgenden Kapitel in den Abschnitten 4.2 und 4.3 beschrieben.) Zusätzlich wird die CIGS-Abscheidung durch Koverdampfung kurz vorgestellt (Abschnitt 3.1.4). Mit der Abscheidung des restlichen Schichtstapels wird die Solarzelle fertiggestellt (Abschnitt 3.1.5).

Abbildung 3.1 zeigt schematisch die zur Herstellung von Nanopartikel-basierten CIGS-Solarzellen herangezogenen präparativen Methoden .

3.1.1 Tintenpräparation

Die Beschaffenheit der Nanopartikel-Suspension ist ein wichtiger Bestandteil auf dem Weg zur Nanopartikel-basierten, vakuumfreien Absorberschicht. Hier ist eine hinreichend stabile Suspension ausschlaggebend. Dabei werden je nach Partikelart verschiedene Lösungsmittel und Additive zugesetzt. Die verschiedenen Stabilisationsmechanismen werden in Kapitel 2.3.1 erklärt.

Zum Dispergieren der Nanopartikel im flüssigen Medium stand der Ultraschallgenerator SONOPLUS HD 3100 der Firma BANDELIN mit einer Arbeitsfrequenz von 20 kHz zur Verfügung.

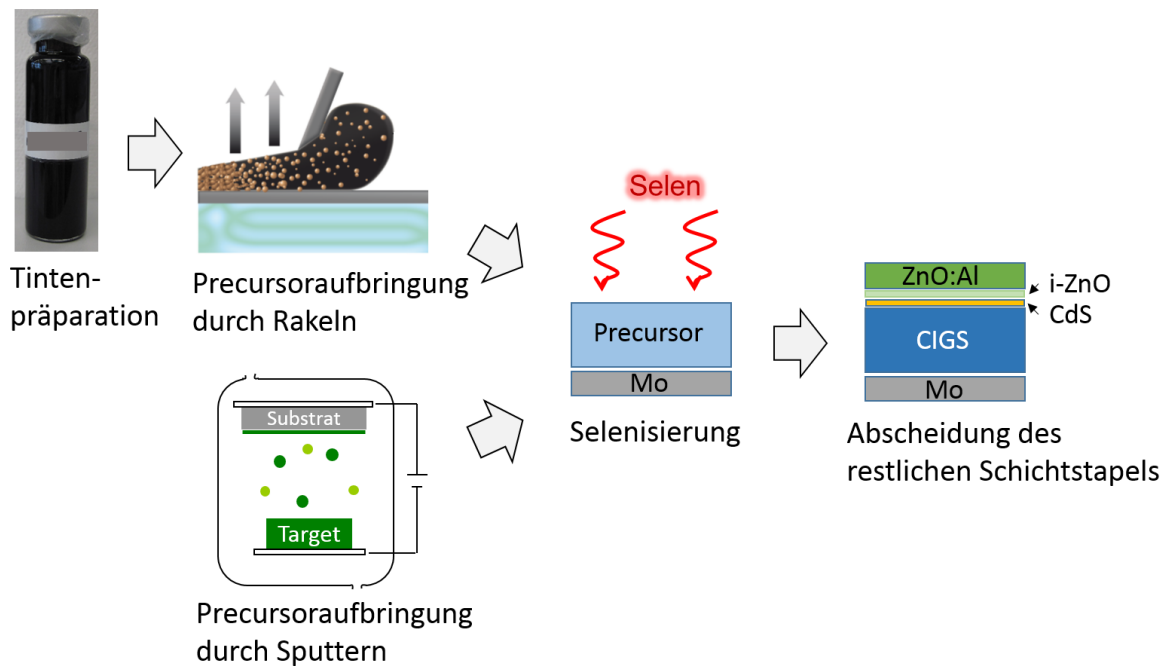


Abbildung 3.1: Präparative Methoden zur precursorbasierten Solarzellenherstellung

Der Ultraschall wird durch einen Piezokristall erzeugt, der durch eine angelegte Wechselspannung zu Schwingungen in seiner Eigenfrequenz angeregt wird. Diese Schwingungen breiten sich als periodischen Druckschwankungen im Dispersionsmedium aus. Ab einer bestimmten Schallintensität liegen die Druckminima unter dem Verdampfungsdruck des Dispersionsmediums und es kommt zu der Entstehung von Kavitationsblasen, wobei die Nanopartikel als Keime dienen können. Bei wieder ansteigendem Druck kondensiert der Dampf an der Außenwand der Blase und das Medium strömt implosionsartig zurück in den entstandenen Hohlraum. Bei diesem sogenannten Mikrojet entstehen hohe Druck- und Temperaturspitzen, so dass die agglomerierten Partikel auseinandergerissen werden und im Medium dispergieren können. Die Suspensionen wurden ausschließlich indirekt beschallt. Dazu stand die Durchflusszelle BECHER-RESONATOR BR30 zur Verfügung. Hier befindet sich ein verschließbares Glasgefäß mit 4 ml Fassungsvermögen in einem beschallten Wasserbad, welches mit kontinuierlichem Durchfluss betrieben werden und gleichzeitig als Kühlung dienen kann.

Überflüssige Additive in der Tinte können durch das sogenannte Waschen der Tinte entfernt werden. Dabei werden die dispergierten Nanopartikel und die daran gebundenen Binder und Additive sedimentiert. Dazu stand eine Tischzentrifuge MINISPIN der Firma EPPENDORF mit einer Drehzahl bis 13400 rpm zur Verfügung. Die nicht an Partikel gebundenen Additive verbleiben größtenteils in der Flüssigkeit und können als Überstand mit einer Pipette abgenommen werden. Die Tinte wird aufkonzentriert, indem erneut Flüssigkeit zugegeben wird, bis die

gewünschte Konzentration erreicht ist. Um die Partikel zu redispergieren ist ein erneutes Ultraschallbad nötig. Dieser Vorgang kann mehrmals wiederholt werden. Ab einer bestimmten Anzahl von Waschungen ist jedoch die Stabilisierung der Nanopartikel nicht mehr ausreichend, da zu viele Additive abgenommen wurden. Es ist also zwischen einer Verringerung der Additive und einer ausreichenden Stabilisierung abzuwägen.

3.1.2 Precursorschichtaufbringung durch Rakeln

Für die tintenbasierte Aufbringung der Precursorschichten sind im Rahmen dieser Arbeit mehrere Verfahren getestet worden. Dabei erwies sich das Rakelverfahren (engl.: *doctor blading*) als das geeignetste. Zum einen kann hiermit, im Vergleich zur Aufbringung durch Schleudern oder Sprühen, eine hohe Materialausnutzung der Tinte erreicht werden. Da die Tinten aufwendig herzustellen bzw. nur in begrenzter Menge geliefert wurden, war dies ein wichtiges Kriterium. Zum anderen ist es im Rakelverfahren gelungen, relativ große Flächen von 26 mm x 76 mm homogen zu beschichten. Mit der Schleudertechnik konnten nur kleinere Substrate von maximal 26 mm x 26 mm homogen beschichtet werden. Im Sprühverfahren ist es mit der vorhandenen Apparatur nicht gelungen, hinreichend dicke Schichten ohne Tröpfchenbildung herzustellen. Deshalb wurde das Rakeln für die weiteren Arbeiten als Aufbringungsart gewählt.

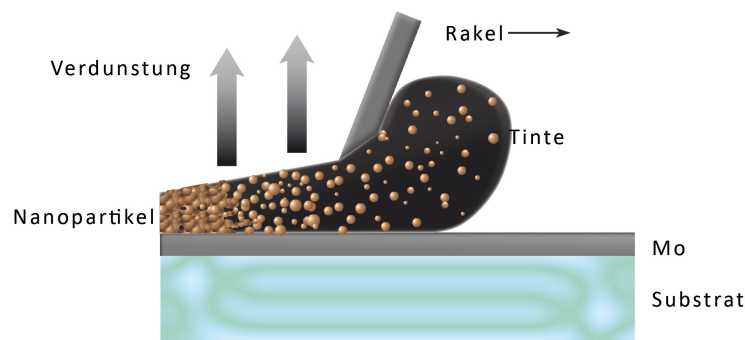


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Rakelvorgangs

Eine Rakel wird vorzugsweise in der Drucktechnik angewandt und bezeichnet einen Stahlstab mit einer scharfgeschliffenen Kante. Diese Rakel wird von einem Filmziehgerät über das Substrat gezogen. Dabei wird eine geringe Menge der Lösung mit einer Pipette auf das zu beschichtende Substrat gegeben und durch Überfahren mit dem Rakel gleichmäßig auf dem Substrat verteilt. Nach Verdunstung des Lösemittels bleibt eine Nanopartikelschicht zurück. Dieser Vorgang ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Das zu beschichtende Substrat wird durch ein sogenanntes Stoppersubstrat am Platz gehalten, welches hinter dem Substrat mit etwas Wasser auf der Glasplatte fixiert wird. Am Stoppersubstrat kann auch überschüssige Tinte abgeschieden werden. Nach jedem Beschichtungsvorgang wird das Rakel von Tintenrückständen gereinigt.

Um eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung gewährleisten zu können, muss sich das Rakel möglichst gleichförmig über das Substrat bewegen, wobei die Geschwindigkeit des Rakels, der Abstand zwischen Rakel und Substrat, die aufgetropfte Lösungsmenge und die Konzentration der Tinte kritische Parameter sind, die die resultierende Schichtdicke und Schichthomogenität beeinflussen. Dabei lassen sich die Geschwindigkeit des Rakels über die Steuereinheit des Filmziehgeräts und der Abstand zwischen Rakel und Substrat über Stellschrauben am Rakel variieren.

Für die Beschichtungen standen ein Filmziehgerät Coatmaster 509 MC-I von der Firma ERICHSEN, sowie zwei verschiedene Rakel, ein MULTICATOR 411, von ERICHSEN sowie ein Rakel der Firma ZEHNTNER GMBH TESTING INSTRUMENTS zur Verfügung. Die gera- kelten Schichten wurden entweder bei Raumtemperatur getrocknet oder auf Heizplatten geheizt. Dazu stand eine Stickstoff-Glocke zur Verfügung. Die Beschichtungen und die Trocknungsvor- gänge wurden zur Gewährleistung einer staub- und partikelarmen Umgebung in einer Flowbox der Firma BDK durchgeführt.

3.1.3 Precursorschichtaufbringung durch Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung (oder Sputterdeposition, kurz: Sputtern) ist eine vakuumbasierte Be- schichtungstechnik, die der Gruppe der PVD-Verfahren (Physikalische Gasphasenabscheidung, engl.: *physical vapour deposition*) zuzurechnen ist.

Für die Precursor-Herstellung in dieser Arbeit wurde ausschließlich DC-Sputtern angewen- det. Dabei wird zwischen dem zu beschichtenden Substrat und dem Beschichtungsmaterial lie- fernden Target eine Spannung angelegt, wobei das Substrat als Anode und das Target als Kathode wirkt. In den Zwischenraum wird ein Inertgas, z.B. Argon, eingeführt. Durch Stoßionisation der Gasatome bildet sich ein Niederdruckplasma, das aus positiv geladenen Gasionen und Elektro- nen besteht. Diese werden durch die angelegte Gleichspannung in Richtung des Targets bzw. des Substrats beschleunigt. Die Gasionen schlagen durch Impulsübertrag aus dem Target Atome heraus, die in Richtung Substrat beschleunigt werden. Sie kondensieren dort als dünne Schicht und beschichten somit das Substrat mit dem Targetmaterial.

Das Sputtern von Precursorschichten ist in der industriellen CIGS-Produktion weit verbreitet[42, 43]. Im Allgemeinen wird dabei mit mehreren Targets ein Schichtstapel von Cu, Ga und In abgeschieden. Am ZSW wurde eine Methode entwickelt, mit der mit einem Legierungstarget in nur einem Sputter-Schritt Cu, In und Ga abgeschieden wird [160]. Das Legierungstarget des Herstellers HERAEUS besteht zu 48,5% aus Kupfer, zu 38,5% aus Indium und zu 13% aus Gallium und hat einen Durchmesser von 20 cm. Mit einem Prozessschritt können drei Substrate mit 26 mm x 76 mm beschichtet werden. Diese gesputterten Precursor-Schichten dienen bei der Entwicklung von nicht-vakuumbasierten Prozessen als Referenz bei Selenisierungsvorgängen.

3.1.4 CIGS-Abscheidung durch Koverdampfung der Elemente

Einige der in dieser Arbeit verwendeten CIGS-Schichten wurden mit dem am ZSW standardmäßig durchgeführten Hochtemperatur-Mehrstufen-Koverdampfungsprozess hergestellt [161]. Auf Trägerplatten mit 30 cm x 30 cm werden die Substrate bei konstanter Geschwindigkeit durch die Depositionskammer gefahren. In der ersten Kammer werden In, Ga und Se simultan verdampft. In der zweiten Kammer wird neben In, Ga und Se zusätzlich Cu verdampft. Während des Prozesses erreichen die Substrate dabei eine maximale Temperatur von ca. 600 °C. Die resultierende CIGS-Schichtdicke beträgt standardmäßig ca. 2 µm. Durch diesen Prozess erhält man den für Mehrstufen-Prozesse typischen und für Solarzellenanwendungen erwünschten Doppelgradienten im GGI-Tiefenprofil. Kleinere Schichtdicken werden durch einen frühzeitigen Abbruch des Prozesses erreicht. Ein großer Vorteil dieser Methode ist es, dass die CIGS-Schichtdicke und -Zusammensetzung sowie die CIGS-Reinheit über eine Trägerplatte hinweg sehr homogen ist und somit eine gute Vergleichbarkeit der Proben gegeben ist.

3.1.5 Abscheidung des Solarzellen-Schichtstapels

Der Schichtstapel einer CIGS-Solarzelle ist schematisch in Abbildung 3.1 zu sehen. Die Solarzellen werden auf ca. 1 mm dickes Kalk-Natron-Glas der Firma Menzel aufgebracht. Die 26 mm x 76 mm großen Substrate werden beschriftet, gereinigt und anschließend zur Beschichtung mit Molybdän weitergereicht. Diese Aufbringung des ca. 0,5 µm dicken Rückkontakts erfolgt durch Kathodenzerstäubung in Ar-Atmosphäre, standardmäßig bei ca. 2,5 µbar Sputterdruck. Diese Mo-beschichteten Substrate wurden bei einem Großteil der Experimente verwendet. Allerdings machte der in dieser Arbeit verwendete sequentielle Prozess mit den teilweise hohen Selen-dampfdrücken der Selenisierung eine Anpassung des Rückkontaktes notwendig. Diese Ergebnisse sind unter Abschnitt 4.3.2 zusammengestellt. Auf die Mo-beschichteten Substrate werden die Absorber aufgebracht und dann für die Abscheidung der verbleibenden Solarzellenschichten weitergereicht. Im darauffolgenden Prozessschritt wird der Absorber einem Kaliumcyanid-Ätzschritt unterzogen, um eventuell entstandene Kupferselenid-Phasen zu entfernen. Die Abscheidung der Cadmiumsulfid-Pufferschicht erfolgt standardmäßig im chemischen Bad (engl.: *chemical bath deposition*, CBD). Als Frontkontakt werden 50 nm undotiertes Zinkoxid (i-ZnO) und 300-1000 nm aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZAO) über Hochfrequenz- bzw. Gleichstrom-Kathodenzerstäubung (RF- bzw. DC-sputtern) aufgebracht [162].

Nach dem Erhalt der fertig prozessierten Proben werden die Schichten in ca. (0,5 x 0,5) cm² = 0,25 cm² große Zellen unterteilt. Dazu werden die Proben mit einer Reißnadel manuell so strukturiert, dass alle Solarzellenschichten bis auf den Mo-Rückkontakt voneinander getrennt sind. Zur Kontaktierung des Rückkontakts wird seitlich ein Streifen Mo freigekratzt. Eine so strukturierte Probe ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Ausgewählte Proben werden mit einem Ni-Al Grid versehen und standardmäßig zu 0,5 cm² großen Zellen strukturiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Vorbereitung der Glassubstrate, sämtliche Prozessschritte zur Absorberaufbringung und die Strukturierung der Zellen selbst durchgeführt. Die restlichen

Schichten des Schichtstapels wurden von den Kolleginnen und Kollegen der Standard-CIGS-Prozesslinie am ZSW bearbeitet.

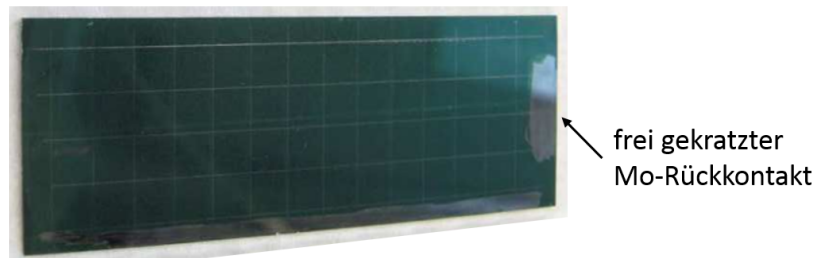


Abbildung 3.3: Eine fertig prozessierte, 26 mm x 76 mm große Probe, unterteilt in 0,5 x 0,5 cm² große Zellen, mit frei gekratztem Mo-Rückkontakt.

3.2 Analytische Methoden

Zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften einzelner Schichten und kompletter Solarzellen wurden verschiedene Analysemethoden angewendet: Schichtdicke und -morphologie können mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermittelt werden (Abschnitt 3.2.1). Zur Messung der chemischen Zusammensetzung (Abschnitt 3.2.2) kommen die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und die Massenspektrometrie (SIMS/SNMS) zum Einsatz. Struktur-Eigenschaften der Absorberschichten (Abschnitt 3.2.3) werden mit Röntgendiffraktometrie (XRD) und Raman-Spektroskopie vermessen. Optoelektronische Eigenschaften der zu Solarzelle komplettierten Schichtstapel (3.2.4) können mit der Messung der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und der externen Quanteneffizienz (EQE) ermittelt werden .

Bis auf EDX- und SIMS/SNMS-Messungen wurden die aufgeführten Analysemethoden alle selbst durchgeführt.

3.2.1 Morphologie

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Als bildgebendes Verfahren zur Bestimmung der Morphologie von Schichtoberflächen oder -bruchkanten eignet sich die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Hierbei rastert ein energiereicher, feingebündelter Elektronenstrahl mit mehreren keV die Probe ab und tritt in Wechselwirkung mit dem Material. Es entstehen Sekundärelektronen (SE, engl.: *secondary electrons*) und

Rückstreuelektronen (BSE, engl.: *back scattered electrons*), die jeweils detektiert, in Grauwertinformationen umgewandelt und auf einem Bildschirm dargestellt werden können. Sekundärelektronen entstehen durch inelastische Streuung der Primärionen und besitzen eine Energie von einigen eV. Ihre Anzahl ist abhängig von dem Winkel der bestrahlten Oberfläche zum Elektronenstrahl, was nach einer Verstärkung des Signals die Erzeugung eines topographischen Bildes der Oberfläche ermöglicht. Die Auflösung dieser SE-Bilder wird nur durch den Durchmesser des Primärelektronenstrahl begrenzt, weshalb sie eine hohe Auflösung von wenigen nm haben können. Bei Rückstreuelektronen hingegen handelt es sich um die am Material gestreuten Primärelektronen. Sie besitzen eine Energie von mehreren keV, wobei ihre Anzahl hauptsächlich von der Ordnungszahl des Materials abhängt. Das BSE-Bild ist daher in erster Linie ein Materialkontrastbild und ermöglicht Rückschlüsse auf die Verteilung der verschiedenen Elemente.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich REM-Bilder im SE-Modus aufgenommen. Verwendet wurde ein REM der Firma FEI vom Typ XL30 SFEG.

3.2.2 Chemische Zusammensetzung

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird standardmäßig zur zerstörungsfreien Bestimmung der elementaren Zusammensetzung und der Schichtdicke des Chalkopyrits benutzt. Hierbei werden die Atome in der Probe mit einem fokussierten Röntgenstrahl angeregt. Diese primären Röntgenquanten übertragen ihre Energie an kernnahe Elektronen, welche herausgeschlagen werden und es Elektronen aus höheren Energieniveaus ermöglichen, auf die frei gewordenen Zustände zu fallen. Die Energieabgabe des Elektrons erfolgt zu einem gewissen Anteil in Form von sekundärer Röntgenstrahlung. Diese elementspezifische Fluoreszenzstrahlung ermöglicht die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung sowie der Elementhäufigkeit über die Auswertung der Intensitäten der einzelnen Linien des Spektrums. Die Dicken der einzelnen Schichten der Solarzelle können über die Intensitätsverhältnisse ermittelt werden. Mit dieser Messmethode lassen sich Elemente mit einer Ordnungszahl ≥ 9 (Fluor) bis zu einer Tiefe von bis zu 10 μm quantitativ detektieren. In dieser Arbeit wurde ein Röntgenfluoreszenzspektrometer Eagle XXL mit Rh-Röhre und Si(Li)-Detektor benutzt.

Mit der RFA können etwa 1 mm^2 große Flächen automatisiert angesteuert und der gesamte Schichtstapel einer CIGS-Solarzelle vermessen werden. Dabei ist Auswertungssoftware des Eagle XXL für die Vermessung von Standard-CIGS-Zellstapeln konzipiert, d.h. es werden nur die in Standard-CIGS-Solarzellen vorkommenden Elemente ausgewertet.

Die in dieser Arbeit vorliegenden Proben weisen jedoch Besonderheiten auf, die hier quantitativ nicht erfasst werden können. So wird zum Beispiel eine MoSe_2 -Schicht nicht als eigene Schicht erkannt, sondern der entsprechende Se-Anteil der CIGS-Schicht zugerechnet und die gemessene elementare Zusammensetzung verfälscht. Auch die Bestimmung von Elementen wie S, C und O ist nicht möglich. Hier bieten die im folgenden beschriebenen Analysemethoden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung eine gute Ergänzung.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wird, vergleichbar zur RFA, angeregte charakteristische Röntgenstrahlung zur zerstörungsfreien Elementanalyse herangezogen. Allerdings wird bei EDX die charakteristische Röntgenstrahlung durch Elektronenbeschuss der Probe angeregt. Dazu wird hier der REM-Aufbau des ZSW genutzt (Abschnitt 3.2.1). Die emittierte Röntgenstrahlung ist elementspezifisch, wobei mit der Auswertung der Peak-Höhen eine quantitative chemische Analyse möglich ist. Dabei muss die Energie des anregenden Elektronenstrahls mit seinem birnen- bis kugelförmigen Wechselwirkungsvolumen mit eingerechnet werden. Die charakteristische Röntgenstrahlung wird mit einem Si(Li)-Detektor aufgenommen und mit dem Analysensystem VANTAGE DI von NORAN zur Elementanalyse genutzt.

EDX wird vor allem dann zur chemischen Analyse eingesetzt, wenn andere Elemente als die durch die Auswertungssoftware des RFA abgedeckten Elemente detektiert werden sollen. Dabei muss in unserem Fall beachtet werden, dass sich die Peaks in den charakteristischen Spektren von Mo und S teilweise überschneiden und eine quantitative Auswertung schwierig ist. Um den S-Anteil in einer Probe ermitteln zu können, mussten deshalb entweder Mo-freie Referenz-Proben für die EDX-Analyse präpariert werden oder die Eindringtiefe des Elektronenstrahls so eingestellt werden, dass er nicht mit der tiefer liegenden Mo-Schicht wechselwirkt.

Massenspektrometrie (SIMS/SNMS)

Die Massenspektrometrie eignet sich zur Analyse der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen, wobei sich mit einer dynamischen Messung durch einen kontinuierlichen Materialabtrag ein Tiefenprofil erstellen lässt. Die Probe wird von einem fokussiertem Ar^+ -Ionenstrahl beschossen und durch Sputtern abgetragen. Dabei rastert der Ionenstrahl die Probe zeilenweise in einem definierten Bereich ab. Durch die entstehende Stoßkaskade werden Sekundärteilchen wie Ionen und Neutralteilchen aus den oberen Atomlagen emittiert und in einem Massenspektrometer entsprechend ihrem Quotient von Masse zu Ladung detektiert. Bei CIGS-Solarzellen wird diese Methode dazu verwendet, die elementare Zusammensetzung der Absorberschicht in Abhängigkeit von der Tiefe darzustellen.

Man kann nach den untersuchten Sekundärteilchen die Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl.: *secondary ion mass spectrometry*, SIMS) und die Neutralteilchen-Massenspektrometrie (engl.: *sputtered neutral mass spectrometry*, SNMS) unterscheiden. Bei der SIMS werden die aus der Probenoberfläche emittierten geladenen Ionen detektiert. Sie stellen nur etwa 1 % der gesamten Sekundärteilchen dar. Mit einer Nachweisgrenze von 1 ppb hat die SIMS jedoch eine hohe Empfindlichkeit. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen ionisiert wird, hängt bei SIMS stark von der chemischen Umgebung ab (Matrixeffekt). Bei der SNMS werden die von der Probe emittierten Neutralteilchen detektiert. Sie machen etwa 99 % der Sekundärteilchen aus. Die Teilchen müssen für die Messung nachionisiert werden, was entweder durch Elektronenstoß mit einem Elektronenstrahl oder in einem Plasma möglich ist. Trotz der hohen Ausbeute an Neutralteilchen ist die Intensität der SNMS daher meist niedriger als bei einer SIMS-Messung, und

sie hat eine Nachweisgrenze von 100 ppm. Allerdings ist es möglich, über die SNMS-Daten eine quantitative Aussage der Elementvorkommen zu geben, da Matrixeffekte ausgeschlossen werden können. Für die Quantifizierung werden die Messdaten mit Empfindlichkeitsfaktoren gewichtet, sodass die elementspezifische Ionisierungswahrscheinlichkeit bei der Nachionisierung ausgeglichen wird.

Im Rahmen dieser Arbeit war es notwendig, die Empfindlichkeitsfaktoren für Kohlenstoff und Sauerstoff zu ermitteln. Das Sauerstoffsignal wurde an das Signal eines CIG-Elements gekoppelt, indem ein in der Zusammensetzung bekanntes Oxid der CIG-Elemente vermessen wurde. Dabei wurde die Verbindung Indiumzinnoxid (ITO) gewählt [163]. Für die Messung des Empfindlichkeitsfaktors für Kohlenstoff war eine Messung einer Kohlenstoffverbindung mit CIG-Elementen nicht möglich, weshalb die vergleichsweise ungenauere Messung einer reinen Kohlenstoffschicht herangezogen wurde [163]. Die SIMS- und SNMS-Messungen in dieser Arbeit wurden hauptsächlich von Catherin Gemmel im Rahmen ihrer Bachelor-Arbeit durchgeführt [163].

Die Massenspektroskopie ist eine lange, aufwendige Messung und nicht zerstörungsfrei, jedoch ist sie die einzige der hier verwendeten Analysemethoden, die ein Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung der Elemente ermöglicht.

3.2.3 Strukturbestimmung

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung der hergestellten Schichten eignet sich die Röntgendiffraktometrie (engl.: *X-ray diffraction*, XRD). Dabei werden Röntgenstrahlen an periodischen Gitterstrukturen der Probe gebeugt. Konstruktive Interferenz entsteht dabei nur unter bestimmten, für jede Gitterstruktur charakteristischen Bragg-Winkeln [164]. Dieses Beugungsbild kann von einem Detektor aufgenommen werden. Über einen Vergleich der gemessenen Lagen und Intensitäten der Reflexe mit tabellierten Werten der JCPDS-Kartei (engl.: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) werden Aussagen über die Kristallstruktur und die Vorzugsorientierung der Materialien im gesamten Schichtstapel gemacht.

Die XRD-Messungen in dieser Arbeit wurden an einem Zweikreisdiffraktometer D5000 mit einem Szintillationszählrohr von SIEMENS als Detektor durchgeführt. Als Röntgenquelle dient eine Röntgenröhre mit dem Drehanodengenerator M18XHF-V von MCSCIENCE mit einer maximalen Leistungsabgabe von 18 kW. Sie wird standardmäßig mit 40 kV und 40 mA betrieben. Die Proben werden mit der Cu-K α -Wellenlänge (1,54 Å) mit tangentialer Anordnung zum Fokussierungskreis in Bragg-Brentano-Geometrie [165] angeregt.

Bei der Röntgendiffraktometrie kann der gesamte Schichtstapel vermessen werden. Des Weiteren überlagern sich die Reflexe für manche Materialien, was die Identifizierung der Beugungsbilder erschwert. Hier können Raman-Messungen die Unterscheidung von z.B. Cu(In,Ga)Se₂ und Cu(In,Ga)S₂ erleichtern und die XRD-Messungen ergänzen.

Raman-Spektroskopie

Mit der Raman-Spektroskopie können Schwingungszustände in Molekülen und Metallgittern untersucht werden. Dabei wird die Probe mit monochromatischem Licht angeregt. Die einfallenden Photonen werden überwiegend elastisch gestreut (Rayleigh-Streuung). Tritt auch inelastische Streuung auf, d.h. die emittierte Strahlung ist frequenzverschoben zur einfallenden Strahlung, spricht man von Raman-Strahlung. Hier wird zwischen Stokes-Raman- und Anti-Stokes-Raman-Streuung unterschieden: Bei der Stokes-Raman-Streuung wird Energie an die Gitterschwingungen (Phononen) abgegeben und die Frequenz des emittierten Photons ist geringer als die des anregenden Photons. Bei der Antistokes-Raman-Streuung wird Energie von den Gitterschwingungen aufgenommen und die Frequenz des emittierten Photons ist höher als die des anregenden Photons. Die Ramanstreuung kann in Form von materialspezifischen Stokes- und Antistokes-Linien im Raman-Spektrum beobachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Stokes-Raman-Spektren betrachtet.

Ein charakteristisches Raman-Spektrum von Cu(In,Ga)Se_2 mit $GGI=0,25$ ist an der dominanten A_1 -Vibrations-Mode bei ca. 178 cm^{-1} Wellenzahl und den zwei gemischten B_2^1 / E_2 -Moden bei etwa 220 cm^{-1} und 250 cm^{-1} zu erkennen. Die A_1 -Mode zeigt die reine Anionenschwingung des Se-Atoms, die B_2^1 - und E_2 -Moden zeigen die longitudinalen und transversalen optischen Moden von CIGS. Die Bezeichnungen A_1 , B_2^1 und E_2 sind Darstellungen aus der Gruppentheorie [166]. Für reines CuInSe_2 erwarten wir die A_1 -Mode bei 173 cm^{-1} - 174 cm^{-1} , da die A_1 -Mode mit dem Ga-Gehalt linear zunimmt [167, 168]. Die A_1 -Vibrations-Moden von CuInS_2 und CuGaS_2 werden bei Wellenzahlen von 292 cm^{-1} und 312 cm^{-1} erwartet [169, 170], die A_1 -Vibrations-Mode von Cu(In,Ga)S_2 kann entsprechend zwischen den beiden Wellenzahlen von CuInS_2 und CuGaS_2 identifiziert werden. Mit der Methode der Raman-Spektroskopie lassen sich die verschiedenen Verbindungen von Cu(In,Ga)(Se,S)_2 also gut unterscheiden.

Nach Literatur-Vergleichen können weitere Spektren identifiziert werden: Bei etwa 248 cm^{-1} Wellenzahl wird eine A_1 -Mode eines Allotropes von Selen gefunden, wobei nicht zwischen den einzelnen allotropischen Formen von Selen im festen Zustand (α - und β -monoklin, trigonal und amorph) unterschieden werden kann, da sie alle eine dominante Mode an dieser Position zeigen [171, 172]. Bei 116 cm^{-1} , 179 cm^{-1} und 228 cm^{-1} Wellenzahl finden sich nach [173, 174] die Moden von InSe . Der Beitrag von In_2Se_3 wird nach [175] bei 152 cm^{-1} Wellenzahl gefunden. Des Weiteren kann nach [176] ein Peak bei 342 cm^{-1} Wellenzahl CuIn_5S_8 zugeordnet werden.

Für die Raman-Messungen stand ein konfokales Raman-Mikroskop CRM 200 der Firma WITec zur Verfügung. Sie wurden in 180° - Rückstreugeometrie bei Raumtemperatur durchgeführt. Zur Anregung diente ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$. Die Eindringtiefe in die CIGS-Schicht bei dieser Wellenlänge beträgt etwa 100 nm für reines CIS bis 200 nm für reines CGS.

3.2.4 Optoelektronische Eigenschaften

Stromdichte-Spannungs-Kennlinien

Eine wichtige Methode zur Solarzellen-Charakterisierung ist die Messung von Stromdichte-Spannungs-Kennlinien (j-V-Kennlinien). Eine typische j-V-Kennlinie ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Hier ist die Stromdichte im Dunkeln schwarz und die Stromdichte unter Beleuchtung rot aufgetragen. Aus der Hellkennlinie lassen sich die zwei Kenngrößen Leerlaufspannung V_{oc} (engl.: *open circuit*, OC) und Kurzschlussstromdichte j_{sc} (engl.: *short circuit*, SC) ablesen. Für V_{oc} gilt Stromdichte $j = 0 \text{ mA/cm}^2$ und für j_{sc} gilt Spannung $V = 0 \text{ V}$.

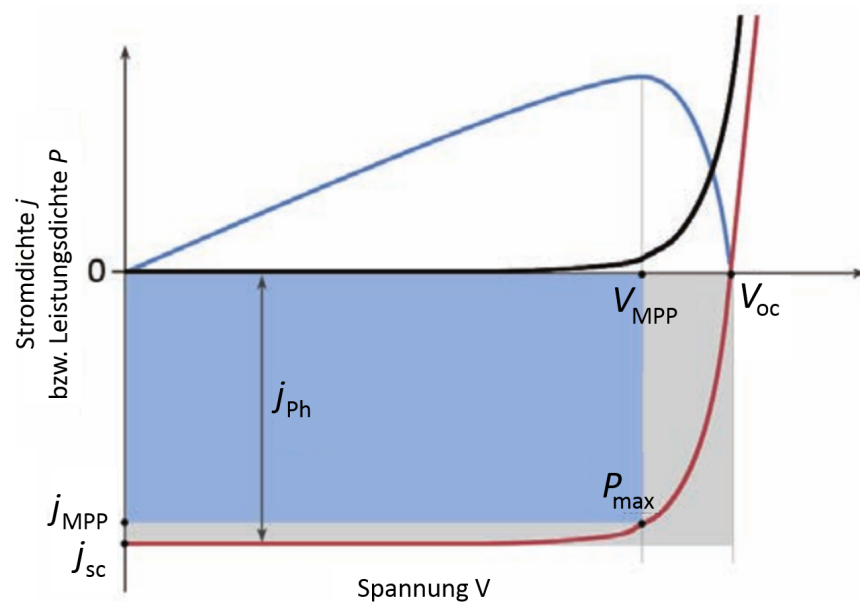


Abbildung 3.4: Stromdichte-Spannungs-Charakteristik einer idealen Solarzelle. Aufgetragen sind die Stromdichte im Dunkeln (Dunkelkennlinie, schwarz), die Stromdichte unter Beleuchtung (rot) und die Leistungsdichte (Hellkennlinie, blau). Dabei ist die Stromdichte unter Beleuchtung um den Photostrom j_{ph} nach unten verschoben. Die Kenngrößen Leerlaufspannung V_{oc} und Kurzschlussstromdichte j_{sc} lassen sich an den Schnittpunkten der Hellkennlinie mit den Koordinatenachsen ablesen. Die maximal entnehmbare Leistung P_{max} ist flächig blau dargestellt (verändert nach [177]).

Die nutzbare Leistungsdichte einer Solarzelle ist in Abbildung 3.4 blau aufgetragen und definiert durch $P = V \cdot j$. Die maximale Leistungsdichte $P_{max} = V_{MPP} \cdot j_{MPP}$ kann am MPP (englisch: *maximal power point*) entnommen werden. Liegen V_{MPP} und j_{MPP} näher an V_{oc} und j_{sc} , ist die Leistungsabgabe der Solarzelle größer. Aus dem Verhältnis von maximaler Leistungsdichte

$P_{\max} = V_{\text{MPP}} \cdot j_{\text{MPP}}$ und $P = V_{\text{oc}} \cdot j_{\text{sc}}$ (in Abbildung 3.4 als blauer bzw. grauer Flächeninhalt dargestellt) definiert sich der Füllfaktor FF als eine weitere Kenngröße:

$$FF = \frac{V_{\text{MPP}} \cdot j_{\text{MPP}}}{V_{\text{oc}} \cdot j_{\text{sc}}} \quad (3.1)$$

Des Weiteren lässt sich aus dem Verhältnis von maximal entnehmbarer Leistung P_{\max} und eingestrahelter Lichtleistung P_{Ph} eine weitere wichtige Kenngröße, der Wirkungsgrad η bestimmen:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{Ph}}} = \frac{FF \cdot V_{\text{oc}} \cdot j_{\text{sc}}}{P_{\text{Ph}}} \quad (3.2)$$

Die Stromdichte im Dunkeln verläuft hier wie eine ideale Diode, welche der Diodengleichung gehorcht. Die Stromdichte unter Beleuchtung ist um die Photostromdichte j_{Ph} nach unten verschoben. Damit ergibt sich:

$$j = j_0 \left(\exp \frac{eV}{Dk_{\text{B}}T} - 1 \right) - j_{\text{Ph}} \quad (3.3)$$

Dabei ist j_0 die Sperrsättigungsstromdichte, D der Diodenfaktor, k_{B} die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur.

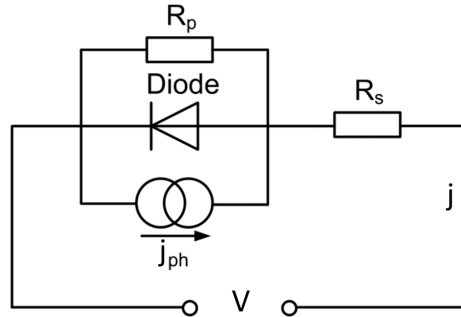


Abbildung 3.5: Elektrisches Ersatzschaltbild einer Solarzelle mit angelegter Spannung V , durch die Solarzelle fließende Stromdichte j , generierte Photostromdichte j_{ph} , Parallelwiderstand R_{p} und Serienwiderstand R_{s} (nach [178]).

Im Gegensatz zur idealen Solarzelle müssen bei der realen Solarzelle ein Serienwiderstand R_{s} und ein Parallelwiderstand R_{p} beachtet werden. Abbildung 3.5 zeigt dazu das elektrische Ersatzschaltbild einer realen Solarzelle.

Damit ändert sich Gleichung 3.3 zu

$$j = j_0 \left(\exp \frac{e(V - R_{\text{s}}j)}{Dk_{\text{B}}T} - 1 \right) + \frac{V - R_{\text{s}}j}{R_{\text{p}}} - j_{\text{Ph}} \quad (3.4)$$

Mit Gleichung 3.4 lassen sich die Größen Serienwiderstand R_{s} und Parallelwiderstand R_{p} aus der Dunkelkennlinie ableiten: Mit der Annäherung $j \rightarrow \infty$ gilt $\frac{dj}{dV} \rightarrow \frac{1}{R_{\text{s}}}$ und mit $V \rightarrow -\infty$

gilt $\frac{dj}{dV} \rightarrow \frac{1}{R_p}$, d. h. die Steigungen der Kennlinien bei hoher Spannung entsprechen jeweils den Kehrwerten von Serien- und Parallelwiderstand.

Die Kennlinien der Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken können mit einer Kennlinien-Software, die am ZSW mit MATHEMATICA entwickelt wurde, mit dem 1-Dioden-Modell an die Diodengleichung einer realen Solarzelle gefittet werden. Dabei erhält man die Fitwerte Diodenfaktor D , Sperrsättigungsstromdichte j_0 , Serienwiderstand R_s und Parallelwiderstand R_p .

Der Diodenfaktor D liefert Informationen über den überwiegenden Rekombinationsmechanismus in einem p-n-Übergang. Hier sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [179, 180]. Ein Wert von 1 ist ein Hinweis auf thermisch aktivierte Shockley-Read-Hall-Rekombination (SRH-Rekombination) in der Quasi-Neutralen-Region, ein Wert von 2 ein Hinweis auf SRH-Rekombination in der Raumladungzone. Werte zwischen 1 und 2 können mit einem thermisch aktivierten Rekombinationsprozess am CdS/CIGS-Interface und/oder über eine Verteilung von Defekt-Zuständen erklärt werden. Diodenfaktoren über 2 sind ein Indiz dafür, dass eine Rekombinationsbarriere nicht nur durch thermische Energie, sondern auch durch einen Tunnelprozess überwunden wird. Der Parallelwiderstand R_p (oder auch Shunt-Widerstand) berücksichtigt den Strom, der intern über Kurzschlüsse abfließt. Idealerweise besitzt er einen hohen Wert. Der Serienwiderstand R_s berücksichtigt die Widerstände der Zuleitungen, des Rückkontakts und des Frontkontakts. Idealerweise besitzt er einen niedrigen Wert.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden unter Standardtestbedingungen (STC) bei einer Temperatur von 25°C mit einem simulierten Sonnenspektrum von AM 1.5 und einer Leistung von 1000 W/m² durchgeführt. Es stand ein Wacom Sonnensimulator mit einer Keithley-238 Strom-Spannungsquelle zur Verfügung. Die Zellen wurden einzeln kontaktiert und in Vierpunktkonfiguration vermessen. Dabei werden die Zellen teilweise beschattet, was zu einer geringfügigen Verringerung der gemessenen Kurzschlussstromdichte j_{sc} führt. Dieser Wert kann durch die Ergebnisse der Externen Quanteneffizienz (siehe Abschnitt 3.2.4) genauer bestimmt und meist nach oben korrigiert werden.

Externe Quanteneffizienz (EQE)

Die Quanteneffizienz $EQ(\lambda)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Photon bestimmter Energie zu einer erfolgreichen Trennung von Ladungsträgern und deren Sammlung zur Nutzung im externen Stromkreislauf führt. Sie ist damit ein Maß für die wellenlängenabhängige Energieausbeute der Solarzelle.

Bei der experimentell leichter zugänglichen externen Quantenausbeute $EQE((\lambda))$ gehen reflektierte und transmittierte Anteile der Einstrahlung mit ein, obwohl diese nicht zur Generierung von Ladungsträgern beitragen. Sie wird durch Messung des Photostroms $j_{Ph}(\lambda)$ bei Beleuchtung der Solarzelle mit monochromatischem Licht der Wellenlänge λ und bekanntem Photonenfluss $\Phi(\lambda)$ bestimmt. Somit kann auf die spektrale Abhängigkeit der Ladungsträgersammlung geschlossen werden. Sie ist definiert als:

$$EQE(\lambda) = j_{Ph}(\lambda)/e\Phi(\lambda) \quad (3.5)$$

Aus der Messung der EQE kann mit der bekannten spektralen Verteilung unter AM1.5-Beleuchtung $\Phi_{AM1.5}(\lambda)$ die Kurzschlussstromdichte j_{SC} bestimmt werden:

$$j_{sc} = e \int EQE(\lambda) \Phi_{AM1.5}(\lambda) d\lambda \quad (3.6)$$

Die Werte für die Kurzschlussstromdichte können mit den entsprechenden Ergebnissen der Strom-Spannungs-Messungen verglichen werden.

Des Weiteren kann aus den EQE-Daten die optische Bandlücke E_g^{opt} durch lineare Extrapolation abgeschätzt werden. Der Absorptionskoeffizient für einen Absorber mit direkter Bandlücke kann ausgedrückt werden als [181]:

$$\alpha(h\nu) \cdot h\nu \sim \sqrt{h\nu - E_g^{opt}} \quad (3.7)$$

Dabei ist $\alpha(h\nu)$ der Absorptionskoeffizient, $h\nu$ die Energie der absorbierten Photonen und E_g^{opt} die optische Bandlücke des Absorbers. Der Absorptionskoeffizient kann in der Nähe der Bandkante durch die externe Quanteneffizienz angenähert werden. Daraus ergibt sich folgende Proportionalitätsbeziehung:

$$EQE(h\nu) \cdot h\nu \sim \sqrt{h\nu - E_g^{opt}} \Rightarrow (EQEh\nu)^2 \cdot (h\nu)^2 \sim h\nu - E_g^{opt} \quad (3.8)$$

Wenn die Auftragung $(EQEh\nu)^2 \cdot (h\nu)^2$ über die Photonenenergie $h\nu$ gewählt wird, lässt sich durch Extrapolation des X-Achsenschnitts die Bandlücke des Absorbers abschätzen.

Die Messungen werden mit einem Standardmessaufbau SR300 von Optosolar durchgeführt. Der Aufbau beinhaltet einen Lock-in Verstärker, eine Xenonlampe, ein Monochromator und eine Monitorzelle. Zur Bestimmung des Photonenflusses werden Referenzzellen aus Si und Ge benutzt.

Kapitel 4

Prozessentwicklung und -analyse für die Selenisierung von nanopartikulären Precursorschichten

Bei der Herstellung von alternativ abgeschiedenen, auf nanopartikulären Vorstufen basierender CIGS-Schichten sind verschiedene Prozessschritte nötig. Die Entwicklung und Analyse dieser Prozesse, wie sie im Rahmen dieser Arbeit erfolgt sind, sollen in diesem Kapitel beschrieben werden.

Zu Anfang des Kapitels werden die Prozesse zur Abscheidung von nanopartikulären Precursorschichten zur CIGS-Herstellung beschrieben. Auf eine Übersicht über die verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten nanopartikulären Ansätze zur Precursorherstellung (Abschnitt 4.1.1) folgt die Vorstellung des Prozesses zur Abscheidung von Schichten aus selenhaltigen Chalkopyrit-Nanopartikeln (Abschnitt 4.1.2), aus metallischen Cu- und In-Nanopartikeln (Abschnitt 4.1.3), aus sulfidhaltigen Chalkopyrit-Nanopartikeln (Abschnitt 4.1.4) und der Abscheidung der gesputterten Referenz-Precursorschichten (Abschnitt 4.1.5).

Die Umsetzung der Precursorschichten zu polykristallem CIGS während der Selenisierung ist neben der Precursorabscheidung ein zentraler Punkt bei der Herstellung von alternativen, nanopartikulären CIGS-Solarzellen. In dieser Arbeit werden zwei sich stark unterscheidende Selenisierungsumgebungen betrachtet:

Bei der Selenisierung im Transportgas (Abschnitt 4.2) findet in einem offenen System unter ständigem Trägergasfluss ein beständiger Gasaustausch statt. Insgesamt können die Selenisierungsbedingungen der Selenisierung im Transportgas als „mild“ bezeichnet werden.

Bei der Selenisierung in der Se-Kammer (Abschnitt 4.3) ist in einem geschlossenen System der Gasaustausch während der Selenisierung gering. Insgesamt können die Selenisierungsbedingungen der Selenisierung in der Se-Kammer als „agressiv“ bezeichnet werden.

In der Vergangenheit haben sich viele Arbeiten mit der Reaktionskinetik konventionell hergestellter Precursorschichten beschäftigt (siehe Abschnitt 2.2.3). Die Reaktionskinetik der Selenisierung von alternativ hergestellten Precursorschichten ist hingegen nur unzureichend bekannt.

In diesem Kapitel wird jeweils der Verlauf der Selenisierung von alternativ hergestellten, nanopartikulären CIGS-Absorber-Schichten und von gesputterten Referenzschichten unter den zwei verschiedenen Selenisierungsumgebungen näher untersucht (Abschnitte 4.2.2 und 4.3.3).

Die Diskussion der Selenisierung von nanopartikulären Precursorschichten schließt das Kapitel ab (Abschnitt 4.4)

4.1 Precursorschichten für die CIGS-Herstellung

4.1.1 Übersicht über Precursorschichten für die CIGS-Herstellung

In dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Typen von flüssig prozessierten, auf Suspensionen von Nanopartikeln basierenden Precursorschichten hergestellt. Sie lassen sich durch die Beschaffenheit der Nanopartikel unterscheiden.

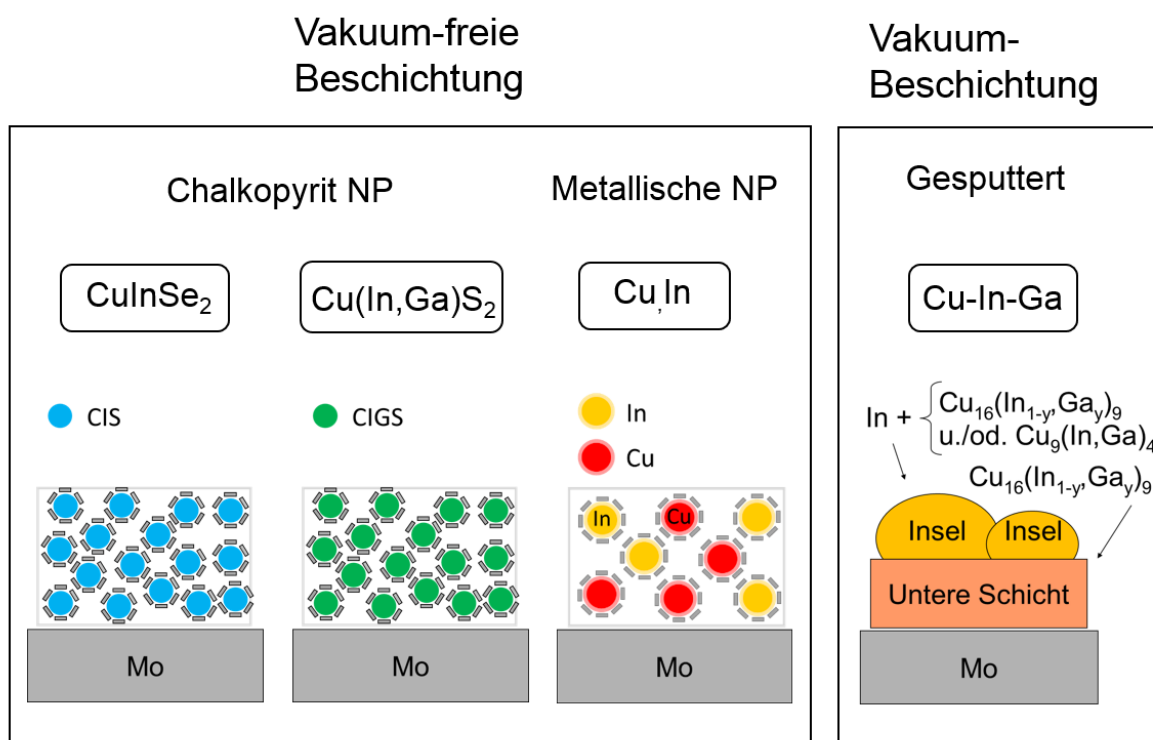


Abbildung 4.1: Schematische Übersicht über die verwendeten Precursorschicht-Typen

Selenhaltige Chalkopyrit-Nanopartikel

Durch die Verwendung von selenhaltigen CuInSe_2 -Nanopartikeln mit einer festen Stöchiometrie lässt sich die Zusammensetzung der CIGS-Filme gut kontrollieren. Die Herstellung der Tinten erfolgte im Rahmen des Verbundprojekts TEDD in Zusammenarbeit mit der Firma Merck in Boston, USA, einer Tochterfirma der Firma MERCK. Dabei folgte die Partikelherstellung einem Prozess von Agrawal et al. [11]. In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern wurden die Tinten im Rahmen dieser Arbeit den Bedürfnissen angepasst und optimiert. Die Entwicklung der Precursorschichtabscheidung ist in Abschnitt 4.1.2 beschrieben.

Metallische Nanopartikel

Die kommerziellen metallischen Cu- und In-Partikel haben eine Hülle aus Metalloxid und werden jeweils direkt vor der Aufbringung suspendiert. Sie sind in Se-Atmosphäre reaktiver als Chalkopyrit-Partikel. Diese Methode wurde am ZSW von Ungelenk [10] vorgestellt und im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt (Abschnitt 4.1.3).

Sulfidhaltige Chalkopyrit-Nanopartikel

Bei der Verwendung von sulfidhaltigen CuInS_2 - und Cu(In,Ga)S_2 -Nanopartikeln bleiben die Vorteile der festgelegten Stöchiometrie der Chalkopyrit-Partikel erhalten. Des Weiteren führt die Ersetzung von S durch Se während der Selenisierung zu einem Volumenanstieg und damit zu weniger Löchern und einem kompakteren CIGS-Absorberfilm. Sie wurden äquivalent zu den selenhaltigen Chalkopyrit-Nanopartikeln hergestellt. Dabei folgte die Partikelherstellung einem Prozess von Agrawal et al. [12]. Die Entwicklung der Schichtabscheidung ist in Abschnitt 4.1.4 beschrieben.

Gesputterte Precursorschichten

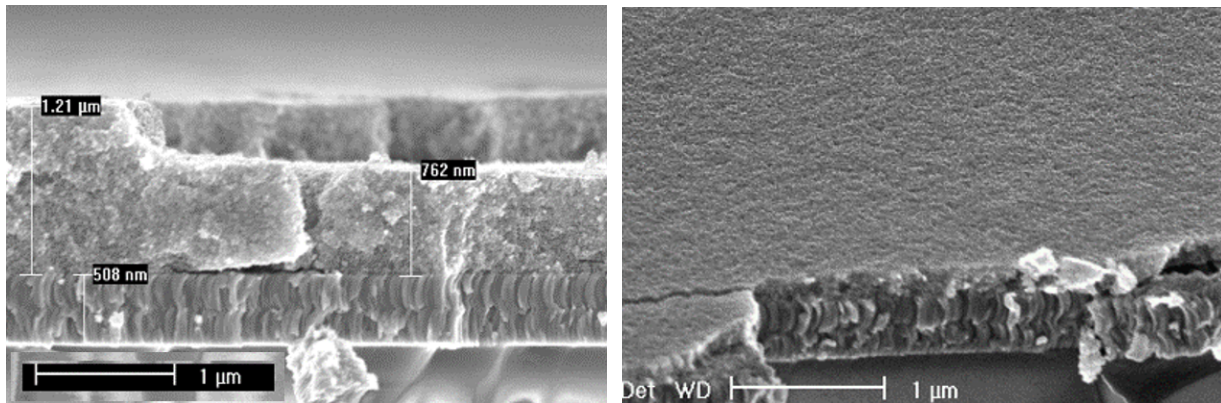
Als Referenz zur Kontrolle der Selensierungsprozesse dient eine gesputterte Precursor-schicht. Mit einem Cu-In-Ga-Legierungstarget werden Schichten abgeschieden, die während der Selenisierung als Referenz genutzt werden. Wie in Abschnitt 4.1.5 beschrieben, wurde dieser Sputter-Prozess am ZSW entwickelt [160] und im Rahmen dieser Arbeit analysiert [13].

4.1.2 Precursorschichten aus CuInSe_2 -Partikeln

Als erste der hier entwickelten nanopartikulären Precursorschichten werden Schichten aus selenhaltigen Chalkopyrit-Nanopartikeln untersucht. Mit diesen CuInSe_2 -Partikeln (Typ „CISe-NP“) werden hier Partikel mit einer festen Stöchiometrie verwendet, wodurch sich die Zusammensetzung der CIGS-Filme gut kontrollieren lässt.

Die Tinten wurden bei der Firma Merck von Rebekah Miller und ihrem Team nach Agrawal et al. [11] hergestellt und an das ZSW geschickt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sie zu Precursorschichten verarbeitet, analysiert, ihre Eignung bewertet und damit die Tintenherstellung in den USA iterativ verbessert.

Die Suspensionen bestehen aus dem Medium Toluol, Oleylamin als Stabilisator und aus CIS-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 10 nm. Oleylamine-Moleküle führen zu einer sterischen Stabilisierung der Nanopartikel, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben. Je nach gewünschter Verarbeitungsart kann vor der Aufbringung eine andere Konzentration der Partikel eingestellt werden. (Für das Rakelverfahren, wie es im Rahmen dieser Arbeit angewendet wird, ist eine höhere Partikelkonzentration als bei dem bei der Firma Merck favorisierten Sprühverfahren nötig.)



(a) REM-Bruchkanten-Aufnahme CuInSe₂-NP

(b) REM-Aufnahme von Oberfläche und Bruchkante

Abbildung 4.2: (a) Die REM-Bruchkanten-Aufnahme zeigt eine etwa 1,2 µm dicke, kompakte Schicht mit CuInSe₂-Nanopartikeln von ca. 10 nm Durchmesser. (b) Die Precursorschicht ist glatt und homogen, ohne Agglomerate.

Eine Charge der Tinte entspricht normalerweise einer Menge von ca. 5 ml. Davon wird so viel abpipetiert, wie zur Verarbeitung an einem Tag vorgesehen ist, z.B. 0,5 ml. Diese Tinte wird standardmäßig 5 min bei 50 % Leistung im Ultraschallbad homogenisiert, um eventuelle leichte Agglomerate zu resuspendieren. (Hier kann eine übermäßig intensive oder übermäßig lange Homogenisierung zu einer starken Verschlechterung der Tinteneigenschaften führen. Vermutlich liegt dies an einer Veränderung oder sogar Zerstörung der stabilisierenden Oleylamine-Moleküle durch die Ultraschall-Behandlung.)

Der zur Precursorabscheidung verwendete Rakelvorgang ist in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Nach der Beschichtung trocknet die Schicht schnell ab und das Substrat wird um 180 ° gedreht, sodass mehrere Rakelvorgänge durchgeführt werden können. Als Rakelparameter haben sich eine Rakelgeschwindigkeit von 25 mm/s, ein Rakelabstand von 80 µm zum Substrat und eine Flüssigkeitsmenge von 15 - 25 µl bewährt. Nach 2-6 Rakelvorgängen werden so homogene Schichten von 0,2 µm - 1,2 µm Dicke abgeschieden (siehe Abbildung 4.2a). So konnten im Rahmen dieser Arbeit sehr homogene Precursorschichten realisiert werden: Die Schichten sind sehr kompakt und regelmäßig, mit glatter Oberfläche und ohne erkennbare Agglomerate (siehe Abbildung 4.2b).

Bei Schichtdicken über 1 µm Dicke kommt es meist zu einer Ausbildung von Rissen in der Precursorschicht. Auch durch Variation der Tinten-, Rakel- und Trocknungsparameter konnte

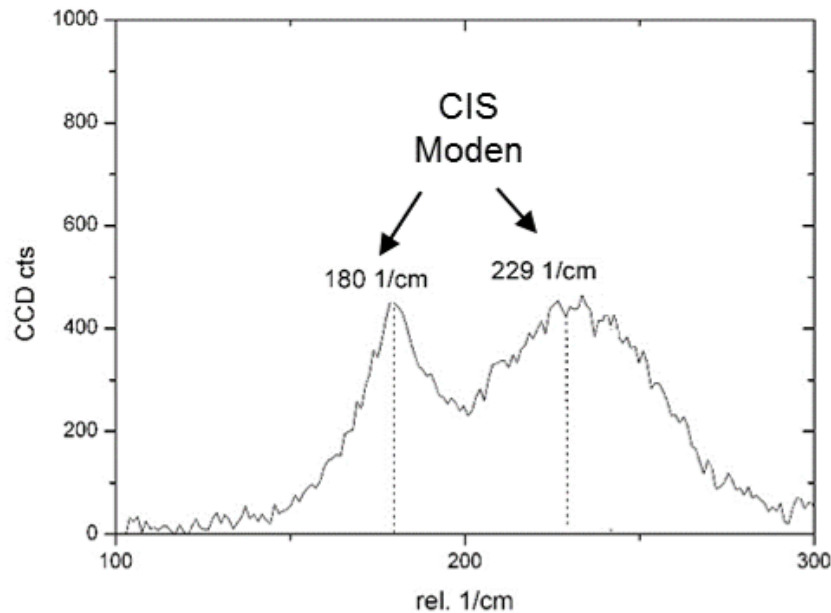


Abbildung 4.3: Raman-Spektrum einer Schicht aus CuInSe_2 -Partikeln. Die typischen CIS-Moden der Chalkopyrit-Struktur sind zu erkennen.

die Aufbringung von Precursorschichten aus CuInSe_2 -Partikeln für Schichtdicken $> 1 \mu\text{m}$ leider nicht so verbessert werden, dass die Risse in der Schicht nicht auftreten. Die atomare Zusammensetzung einer Precursor-Schicht aus CuInSe_2 -Partikeln wurde mit RFA bestimmt und beträgt 22 at.-% Cu, 29 at.-% In und 49 at.-% Se. (Hierbei werden von der RFA-Software nur die Elemente Cu, In und Se ohne die Kohlenstoff-Verunreinigungen berücksichtigt.)

Abbildung 4.3 zeigt ein an einer Schicht aus CuInSe_2 -Partikeln gemessenes Raman-Spektrum. Hier sind die typischen Moden des CIS-Chalkopyrits zu sehen. Wie erwartet besitzt die Schicht aus CuInSe_2 -Partikeln nicht nur eine CIS-typische atomare Zusammensetzung, sondern auch die Existenz von Chalkopyrit-Partikeln konnte in der Precursorschicht nachgewiesen werden.

4.1.3 Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln

Schichten aus kommerziell erhältlichen Cu- und In-Nanopartikeln ist die zweite Art der hier beschriebenen nanopartikulären Precursorschichten. Sie besitzen gegenüber Schichten aus CuInSe_2 -Partikeln Vorteil, dass sie sich in Se-Atmosphäre reaktiver als die Chalkopyrit-Partikel erweisen.

Bei dem Prozess zur Herstellung von Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln, der im Rahmen der Diplomarbeit von Jan Ungelenk entwickelt wurde [177], werden als Ausgangsma-

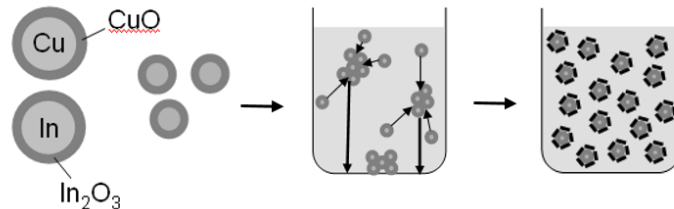
terialien Cu- und In-Partikel der Firmen Canano Technologies LLT und der Firma IoLiTec verwendet. Sie besitzen einen Durchmesser zwischen 10 nm und 100 nm und bestehen aus einem metallischen Inneren und einer Hülle aus Metalloxid (CuO und In₂O₃). Diese Partikel werden in Ethanol dispergiert und elektrosterisch stabilisiert (siehe Abschnitt 2.3.1). Als stabilisierendes Additiv wird Natriumcitrat (C₆H₅Na₃O₇) verwendet, das nach der Neutralisation von Citronensäure (2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure, C₆H₈O₇) mit Natronlauge (Natriumhydroxid, NaOH) in der Suspension entsteht.

Citronensäure ist ab 175 °C zersetzbar, wobei sie in flüchtige Aldehyde, Ketone und niedermolekulare Säuren sowie Wasser und Kohlendioxid zerfällt. Außerdem nimmt die Citronensäure bei ihrer Zersetzung Sauerstoff auf, wirkt also zusätzlich reduzierend. Allerdings lässt sich bei ihrer Verwendung eine Auflösung der Cu-Partikel beobachten, weshalb hier das Trinatriumcitrat der Säure verwendet wird. Dieses bindet sich an die Partikeloberfläche und überkompensiert die positive Ladung, die die Partikel mit Oxid-Oberfläche in Ethanol besitzen. Es kommt zu einer Umpolarisierung des Oberflächenpotentials und damit zu einer effektiven elektrosterischen Stabilisierung. Die überschüssigen Natriumionen werden wieder aus der Tinte entfernt, da höhere Dosen Natrium die Qualität des Absorbers beeinträchtigen.

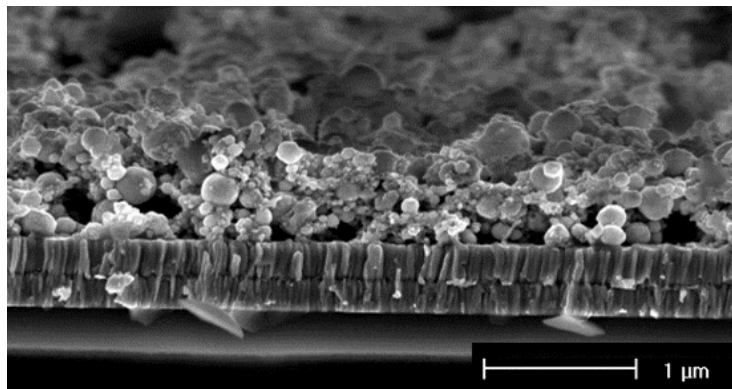
Die Tinten enthalten neben Ethanol 10 % Nanopartikel, bezogen auf die Masse des Dispersionsmediums und 10% Citronensäure, bezogen auf die Masse der Partikel, dazu 1-molare Natronlauge, die äquimolar zur Citronensäure zugegeben wird. Dabei hat sich die Menge von 1 ml Ethanol bewährt. Nach dem Einwiegen der Bestandteile werden die Tinten durch Ultraschallbehandlung homogenisiert (90 min, 75% Amp.). Anschließend werden die Tinten in zwei Schritten gewaschen, wobei die störenden Natriumionen entfernt werden: Alle Partikel werden durch Zentrifugieren (10 min, 10 000 rpm) sedimentiert, der Überstand verworfen und die Partikel in reinem Ethanol durch Ultraschallbehandlung (15 min, 75% Amplitude) resuspendiert. Daraufhin werden die noch verbleibenden Agglomerate entfernt, d.h. die Tinte wird vorsichtig zentrifugiert (2 min, 1 000 rpm) und bis auf den Bodensatz umgefüllt. Dabei bleiben die verbleibenden, nicht stabilisierten Agglomerate zurück und die Tinte mit den funktionalisierten Partikeln kann nun auf die gewünschte Viskosität eingestellt werden. Dazu wird sie ein weiteres Mal komplett sedimentiert (10 min, 12 000 rpm), ein Teil des Überstandes abgenommen und die Partikel mit der gewünschten Flüssigkeitsmenge wieder aufgeschlämmt (60 min, 75% Amp.). Es hat sich bewährt, die Viskosität bzw. den Partikelgehalt zu erhöhen, um Tinten zu erhalten, die für das Rakeln geeignet sind. Dabei werden etwa 2/3 der Flüssigkeitsmenge abgenommen. Im Gegensatz zu den zur elektrostatischen Stabilisierung von Chalkopyrit-Partikeln verwendeten Oleylamine-Molekülen ist hier keine Zerstörung der stabilisierenden Moleküle durch die Ultraschall-Behandlung zu beobachten.

Die hergestellte Tinte muss möglichst zeitnah, d.h. innerhalb weniger Stunden verarbeitet werden. Dazu werden die mit Mo beschichteten Glassubstrate auf die Rakelplatte gelegt und auf einer Seite mit einer Pipette mit etwa 20 µl der Tinte betropft. Für den Rakelvorgang hat sich eine Rakelgeschwindigkeit von 25 mm/s und ein Abstand von Substratoberfläche zur Rakelklinge von etwa 50 µm bewährt. Unter den gewählten Parametern überstreicht das Rakel das

Substrat und beschichtet es vollständig, wobei überschüssige Flüssigkeit auf dem angrenzenden Stoppersubstrat abgestrichen wird. Zum Trocknen wird die Probe beiseite gelegt und mit einer durchsichtigen Plastikschele abgedeckt, um den Trockenvorgang zu verlangsamen und die Homogenität der Probe zu erhöhen. Das Resultat ist eine Precursorschicht mit einer mittelgrauen, matten Oberfläche. Die Viskosität der hergestellten Tinte variiert bei jeder hergestellten Suspension. Deshalb werden die Rakelparameter Flüssigkeitsmenge und Rakelabstand nach dem optischen Erscheinungsbild nachjustiert. Die so hergestellten Precursorschichten werden mit einem optischen Mikroskop einzeln auf Löcher oder Agglomerate untersucht und daraufhin unter Hochvakuum gelagert. Die so hergestellten Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln mit 10 nm bis 1000 nm Durchmesser sind etwa 1 μm dick (siehe Abbildung 4.4).



(a) Tintenherstellung mit Cu- und In-Partikeln, im Schema



(b) REM-Bruchkanten-Aufnahme einer Precursorschicht aus Cu- und In-Partikeln

Abbildung 4.4: (a) Die Partikel bestehen aus einem metallischen Inneren (Cu und In) und einer Hülle aus Metalloxid (CuO und In_2O_3). Sie werden suspendiert und übrige Agglomerate entfernt. Mit dem Stabilisator Natriumcitrat entsteht eine elektrosterische Stabilisierung. (b) Die REM-Bruchkanten-Aufnahme zeigt eine etwa 1 μm dicke Schicht mit Cu- und In-Partikeln von 10 nm bis 100 nm Durchmesser.

Der Prozess von Ungelenk et al. sieht vor, die gerakelten Schichten einem weiteren Prozessschritt, einer Reduktion unter H_2 Atmosphäre, zu unterziehen. Dabei werden die Metalloxide CuO und In_2O_3 in der Precursorschicht zu Cu und In reduziert. Im Rahmen dieser Arbeit konnte

dieser aufwendige Prozessschritt umgangen werden, indem die Herstellung der Tinte um ein „Reducing Agent“ erweitert wurde. Dazu wird Hydrazin (N_2H_4) in Form von Hydrazinhydrat ($N_2H_4 \cdot H_2O$, 80%ige Lösung in Wasser) direkt beim Einwiegen der Komponenten zur Tinte hinzugefügt. Dabei wirkt N_2H_4 reduzierend auf die Oxidhüllen der Partikel, es entstehen $N_2 + 2H_2O$. Außer der Toxizität des reduzierenden Zusatzstoffes in der Tinte ist hier zu beachten, dass während der Ultraschallbehandlung der Tinte durch die Reduktion durch Hydrazinhydrat Stickstoff entsteht. Dabei besteht die Gefahr, dass sich das Tintengefäß explosionsartig öffnet. Deshalb sollte die Homogenisierung in den ersten 10 - 15 min immer beobachtet, bzw. das Gefäß in den ersten 5 min einmal in der Minute geöffnet werden.

Diese Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln wurden mit RFA und EDX vermessen und besitzen ein atomares Verhältnis $CGI = [Cu]/([Ga]+[In]) = 0.92$ mit $GGI = [Ga]/([Ga]+[In]) = 0$, dazu einen Kohlenstoffgehalt von 15 at.% und einen Sauerstoffgehalt von 20 at.%. Für $GGI = [Ga]/([Ga]+[In]) = 0$ ist das Verhältnis der Konzentrationen $CGI = [Cu]/([Ga]+[In]) = [Cu]/[In]$.

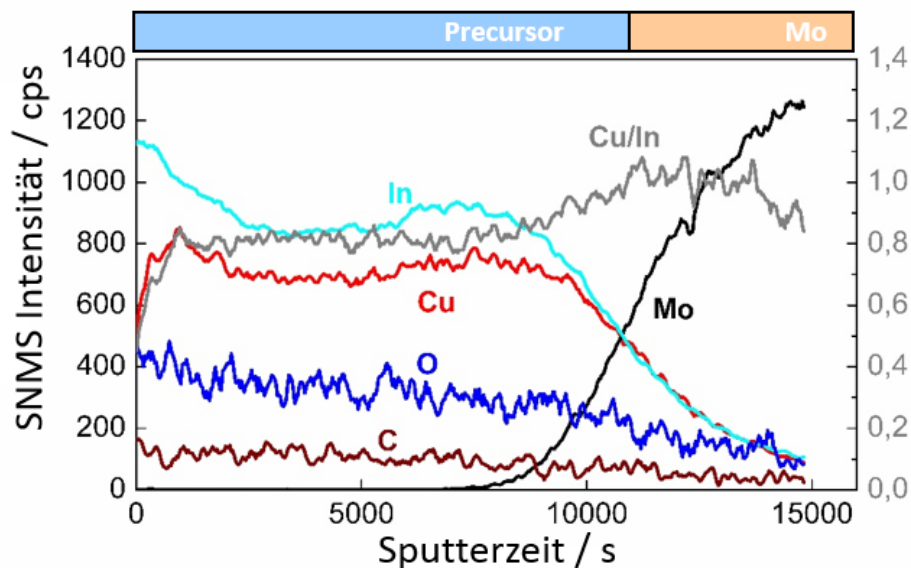


Abbildung 4.5: SNMS-Tiefenprofile einer Precursorschicht aus Cu- und In-Partikeln. Die Intensitäten wurden mit Intensitätsfaktoren multipliziert, die mit RFA bestimmt wurden. Das $[Cu]/[In]$ -Verhältnis ist zusätzlich gezeigt. [103]

In Abbildung 4.5 wird das SNMS-Tiefenprofil einer Precursorschicht gezeigt. In der Schicht sind die Cu- und In-Partikel homogen verteilt, wie sich durch das nahezu konstante Cu/In-Verhältnis zeigt. Lediglich ein leichter Cu-Anstieg in Richtung des Rückkontakts und eine Cu-Verarmung an der Probenoberfläche sind zu sehen. Das Kohlenstoff- und das Sauerstoffsignal

lassen sich auf Rückstände des Additivs zur Stabilisierung der Suspension zurückführen.

Im Gegensatz zu Precursorschichten aus Chalkopyrit-Partikeln, die mit mehreren Rakelvorgängen abgeschieden werden und somit eine konstante Schichtdickenverteilung besitzen, werden Precursorschichten aus Cu- und In-Nanopartikeln mit nur einem Rakelvorgang und somit mit einem Schichtdickegradienten hergestellt.

4.1.4 Precursorschichten aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln

Schichten aus sulfidhaltigen Chalkopyrit-Partikeln ist die dritte Art der hier betrachteten nanopartikulären Precursorschichten. Cu(In,Ga)S_2 -Partikel besitzen, wie selenhaltige CuInSe_2 -Partikel, ein festes atomares Verhältnis der beteiligten Elemente. Bei der Verwendung von sulfidhaltigen Chalkopyrit-Nanopartikeln bleiben also die Vorteile der festgelegten Stöchiometrie der Chalkopyrit-Partikel erhalten. Des Weiteren führt die Ersetzung von S durch Se während der Selenisierung zu einem Volumenanstieg und damit zu weniger Löchern und einem kompakteren CIGS-Absorberfilm.

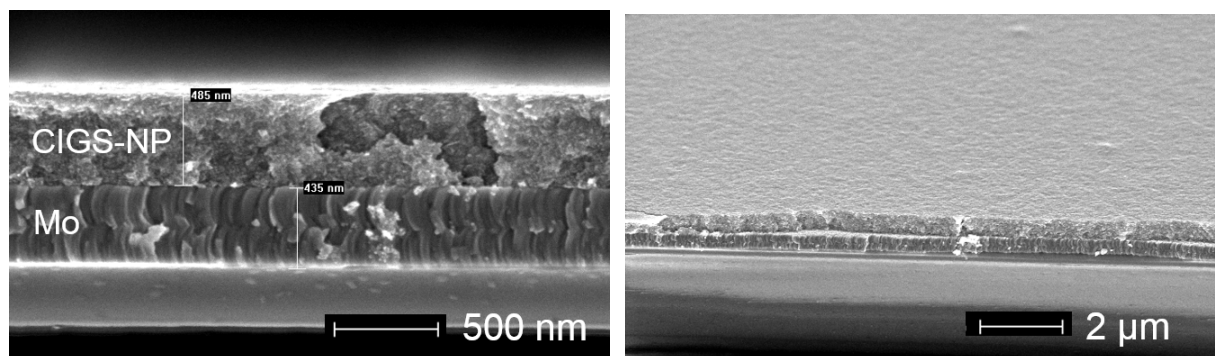
Cu(In,Ga)S_2 -Partikel werden ähnlich wie selenhaltige Chalkopyrit-Partikel verarbeitet. Die Tinten wurden bei der Firma Merck von Rebekah Miller und ihrem Team nach Agrawal et al. [12] hergestellt und am ZSW zu Precursorschichten verarbeitet, selenisiert und analysiert.

Mit mehreren Rakelvorgängen werden homogene, schwarz-glänzende Schichten von 350 nm - 750 nm Dicke abgeschieden. Der Rakelvorgang wird mehrmals wiederholt, solange die Oberfläche optisch glänzend erscheint. Ab einer bestimmten Precursordicke erscheint die Schicht matt-schwarz. Werden diese matt-schwarzen Schichten im REM untersucht, zeigen sich hier viele kleine und große Risse in der Precursorschicht, die höchstwahrscheinlich während des Trockenvorgangs entstehen. Dieses Phänomen entsteht meist ab einer Schichtdicke von 750 nm - 1000 nm.

Im Allgemeinen wird eine Tinte so verdünnt bzw. aufkonzentriert, dass mit 4 Rakelvorgängen etwa 500 nm dicke Schichten erzeugt werden. Als Rakelparameter haben sich eine Rakelgeschwindigkeit von 25 mm/s, ein Rakelabstand von 80 μm zum Substrat und eine Flüssigkeitsmenge von 15 - 25 μl als am besten geeignet erwiesen. Die Flüssigkeitsmenge wird für jede Tinte einzeln angepasst.

Abbildung 4.6 zeigt REM-Bruchkanten-Aufnahmen einer erfolgreich abgeschiedenen Precursorschicht. Die knapp 500 nm dicke Schicht ist sehr kompakt und regelmäßig, mit glatter Oberfläche und ohne erkennbare Agglomerate.

Die Reproduzierbarkeit der Beschichtungseigenschaften einer Tinte und der Kennwerte der daraus hergestellten Solarzellen erwies sich als zufriedenstellend. Allerdings war die Reproduzierbarkeit bei Verwendung von mehreren unterschiedlichen Tinten und sonst gleichen Abscheidungs- und Prozessierungsbedingungen sehr schwierig. Die Tinten, die für die Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Proben verwendet wurden, sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Dabei wurden die Variationen „mit und ohne Ga“, „GGI klein und groß“ und „CGI klein und groß“ betrachtet.



(a) REM-Bruchkanten-Aufnahme eines Precursors aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln (b) REM-Aufnahme von Oberfläche und Bruchkante

Abbildung 4.6: (a) Die REM-Bruchkanten-Aufnahme zeigt eine etwa 0,5 μm dicke, kompakte Schicht mit Cu(In,Ga)S₂-Nanopartikeln von ca. 10 nm Durchmesser. (b) Die Precursorschicht ist glatt und homogen, ohne Agglomerate.

Tabelle 4.1: Tinten mit Cu(In,Ga)S₂-Partikeln im Überblick

Beschreibung	Tinte	Mess- methode	CGI	GGI	[S]/([Cu]+[In]+[Ga])	C /at.-%	O /at.-%
„ohne Ga“	T12	RFA	0,82	-	-	-	-
„mit Ga“	T22	RFA	0,87	0,22	-	-	-
„GGI klein“	T31	RFA	0,95	0,25	-	-	-
„GGI groß“	T32	EDX	0,93	0,30	0,93	34,5	13,6
„CGI groß“	T44	RFA	0,95	0,28	-	-	-
„CGI klein“	T48	EDX	0,80	0,29	1,08	54,2	9,2

Die Zusammensetzung wurde mit RFA oder mit EDX bestimmt. Zur Bestimmung der Elemente Cu, In, Ga und S mit EDX war es notwendig, Precursorschichten auf einem Ti-Rückkontakt anstelle eines Mo-Rückkontakts abzuschneiden, da sich bei der Auswertung die Linien von Mo und Se teilweise überschneiden und so eine Bestimmung des S-Anteils schwierig ist. Die Bestimmung der atomaren Zusammensetzung via RFA hat den Nachteil, dass die Auswertungssoftware die Zusammensetzung von Cu, In und Ga so errechnet, als handele sich bei dem zu untersuchenden Material um Cu(In,Ga)Se₂. Eine Bestimmung des S-Anteils ist mit dieser RFA-Software nicht möglich. Die Verhältnisse $CGI = [Cu]/([Ga]+[In])$ der mit den verschiedenen Tinten abgeschiedenen Precursorschichten liegen zwischen 0,80 und 0,95, die Verhältnisse $GGI = [Ga]/([Ga]+[In])$ zwischen 0,22 und 0,30. Die mit EDX vermessenen Partikel zeigen ein Verhältnis von S zu den Elementen Cu, In und Ga von $[S]/([Cu]+[Ga]+[In]) = 0,93$ und $[S]/([Cu]+[Ga]+[In]) = 1,08$.

Während der Herstellung der Suspension bei Merck wird der Anteil an Stabilisator-Molekülen so eingestellt, dass die Tinte mehrere Wochen reproduzierbar verarbeitbar ist. Resultierend aus diesen notwendigen Stabilisierungsmolekülen besitzen diese Schichten aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln eine hohe atomare Konzentration von 30 at.% bis 55 at.% an Kohlenstoff (gemessen mit EDX).

Idealerweise wird eine Tinte kurz nach dem Erhalt verarbeitet, da innerhalb der ersten Wochen Alterungserscheinungen auftreten. Dazu zählen Agglomeration der Partikel und Veränderungen in der Stabilisierung durch Oleylamine. In den ersten Wochen können diese Alterungserscheinungen soweit vermindert werden, dass eine Verarbeitung der Tinte noch möglich ist. Dazu werden die entstandenen Agglomerate entfernt: Die Tinte wird 90 sec bei 1.000 rpm zentrifugiert, die oberen 4/5 vorsichtig abgenommen und der Bodensatz verworfen. Die übrige Flüssigkeit wird für 5 min bei 50 % im Ultraschallbad homogenisiert und kann daraufhin verarbeitet werden.

Die EDX-Messung an einer standardmäßig hergestellten Schicht zeigt 35,8 at.% Kohlenstoff. Um diese Kohlenstoff-Konzentration zu verringern, können verschiedene Lösungswege verfolgt werden. Einer davon ist das „Waschen“ der Tinte. Dabei wird eine bestimmte Menge Tinte, z.B. 500 ml, mit der gleichen Menge Fällungsmittel (hier: Ethanol) aufgefüllt. Die Partikel schlagen sich als Präzipitat nieder und werden 10 min bei 12.000 rpm zentrifugiert, bis der Flüssigkeits-Überstand klar ist. Der Überstand wird vorsichtig abpipetiert und mit den darin enthaltenen Stabilisator-Molekülen verworfen. Das schwarz-farbige Sediment wird unter Stickstoff-Fluss vorsichtig getrocknet. Daraufhin wird die gewünschte Menge Toluol wieder aufgefüllt und die Suspension 30 min bei 50% homogenisiert. Danach werden wie oben beschrieben eventuell entstandene Agglomerate entfernt.

Dieser Prozess des „Waschens“ verringert die Anzahl der überschüssigen Oleylamine-Moleküle in der Tinte und somit in der Precursorschicht von 35,8 at.% für unbehandelte Schichten auf 30,1 at.% für gewaschene Schichten. Durch das Waschen zeigt sich also eine Verringerung des Kohlenstoffgehalts einer Probe gegenüber der standardmäßig hergestellten Probe um relative 16 %. Der Prozess des Waschens lässt sich so oft wiederholen, wie die Suspension stabil und gut zu verarbeiten sind. Wie in Abschnitt 2.3.1 für die sterische Stabilisierung von Nanopartikeln beschrieben, ist die Konzentration der Stabilisatormoleküle kritisch für die Stabilität der Suspension. So kann sich durch das Waschen die Qualität der Tinte erheblich verringern, oft sind unregelmäßigere Filme mit vielen Agglomeraten die Folge. Deshalb gilt es hier, zwischen der erwünschten Auswirkung auf den Kohlenstoffgehalt und der Verschlechterung der Stabilisierung und reproduzierbaren Verarbeitbarkeit der Tinte abzuwägen.

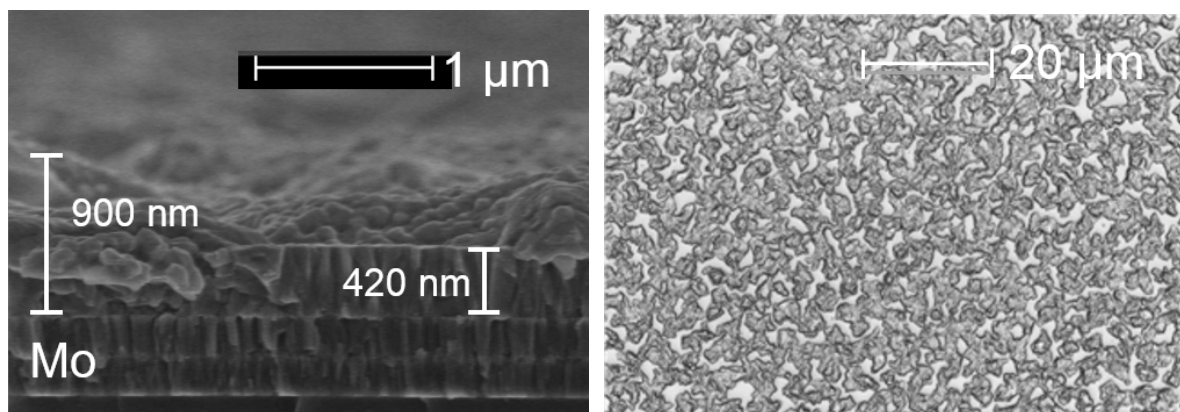
Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Kohlenstoffanteils ist das Heizen der Precursorschicht. Hierbei soll sich Oleylamin zersetzen und verflüchtigen. Dabei wird die Probe nach je zwei Rakelvorgängen für 1 min bei 120 °C auf einer Heizplatte mit einer Stickstoffhaube ausgeheizt. Durch das Heizen verringert sich die atomare Konzentration auf 33,7 at.% und damit gegenüber der Standard-Probe um relative 6 %. Ein starkes Heizen kann zu Rissen in der Precursorschicht oder sogar zu einer Änderung der atomaren Zusammensetzung der Elemente Cu, In,

Ga und S führen. Auch hier gilt es, zwischen der gewollten Verringerung des Kohlenstoffanteils und der allgemeinen Schichtqualität abzuwägen.

4.1.5 Gesputterte Referenz-Precursorschichten

Im Rahmen der Entwicklung von Prozessen für die Selenisierung der alternativen Precursor-Materialien war es notwendig, eine gut reproduzierbare Referenz zur Prozesskontrolle einzuführen. Dafür wurde ein einfaches Sputterverfahren entwickelt, mit dem sich Referenz-Precursorschichten gut reproduzierbar und einfach herstellen lassen. Solarzellen dieses Typs werden im Folgenden auch kurz als „Typ Sputter“ bezeichnet.

Die CIGS-Beschichtung mit sequenziellen Prozessen wird erfolgreich industriell umgesetzt (siehe Abschnitt 2.2.1), wobei die Precursorbeschichtung mit mehreren Targets in mehreren Sputterschritten erfolgt. Ein vereinfachter Ansatz ist der Gebrauch eines Cu-In-Ga-Verbindungs-Targets [182, 183], womit nur ein Sputterschritt notwendig ist. Mit diesem Verfahren sind in der Vergangenheit erste sequentielle Prozesse und die Herstellung von Solarzellen gelungen [184, 185]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Sputterprozess zur Herstellung von Cu-In-Ga-Precursorschichten mit dem Gebrauch eines Cu-In-Ga-Verbindungs-Targets erfolgreich weiterentwickelt und analysiert. Hier sei auf die entsprechenden im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichungen hingewiesen [13, 160].



(a) REM-Bruchkanten-Aufnahme

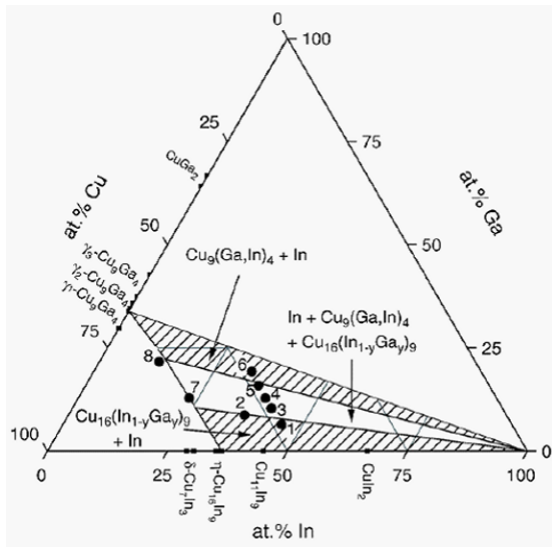
(b) 3-D-Mikroskop

Abbildung 4.7: a) REM-Bruchkantenaufnahme und b) 3-D-Mikroskop-Messung der Schichtoberfläche einer gesputterten Referenz-Precursorschicht (verändert nach [13]). Die gesputterte Schicht besteht aus zwei verschiedenen Anteilen: Aus einer kompakten unteren Schicht und aus einer rauen, irregulären oberen Schicht, die sich aus Inseln auf der unteren Schicht zusammensetzt.

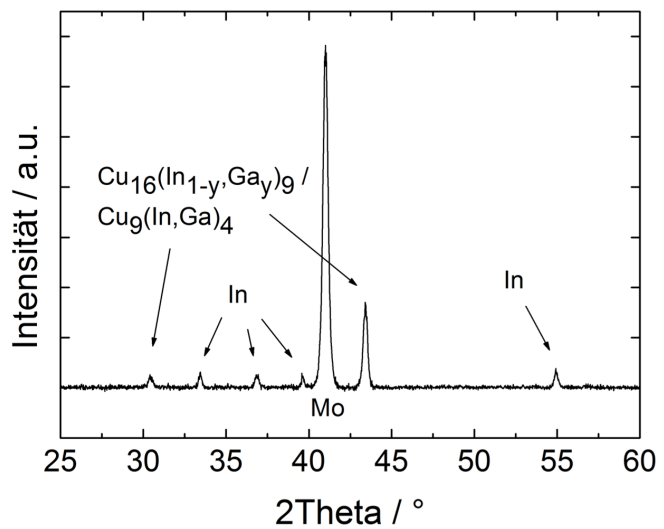
Abbildung 4.7a zeigt eine REM-Bruchkanten-Aufnahme einer dieser gesputterten Referenz-Precursorschichten. Sie besteht aus mehreren Phasen, bzw. aus zwei verschiedenen Anteilen: Aus einer geschlossenen, kompakten unteren Schicht und aus einer rauen, irregulären oberen Schicht,

die sich aus Inseln auf der unteren Schicht zusammensetzt. Die Schichtmorphologie wird neben der Aufnahme der Bruchkante durch einer Aufnahme der Schichtoberfläche dargestellt (Abbildung 4.7b).

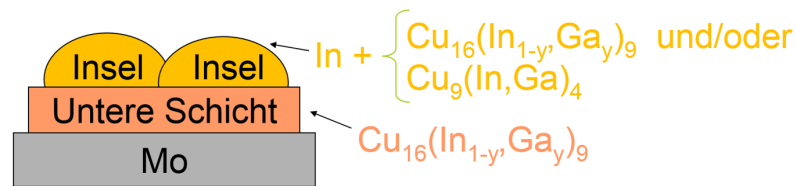
Purwins et al. [186] beschreiben die Existenz eines Zwei-Phasen-Regims im Cu-In-Ga Phasendiagramm, das aus elementarem In zusammen mit den kupferreichen $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ und/oder $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ Phasen besteht (siehe Abbildung 4.8a). Für ein besseres Verständnis der beteiligten Phasen wurde mit XRD ein Diffraktogramm einer gesputterten Schichten Schicht aufgenommen (siehe Abbildung 4.8b). Tatsächlich konnten, neben Mo aus dem Rückkontakt, elementares In und mindestens eine weitere Phase, bestehend aus $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ und/oder $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ identifiziert werden. Es ist hier allerdings nicht möglich, zwischen den beiden kupferreichen Phasen zu unterscheiden.



(a) Phasendiagramm Cu-Ga-In



(b) XRD-Diffraktogramm einer gesputterten Precursorschicht [13]



(c) Schematische Darstellung der gesputterten Precursorschicht

Abbildung 4.8: (a) Phasendiagramm Cu-Ga-In [186]. (b) Im XRD-Diffraktogramm können sowohl Molybdän als auch Indium, $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ und/oder $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ identifiziert werden. (c) Schematische Darstellung der gesputterten Precursorschicht, mit einer unteren, geschlossenen, Schicht aus $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$, und einer oberen inselartigen Schicht aus einer Mischung aus elementarem In zusammen mit den Phasen $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ und/oder $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$.

Tabelle 4.2: Atomare Konzentration der oberen (Insel) und der unteren Schicht bei gesputterten Precursorschichten, sowie das jeweilige resultierende Verhältnis $CGI = [Cu]/([Ga]+[In])$, gemessen via EDX.

EDX	Cu / at. %	In / at. %	Ga / at. %	CGI
Insel	44	48	8	0,79
Untere Schicht	64	21	15	1,78

In Tabelle 4.2 ist die atomaren Konzentrationen der oberen und der unteren Schicht aufgetragen, wie sie mit EDX gemessen wurden. Die obere, inselartige Schicht zeigt einen erhöhten In-Gehalt, während die untere Schicht einen höheren Cu-Gehalt zeigt. Das atomare Verhältnis $CGI = 1,78$ für die untere Schicht passt gut zu der kupferreichen $Cu_{16}(In,Ga)_9$ Phase mit ihrem CGI von $16/9 = 1,78$. Die obere inselartige Schicht enthält mehr In als die untere Schicht, weshalb man dort die Existenz von elementarem Indium neben der (den) Cu-In-Ga Phase(n) erwartet.

Somit wurden die verschiedenen Phasen in den gesputterten Precursorschichten identifiziert. Wie in Abbildung 4.8c schematisch dargestellt, besteht die untere kompakte, geschlossene Schicht aus $Cu_{16}(In,Ga)_9$, die obere unregelmäßige, inselartige Schicht aus einer Mischung aus elementarem In zusammen mit den Phasen $Cu_{16}(In,Ga)_9$ und/oder $Cu_9(In,Ga)_4$.

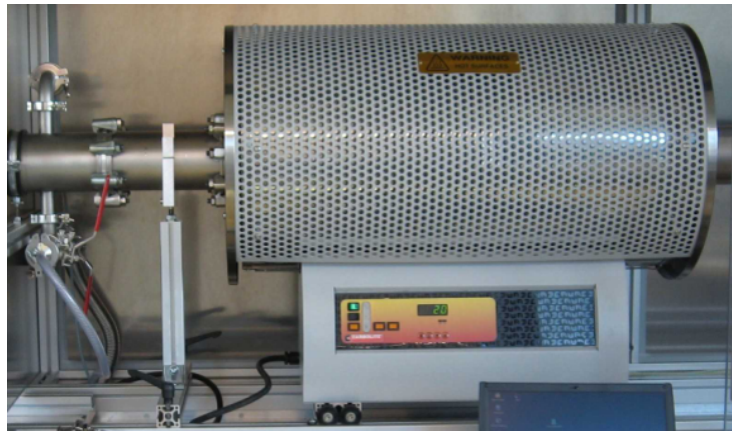
4.2 Selenisierung im Transportgas

Zur Umsetzung der Precursorschichten zu polykristallinem CIGS wurden zwei sich stark unterscheidende Selenisierungsumgebungen entwickelt. Als erste wird hier die Selenisierung im Transportgas vorgestellt, bei welcher in einem offenen System unter ständigem Trägergasfluss ein beständiger Gasaustausch stattfindet.

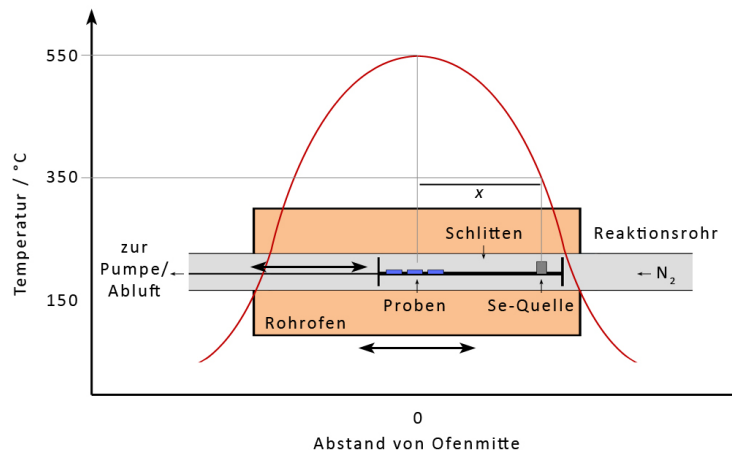
Im Folgenden wird zuerst die Funktionsweise des Selenisierungsrofens dargestellt und eine Abschätzung des Se-Partialdrucks während der Selenisierung im Transportgas gegeben (Abschnitt 4.2.1). Darauf folgt in Abschnitt 4.2.2 die Untersuchung der Reaktionskinetik von alternativ hergestellten Precursorschichten im Verlauf der Selenisierung im Transportgas. Dabei werden Teile der Ergebnisse der Bachelorarbeit von Catherin Gemmel [163] gezeigt, die im Rahmen dieser Arbeit mitbetreut wurde. In Abschnitt 4.2.3 wird der vorherige Abschnitt zusammengefasst.

4.2.1 Selenisierung im Transportgas - Funktionsweise des Rohrofens

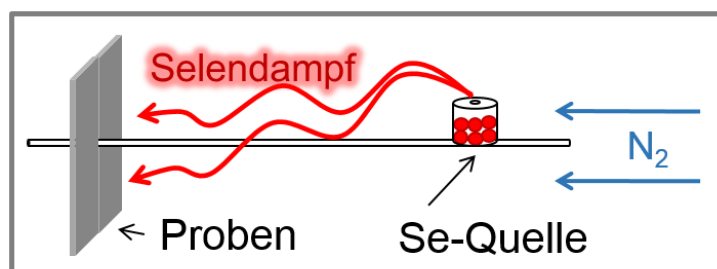
Der „Rohrofen“ ist eine Selenisierungsanlage, die am ZSW von Haug et al. [160] nach dem Vorbild von [119, 118] entwickelt wurde. Dabei werden Precursorschichten in einem Reaktionsrohr erhitzt, während verdampfendes Selen über eine Stickstoff-Strom zu den Proben getragen wird.



(a) Rohrofen CARBOLITE



(b) Schematisiertes Temperaturprofil des Rohrofens



(c) Schematische Darstellung der Selenisierung im Transportgas

Abbildung 4.9: (a) Der verschiebbare Ofen der Marke CARBOLITE heizt das Reaktionsrohr von außen. (b) Schematisiertes Temperaturprofil des Rohrofens [177]. Die Temperatur der Proben und der Selenquelle wird über ihre Position im Reaktionsraum bestimmt. (c) Die schematische Darstellung zeigt die Precursoren im Stickstoff-Fluss umgeben von Selendampf innerhalb des Reaktorrohres.

Der Reaktionsraum des Rohrofens besteht aus einem 1,6 m langen Stahlrohr mit 10 cm Durchmesser, das von einem verschiebbaren Ofen der Marke CARBOLITE von außen geheizt wird (Abbildung 4.9a). In das Rohr wird ein Stab mit einem Schlitten eingeführt. Auf diesem Trägerschlitten befinden sich die zu selenisierenden Proben und ein Tiegel mit Selen. Zwei Proben der Größe 27 mm x 76 mm werden senkrecht eingebaut und die Selenquelle mit einem variablen Abstand zu den Proben angebracht. Sie besteht aus einem oben offenen Graphittiegel, in den vor dem Prozess Kügelchen mit elementarem Selen in grauer, metallischer Modifikation eingefüllt werden. Der Se-Dampf von Selen dieser Modifikation besteht hauptsächlich aus Se-Ringen mit mehr als 4 Atomen (meistens 8 Atome) und damit überwiegend aus stabilen Se_8 -Ringen [115]. Während der Selenisierung liegt der Prozessdruck deutlich unter Atmosphärendruck ($P = 10$ mbar), es ist hier jedoch kein Hochvakuum-Equipment notwendig.

Die Menge des verdampften Selens wird bestimmt, indem der Tiegel vor und nach dem Prozess gewogen wird. Dabei verdampft das gesamte Selen während des Prozesses. Als Trägergas wird Stickstoff durch das Reaktionsrohr von der Selenquelle in Richtung der Proben gepumpt, wobei sich der Prozessdruck über ein Nadelventil und einen Drucksensor einstellen lässt. Eine Selenfalle schützt die Pumpe vor den aggressiven Selendämpfen.

Temperatursensoren an der Probenposition und am Selentiegel überwachen den Temperaturverlauf während des Prozesses. Die Temperaturverteilung im aufgeheizten Rohr ist nicht homogen, sondern folgt einem bekannten Gradienten. Wie in Abbildung 4.9b dargestellt, lassen sich die Temperatur der Proben und des Selens über die Position des Schlittens im Reaktionsraum sowie über den Abstand zwischen Proben und Selentiegel auf dem Schlitten einstellen. Vor allem die Selentemperatur hängt kritisch von der Position im Reaktionsrohr ab, da der Temperaturgradient an den Seiten des erhitzten Bereichs größer ist als im mittleren Bereich. Eine von der Probentemperatur unabhängige Steuerung der Selen-Temperatur ist nicht möglich. Eine schematische Darstellung der Selenisierung im Transportgas ist in Abbildung 4.9c gezeigt.

Zu Beginn eines Prozesses werden die Proben und die Selenquelle auf dem Schlitten positioniert und das Reaktionsrohr geschlossen. Dann wird das Rohr mehrmals bis Feinvakuum (10^{-2} - 10^{-3} mbar) evakuiert und wieder mit Stickstoff geflutet, bevor der Prozessdruck von üblicherweise 10 mbar eingestellt wird. Daraufhin wird der Reaktionsraum im mittleren Bereich des Rohres aufgeheizt, während sich Proben und Selentiegel noch nicht im erhitzten Bereich befinden. Wird nun der Schlitten in den erhitzten Bereich geschoben, können Aufheizrampen von 0,5-1 K/s erreicht werden. Abbildung 4.10 zeigt den typischen Verlauf der Proben- und Selen-Temperatur einer Selenisierung im Rohrofen. Es hat sich von Vorteil erwiesen, zuerst die Selenquelle vorzuheizen. Sie wird früher in die erhitzte Reaktionskammer eingebracht, wobei sich die Proben auf dem Schlitten nur leicht erwärmen. Nach der Vorheizzeit $t_{\text{Se,vor}}$ wird der gesamte Schlitten eingeschoben.

Proben und Selenquelle erreichen ihre Zieltemperaturen T_P und T_{Se} nach einer Aufheizzeit von etwa 7 min bzw. 15 min. Die Precursorschichten werden normalerweise bis zu einer Temperatur von $T_P = 550$ °C aufgeheizt. Die gewählte Temperatur der Selenquelle T_{Se} richtet sich nach Art der Precursorschichten und beträgt 350 °C - 500 °C. Im Allgemeinen verdampft

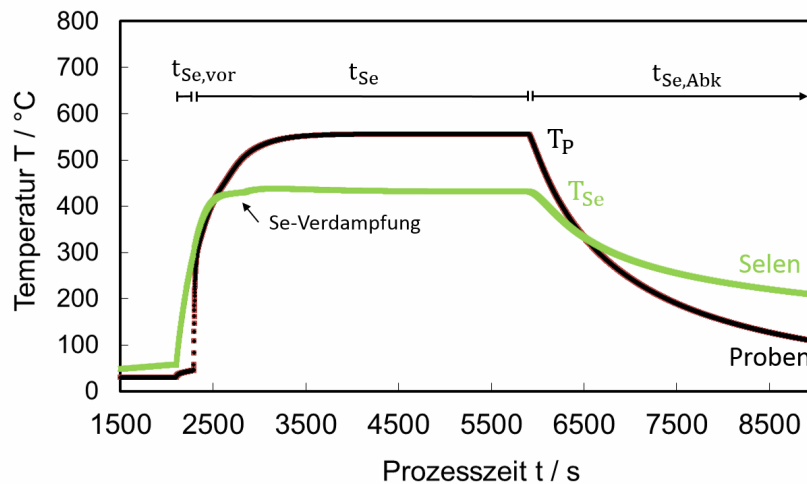


Abbildung 4.10: Typischer Verlauf der Proben- und Selenquellen-Temperatur bei der Selenisierung im Transportgas. Die Selenquelle wird eine Zeit $t_{Se,vor}$ vor den Proben aufgeheizt. Während der Selenisierungszeit t_{Se} erreichen Proben und Selenquelle ihre Zieltemperaturen T_P und T_{Se} . Danach beginnt die Abkühlzeit $t_{Se,Abk}$.

während eines Prozesses das gesamte Selen in der Selenquelle. Die leichte Delle in der Se-Temperaturkurve nach ca. 2600 s Prozesszeit (siehe Abbildung 4.10) kurz vor Erreichen der Zieltemperatur der Selenquelle T_{Se} kann mit der Verdampfungskühlung des Selens erklärt werden. So verdampft das Selen normalerweise schon kurz vor Erreichen der Zieltemperatur der Selenquelle und kondensiert auf den Precursorschichten so wie auf den Innenwänden des Reaktionsrohres. Nach der Selenisierungszeit t_{Se} wird der Ofen abgeschaltet und zur Seite geschoben. Nach einer Abkühlzeit $t_{Se,Abk}$ können das Reaktionsrohr geöffnet und die Proben entnommen werden. (Man beachte, dass hier, im Gegensatz zur im Folgenden beschriebenen Selenisierung in der Se-Kammer, die Selenisierungszeit t_{Se} die Aufheizzeit der Proben beinhaltet.) Dieser eben beschriebene Prozess wurde am ZSW von Veronika Haug entwickelt [160]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Selenisierungsprozess der jeweiligen zu selenisierenden Precursorart angepasst. Dabei wurde der Prozess, wie oben beschrieben, mit einer Selen-Vorheizzeit $t_{Se,vor} = 3$ min, einer Selenisierungszeit $t_{Se} = 1$ h und einem Prozessdruck von 10 mbar im Wesentlichen beibehalten. Variiert wurde vor allem die Proben- und Selenquellen-Position, da sich die damit verbundene Selenquellentemperatur als kritisch erwies. Im Rohrofen wurden Precursorschichten aus $CuInSe_2$ -Partikeln, Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln und gesputterte Precursorschichten selenisiert. Wegen eines möglichen unerwünschten Schwefeleintrags in das System wurden Proben mit Schwefelanteil in der Absorberschicht ($Cu(In,Ga)S_2$ -Partikel) hier nicht prozessiert.

Die Selenisierung im Transportgas findet also unter folgenden Randbedingungen statt:

(i) Die Reaktionskammer ist ein offenes System. Der Prozessdruck bei Raumtemperatur zu Beginn der Selenisierung entspricht dem Partialdruck von Stickstoff $p_{N_2} = 10$ mbar und bleibt während der Selenisierung konstant. Neben den Precursorschichten wird eine Se-Quelle mit Selen in Form von Pellets in das System eingeführt.

(ii) Bei fortschreitender Selenisierung verdampft das Selen in der Quelle innerhalb von wenigen Minuten, was in einem Se-Partialdruck p_{Se} im Ofen-Volumen resultiert.

(iii) Da die Reaktionskammer kein abgeschlossenes System darstellt, sondern ein beständiger Gas-Fluss vorherrscht, wird das Gas in der Reaktorkammer ständig ausgetauscht. Der Se-Partialdruck p_{Se} verringert sich somit beständig nach Verdampfung des Selen.

(iv) Selen reagiert mit den Precursorschichten.

(v) Selen kondensiert an der gekühlten unteren Kammerwand.

Der tatsächlich an den Proben liegende Se-Partialdruck p_{Se} ist eine schwer messbare Größe. Er ist definiert als:

$$p_{Se} = \left(\frac{n \cdot R \cdot T}{V} \right)_{Se} \quad (4.1)$$

Dabei ist n die Stoffmenge, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und V das Volumen.

Der während der Selenisierung im Transportgas herrschende Se-Partialdruck soll im folgenden abgeschätzt werden. Dabei werden folgende Annahmen gemacht:

(1) Das gesamte Selen verdampft bei Erreichen der Se- Zieltemperatur T_{Se} . Davor verdampft kein Selen aus der Quelle. In der Reaktorkammer herrscht der Se-Partialdruck p_{Se} .

(2) Erst wenn das Se vollständig verdampft ist, wird der Gasaustausch durch das Transportgas eingeschaltet und der Se-Partialdruck verringert sich. (Dies ist eine starke Vereinfachung. Tatsächlich wird während des gesamten Verdampfungsprozesses Gas ausgetauscht.)

Mit Annahmen (1) und (2) lässt sich der Se-Partialdruck p_{Se} für die Reaktorkammer des Rohrofen abschätzen. Dazu wird weiter angenommen, das gasförmige Selen bestehe ausschließlich aus Se_6 -Molekülen. Das Volumen der Reaktorkammer ergibt sich aus der einfachen Prozesskammergeometrie. Mit $n = m_{Se}/(6 \cdot 34 \text{ g/mol})$, $R = 0,0832 \text{ l bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $T = T_{Se} + 273 \text{ K}$ ergibt sich für den Se-Partialdruck p_{Se} der in Tabelle 4.3 dargestellte Wert.

Tabelle 4.3: Abschätzung des Se-Partialdrucks während der Selenisierung im Transportgas

	V / l	p_{Se} / bar
Rohrofen	12,6	17,4 mbar

Diese Abschätzung liefert einen maximalen Wert für den vorherrschenden Se-Partialdruck. Tatsächlich verringert sich der Se-Partialdruck schon während des Verdampfungsprozesses kontinuierlich, da ein beständiger Gasaustausch vorliegt. Dennoch lässt sich eine Aussage über die Grö-

Benennung des während der Selenisierung im Transportgas vorherrschenden Se-Partialdrucks machen, die nach dieser Abschätzung mbar-Bereich liegt.

4.2.2 Verlauf der Selenisierung im Transportgas

Da die Reaktionskinetik der Selenisierung von alternativ hergestellten Precursorschichten nur unzureichend bekannt ist, sollen hier die Vorgänge während der Selenisierung im Transportgas von alternativ hergestellten, nanopartikulären CIGS-Absorber-Schichten und von gesputterten Referenzschichten untersucht werden. Dazu wurden die Selenisierungsvorgänge mehrfach unterbrochen, abgekühlt und die Proben mit verschiedenen Methoden analysiert.

Überblick

Der in Abschnitt 4.2.1 beschriebene Selenisierungsprozess im Transportgas wurde nach 7 min, nach 12 min, nach 25 min, nach 40 min unterbrochen und die Proben abgekühlt. Dies entspricht Prozessabbrüchen bei einer Proben temperatur von 515 °C (7 min), 540 °C (12 min), 555 °C (25 min) und der Maximaltemperatur von 558 °C (40 min). Außerdem wurde ein Standard-Prozess mit 60 min Selenisierungsdauer durchgeführt. Die dazugehörigen Verläufe der Proben temperatur sind in Abbildung 4.11 zu sehen. Die Selenquelle erreichte bei jedem Prozess die angestrebte Maximaltemperatur von 500 °C (hier nicht gezeigt).

Für die Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas wurden metallische Cu- und In-Partikel und die gesputterte Referenz verwendet. Cu(In,Ga)S₂-Partikel werden im Transportgas im Rohofen wegen eines möglichen Schwefeleintrags nicht prozessiert. CuInSe₂-Partikel wurden aufgrund ihrer schlechten Umsetzbarkeit zu polykristallinen Schichten nicht untersucht. Die Precursorschichten wurden jeweils gleichzeitig selenisiert.

Diese Proben serie wurde hinsichtlich Morphologie, Elementverteilung entlang des Tiefenprofils und Struktur mit REM, SIMS/SNMS und XRD untersucht. Hier ist zu beachten, dass es sich um Ex-situ-Messungen handelt, die Proben konnten erst nach der Abkühlzeit des Ofens entnommen und vermessen werden.

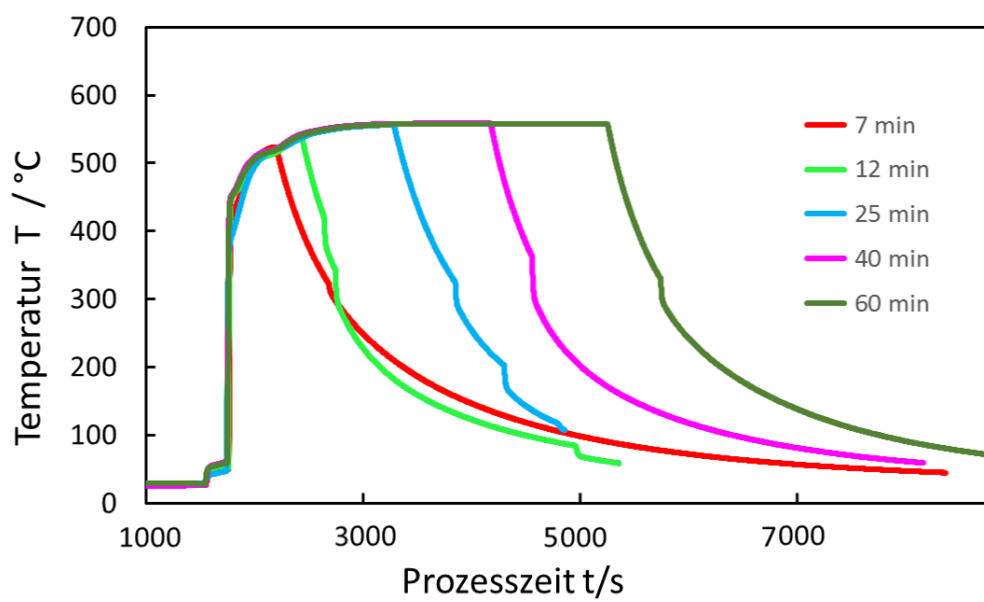
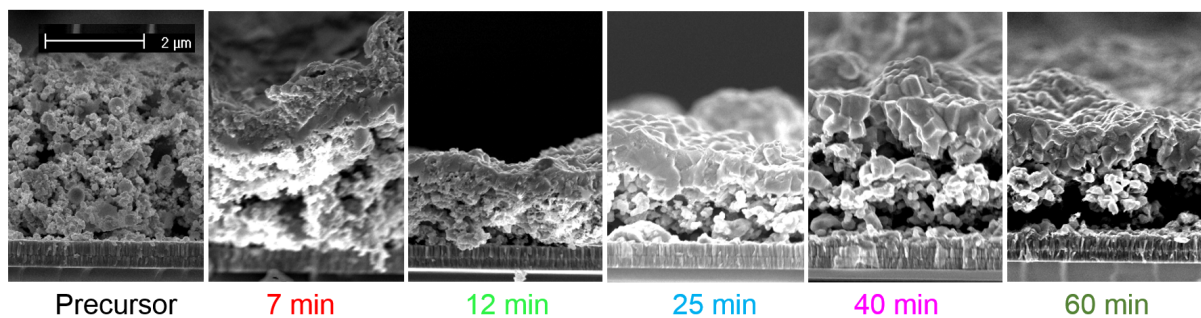


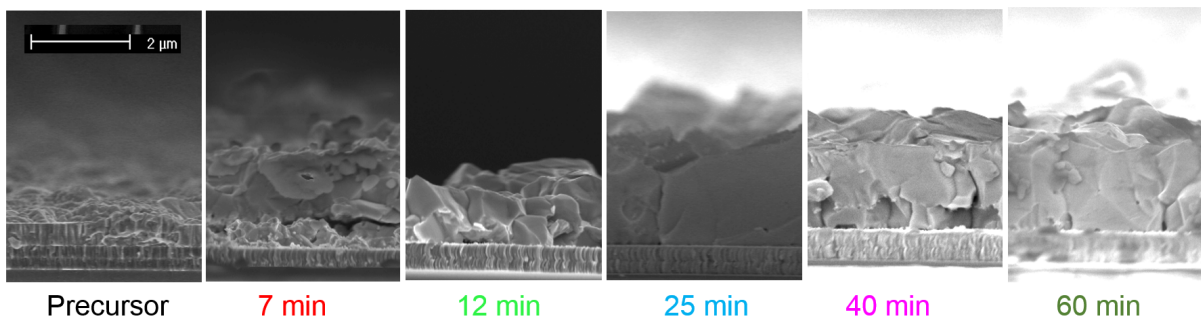
Abbildung 4.11: Temperaturprofile der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas (Probentemperatur). Der Selenisierungsprozess wurde jeweils nach 7 min, 12 min, 25 min 40 min und 60 min abgebrochen.

Untersuchung der Morphologie von im Transportgas selenisierten Precursorschichten mittels REM

Die Schichten der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas wurde hinsichtlich ihrer Morphologie untersucht. Dazu wurden REM-Bruchkanten-Aufnahmen der Precursorschicht aus Cu- und In- Partikeln und der gesputterten Precursorschicht sowie der jeweiligen selenisierten Schichten aufgenommen.



(a) Metallische Cu- und In- Nanopartikel



(b) Gesputterte Schichten

Abbildung 4.12: REM-Bruchkanten-Aufnahmen der Proben aus Cu- und In-Partikeln (verändert nach [103]) und der gesputterten Proben der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas.

Die **Morphologie-Entwicklung von Schichten aus Cu- und In- Partikeln während der Selenisierung im Transportgas** ist in Abbildung 4.12a zu sehen. Hier bildet sich nach 7 min Selenisierungszeit eine geschlossene Schicht auf der nanopartikulären Schicht. Innerhalb dieser geschlossenen Schicht können zwei morphologisch unterscheidbare dünnere Schichten identifiziert werden. Mit fortschreitender Selenisierungszeit wird die obere Schicht einheitlich und dicker. sie nimmt hier am Ende des Selenisierungsprozesses (60 min) etwa die Hälfte der Gesamtschichtdicke ein, wobei in der oberen Schicht Körner mit mehreren hundert nm Durchmesser ausgebildet werden. Die untere Schicht wirkt bis zu einer Selenisierungsdauer von 12 min geschlossen. Bei längeren Selenisierungsdauern bilden sich Hohlräume, die bis zum Ende des

Selenisierungsprozesses einen Großteil des Volumens der unteren Schicht ausmachen. Bis zum Ende des Prozesses bildet sich eine ca. 100 nm dicke MoSe_2 -Schicht aus (in der gezeigten Vergrößerung nicht zu erkennen). Die REM-Aufnahmen wurden jeweils an der gleichen Stelle auf dem Probenträger aufgenommen, um möglichst Proben mit gleicher Precursor-Dicke miteinander vergleichen zu können. (Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln besitzen einen Dickengradienten entlang der Rakelrichtung.) Trotzdem sind hier Schwankungen in der ursprünglichen Precursor-Dicke wahrscheinlich.

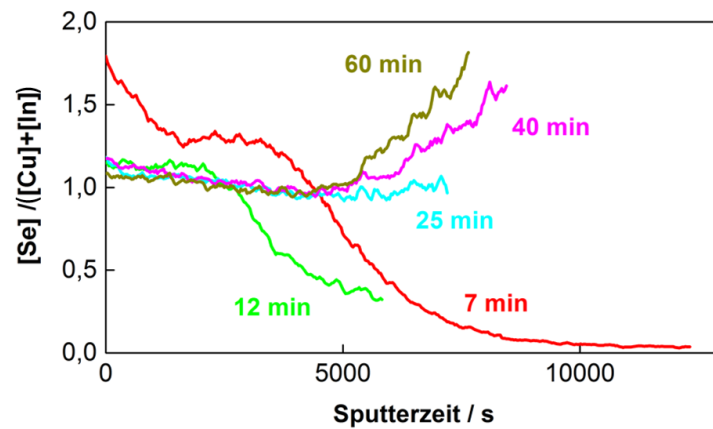
Die **Morphologie-Entwicklung von gesputterten Referenz-Schichten während der Selenisierung im Transportgas** ist in Abbildung 4.12b zu sehen. Hier ist ein Volumenzuwachs der CIGS-Schicht zu beobachten, der mit 25 min Selenisierungszeit abgeschlossen ist. Dabei hat die 7 min selenisierte Schicht eine zweiphasige Struktur mit kleinen Körnern im unteren und größeren Körnern im oberen Bereich. Diese zweiphasige Struktur ist nach 12 min Selenisierungszeit nicht mehr zu sehen, es haben sich polykristalline Strukturen mit Körnern von mehreren 100 nm herausgebildet. Nach 25 min Selenisierungszeit lassen sich Körner von mehreren μm Durchmesser beobachten. Proben, die 40 min und 60 min selenisiert wurden, haben einige 100 nm bis mehrere μm dicke Körner in einer gleichmäßigen Schichtstruktur von ca. 2 μm Gesamtdicke.

Elementverteilung entlang des Tiefenprofils von im Transportgas selenisierten Precursor-schichten, ermittelt via SNMS

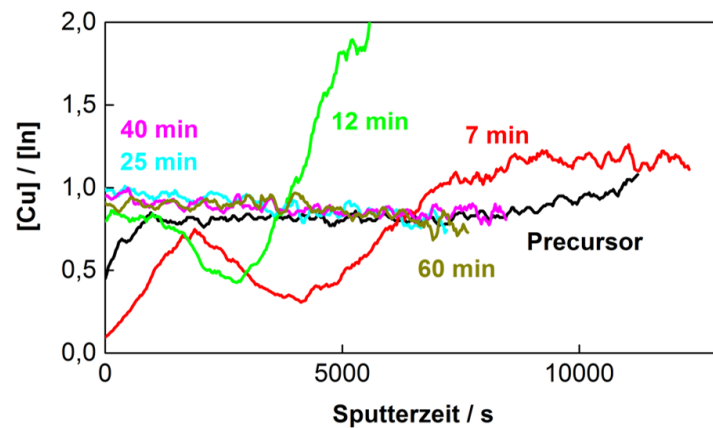
Die Schichten der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas wurde hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung entlang des Tiefenprofils untersucht. Dazu wurden SNMS-Tiefenprofile der Precursorschicht aus Cu- und In-Partikeln und der gesputterten Precursor-schicht sowie der jeweiligen selenisierten Schichten aufgenommen.

Die **Elementverteilung entlang des Tiefenprofils von im Transportgas selenisierten Cu- und In-Schichten** ist in Abbildung 4.13 zu sehen. Sie zeigt in einem SNMS-Tiefenprofil die Entwicklung des Se-Gehalts $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{In}])$ und des Verhältnisses $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ mit der Selenisierungszeit für Schichten aus Cu- und In-Partikeln. Die Kurven wurden jeweils bei der Höhe des halben Mo-Signals, d.h. an der Grenzschicht zum Rückkontakt, abgeschnitten. Die verschiedenen Sputterzeiten haben folgende Gründe: Entsprechend den REM-Bildern (Abbildung 4.12) sind die Schichtdicken unterschiedlich. Des Weiteren ist die Morphologie der Schichten nicht einheitlich und für die verschiedenen Bereiche der Absorberschichten sind unterschiedliche Sputterraten zu erwarten.

Die *Entwicklung des Se-Gehalts von im Transportgas selenisierten Cu- und In-Schichten* mit der Prozesszeit ist in Abbildung 4.13a gezeigt. Nach 7 min Selenisierungszeit findet man ein Verhältnis von $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{In}]) > 1,5$ in der oberflächennahen Region, $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{In}]) \approx 1,2$ in der mittleren Region und $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{In}]) = 0$ in der Nähe des Rückkontakts. Hier liegt also ein Se-Überschuss an der Probenoberfläche vor. Darauf folgt eine Region mit leicht erhöhtem Se-Gehalt, während in der unteren Probenhälfte fast kein Se zu finden ist. Nach 12 min Selenisierungszeit liegt der Se-Anteil in der oberflächennahen Region bei $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{In}]) \approx 1,1$ und fällt in Richtung des Rückkontakts ab. Ab einer Selenisierungszeit von 25 min ist das Verhältnis



(a) SNMS-Tiefenprofile des Se-Anteils



(b) SNMS-Tiefenprofile des Cu/In-Verhältnisses

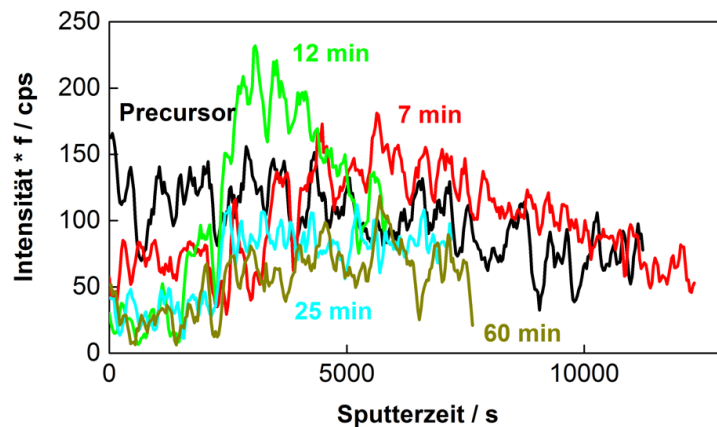
Abbildung 4.13: SNMS-Tiefenprofile der Proben aus Cu- und In-Partikeln der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas mit Se-Anteil $[Se]/([Cu]+[In])$ (a) und dem Verhältnis $[Cu]/[In]$ (b). Die Kurven wurden jeweils bei der Höhe des halben Mo-Signals abgeschnitten, d.h. zeigen den Verlauf über den Absorber bis zur Grenzfläche zum Rückkontakt an. (Verändert nach [103])

$[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{In}]) \approx 1,1$ nahezu konstant entlang des Probenquerschnitts. Die CIS-Umwandlung während der Selenisierung ist also nach 25 min Selenisierungszeit abgeschlossen. Für Selenisierungszeiten über 25 min lässt sich zusätzlich ein Se-Anstieg am Rückkontakt beobachten.

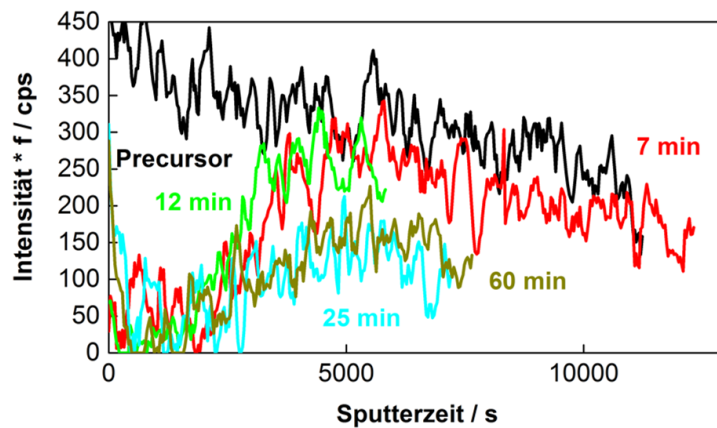
Abbildung 4.13b zeigt die *Entwicklung des $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnisses von im Transportgas selenisierten Cu- und In-Schichten* entlang des Probenquerschnitts. In der Precursorschicht liegt, in Übereinstimmung mit RFA-Daten in Abschnitt 4.1.3, ein nahezu konstantes Verhältnis $[\text{Cu}]/[\text{In}] \approx 0,9$ entlang des Probenquerschnitts vor. An der Oberfläche ist sie leicht Cu-verarmt. Nach 7 min Selenisierungszeit bildet sich an der Oberfläche eine In-reiche Region aus. Diese Region stimmt mit ihrer Breite mit der Se-reichen Region des Se-Verhältnisses $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{In}])$ in Abbildung 4.13a überein. Daraufhin nähert sich das $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis kurz einer gleichmäßigeren Verteilung der Elemente an, um wieder in einer In-reiche (Cu-arme) Region überzugehen. Die untere Hälfte des Probenquerschnitts zeigt wieder ein In-armes (Cu-reiches) $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis. Diese Se- und In-reiche Region, gefolgt von einer Region mit ausgeglichenem $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{In}])$ - und $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis, könnte mit der zweiphasigen geschlossenen Schicht identifiziert werden, die in der REM-Aufnahme der entsprechenden 7 min selenisierten Probe zu sehen ist. Das Tiefenprofil des $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnisses nach 12 min Selenisierungszeit hat einen ähnlichen Verlauf wie die eben beschriebene Kurve, nur fehlt hier die stark In-reiche Region an der Oberfläche. Das $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis ist hier mit $[\text{Cu}]/[\text{In}] \approx 0,8$ an der Probenoberfläche fast stöchiometrisch. Darauf folgt, äquivalent zur 7 min-Probe, eine In-reiche (Cu-arme) Region im Tiefenprofil, die in der unteren Hälfte der Probe in eine stark In-arme (Cu-reiche) Region übergeht. Proben, die 25 min oder länger selenisiert wurden, haben hingegen ein konstantes $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis und damit eine konstante atomare Komposition entlang des Probenquerschnitts. Die mit REM-Aufnahmen gezeigte Doppelschicht-Struktur ist in den SNMS-Tiefenprofilen der CIS-Elemente also nicht zu identifizieren. Es ist daher anzunehmen, dass auch in der unteren, löchrigen Schicht die Umsetzung zu CIS stattgefunden hat.

Die *Konzentration von Kohlenstoff und Sauerstoff von im Transportgas selenisierten Cu- und In-Schichten* entlang des Probenquerschnitts wird in Abbildung 4.14 gezeigt. In der Precursorschicht nimmt das O-Signal von der Probenoberfläche in Richtung des Rückkontakts leicht ab, was mit einer Oxidation des Precursors nach der Deposition erklärt werden kann. Das C-Signal hingegen verläuft relativ konstant entlang des Probenquerschnitts. sowohl das O-Signal als auch das C-Signal verringern sich bei fortschreitender Selenisierungszeit. Der Sauerstoffgehalt an der Probenoberfläche hat schon nach 7 min Selenisierungszeit einen minimalen Wert erreicht, während nach dieser Selenisierungszeit an der Probenoberfläche Kohlenstoff noch detektierbar ist. Der Sauerstoffgehalt in der unteren Probenhälfte nimmt kontinuierlich ab, während sich der Kohlenstoff anfangs in Richtung des Rückkontakts zu verschieben scheint. Nach Ende des Selenisierungsprozesses (60 min) sind das Kohlenstoff- und das Sauerstoffsignal hauptsächlich in der unteren Schicht detektierbar.

Die **Elementverteilung entlang des Tiefenprofils von im Transportgas selenisierten gesputterten Referenz-Schichten** ist in Abbildung 4.15 zu sehen. Sie zeigt in einem SNMS-Tiefenprofil die Entwicklung des Se-Gehalts und der Verhältnisse CGI und GGI von gesput-

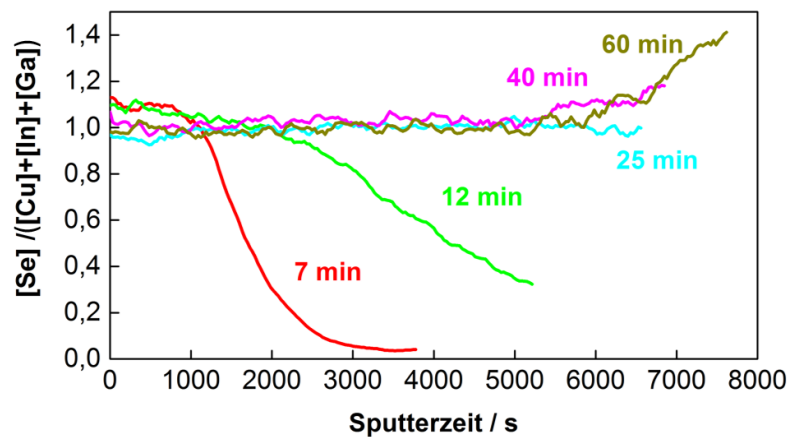


(a) SNMS-Tiefenprofile des C-Gehalts

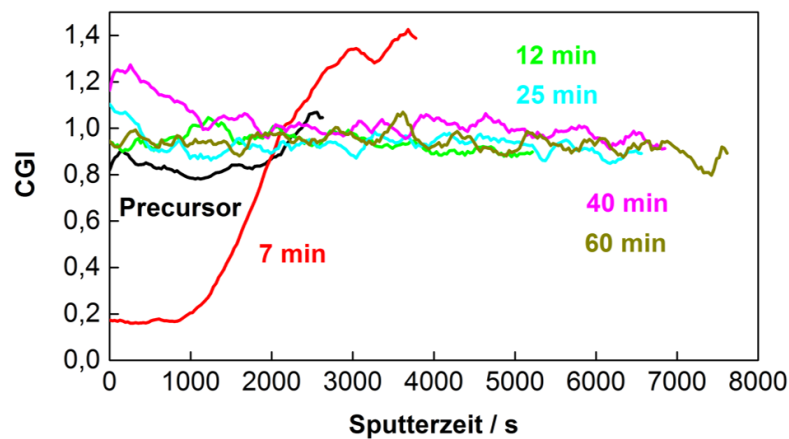


(b) SNMS-Tiefenprofile des O-Gehalts

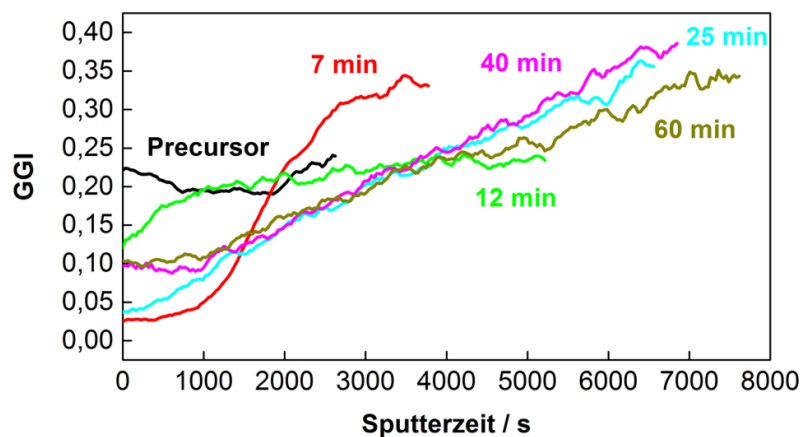
Abbildung 4.14: SNMS-Tiefenprofile der Proben aus Cu- und In-Partikeln der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas mit C-Gehalt (a) und O-Gehalt (b). Die Kurven wurden jeweils bei der Höhe des halben Mo-Signals abgeschnitten, d.h. zeigen den Verlauf über den Absorber bis zur Grenzfläche zum Rückkontakt an. (Verändert nach [103])



(a) SNMS-Tiefenprofile des Se-Anteils (verändert nach [160])



(b) SNMS-Tiefenprofile des CGI



(c) SNMS-Tiefenprofile des GGI

Abbildung 4.15: Vergleich der SNMS-Tiefenprofile der gesputterten Proben der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas. Der Se-Anteil $[Se]/([Cu]+[In])$ (a) sowie die Verhältnisse CGI (b) und GGI (c). Die Kurven wurden jeweils bei der Höhe des halben Mo-Signals abgeschnitten, d.h. zeigen den Verlauf über den Absorber bis zur Grenzfläche zum Rückkontakt an.

terten Proben mit der Selenisierungsdauer. Die Kurven wurden jeweils bei der Höhe des halben Mo-Signals abgeschnitten.

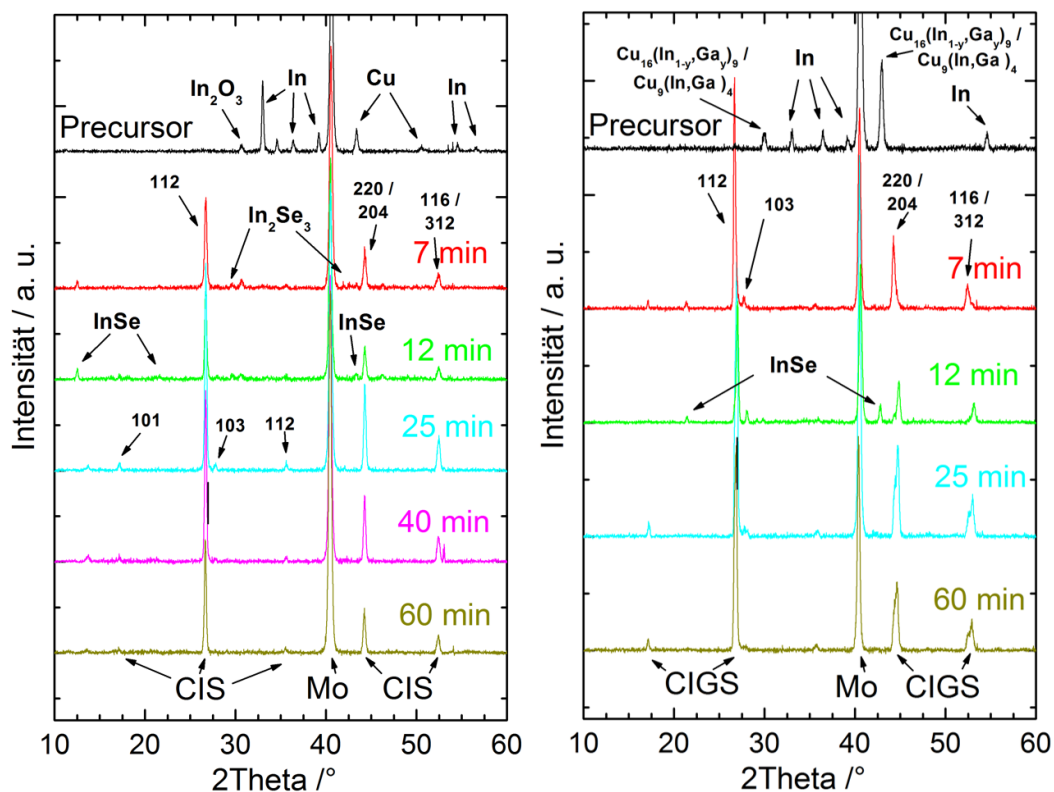
Abbildung 4.15a zeigt die *Entwicklung des Se-Gehalts von im Transportgas selenisierten gesputterten Referenz-Schichten* mit der Prozesszeit. Nach 7 min Selenisierungszeit ist hier, äquivalent zu den Proben aus Cu- und In-Partikeln, ein Se-Überschuss an der Probenoberfläche und $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{Ga}]+[\text{In}]) = 0$ am Rückkontakt zu finden. Mit der Selenisierungszeit steigt der Se-Gehalt im unteren Bereich an, bis sich ab 25 min Selenisierungszeit ein nahezu konstantes Verhältnis $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{Ga}]+[\text{In}]) \approx 1$ entlang des Tiefenprofils einstellt. Ab 40 min Selenisierungszeit lässt sich ein Se-Anstieg am Rückkontakt beobachten.

Abbildung 4.15b zeigt die *Entwicklung des CGI von im Transportgas selenisierten gesputterten Referenz-Schichten* mit der Prozesszeit. In Übereinstimmung mit den EDX- und RFA-Daten in Abschnitt 4.1.5 wird in der gesputterten Precursorschicht ein Gesamt-Verhältnis $\text{CGI} \approx 0,9$ mit einem Anstieg in Richtung des Rückkontakts beobachtet. Nach 7 min Selenisierungszeit ist hier, äquivalent zu den jeweiligen Proben aus Cu- und In-Partikeln, eine In-reiche Region an der Probenoberfläche und Cu-reiche Region am Rückkontakt zu finden. Diese Se- und In-reiche Region, gefolgt von einer Region mit ausgeglichenem $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{Ga}]+[\text{In}])$ und $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis, könnte mit der zweiphasigen geschlossenen Schicht identifiziert werden, die in der REM-Aufnahme der entsprechenden 7 min selenisierten Probe zu sehen ist. Ab 12 min Selenisierungszeit findet man ein CGI von $\text{CGI} \approx 1$ entlang des Tiefenprofils, wobei sich für 25 min und 40 min Selenisierungszeit eine leicht Cu-reiche Region an der Oberfläche einstellt.

Die *Entwicklung des GGI von im Transportgas selenisierten gesputterten Referenz-Schichten* mit der Prozesszeit ist in Abbildung 4.15c gezeigt. In Übereinstimmung mit den RFA-Daten in Abschnitt 4.1.5 wird in der gesputterten Precursorschicht ein Gesamt-GGI von $\text{GGI} \approx 0,2$ beobachtet. Nach 7 min Selenisierungszeit ist hier eine Ga-arme Region mit $\text{GGI} \approx 0$ an der Probenoberfläche und Ga-reiche Region mit $\text{GGI} \approx 0,35$ am Rückkontakt zu finden. Während der Selenisierung bildet sich der für sequentielle Prozesse typische Ga-Gradient heraus. Dieser wird mit der Selenisierungsdauer abgeschwächt und beträgt am Ende der Selenisierung $\text{GGI} \approx 0,1$ an der Probenoberfläche und $\text{GGI} \approx 0,35$ am Rückkontakt.

Phasenzusammensetzung von im Transportgas selenisierten Precursorschichten, ermittelt via XRD

Die Phasenzusammensetzung der Schichten der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas wurde bestimmt, indem XRD-Diffraktogramme der Precursorschicht aus Cu- und In- Partikeln und der gesputterten Precursorschicht sowie der jeweiligen selenisierten Schichten aufgenommen wurden (Abbildung 4.16).



(a) Diffraktogramme von Proben von Typ CuIn- (b) Diffraktogramme von gesputterten Proben NP

Abbildung 4.16: XRD-Daten von 7 min, 12 min, 25 min, 40 min und 60 min im Transportgas selenisierten Proben sowie den jeweiligen Precursoren (Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas). (a) Die Precursorschicht aus Cu- und In-Partikeln zeigt Beiträge von Cu, In und In_2O_3 , 7 min und 12 min: CIS und InSe und In_2Se_3 , ab 25 min: CIS. (Verändert nach [103].) (b) Das Diffraktogramm des gesputterten Precursors zeigt In sowie $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ und/oder $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$. 7 min und 12 min: CIGS und InSe, ab 25 min CIGS. (Verändert nach [160].)

Die XRD-Daten können über einen Vergleich der Lagen und Intensitäten der Reflexe mit tabellierten Werten (JCPDS-Kartei) ausgewertet werden. Dabei werden Aussagen über die Kristallstruktur und die Vorzugsorientierung der Materialien im gesamten Schichtstapel gemacht.

Leichte Varianzen der Peak-Intensitäten der Beugungsbilder können ihren Ursprung auch in einer Varianz der ursprünglichen Precursorschichtdicke haben.

In Abbildung 4.16a kann die *Phasenzusammensetzung der Cu- und In-Schichten im Verlauf der Selenisierung im Transportgas* bestimmt werden. In der Precursorschicht werden neben dem Mo-Reflexes Reflexe bei Beugungswinkeln beobachtet, die mit elementarem In, Cu sowie mit In_2O_3 assoziiert werden können¹. Dies entspricht den metallischen Cu- und In-Partikeln mit einem metallischen Kern und einer oxidischen Hülle. Neben der noch bestehenden In_2O_3 -Phase werden nach 7 min Prozesszeit die Peaks des CIS-Chalkopyrits beobachtet², sowie Beiträge der Chalkogene InSe^3 und In_2Se_3^4 . (Ein eventueller Beitrag von Cu-Seleniden ist bei der bestehenden Auflösung der Diffraktogramme nicht von den 112, 220/204 und (116)/312 Beiträgen des Chalkopyrits zu unterscheiden.) Nach 25 min Selenisierungszeit sind im Beugungsbild keine Metalloxide oder -selenide mehr nachzuweisen.

Abbildung 4.16b zeigt die *Phasenzusammensetzung der gesputterten Referenz-Schichten im Verlauf der Selenisierung im Transportgas*. (Hier wurde die 40 min selenierte Probe nicht vermessen.) Wie schon in Abschnitt 4.1.5 gezeigt, besteht eine gesputterte Precursorschicht aus elementarem In mit einer unteren, geschlossenen Schicht aus $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$, und einer oberen inselartigen Schicht aus einer Mischung aus elementarem In zusammen mit den Phasen $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ und/oder $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$. Nach 7 min und 12 min Selenisierungszeit sind neben den CIGS-Reflexen Peaks zu sehen, die als Beiträge von InSe interpretiert werden können. (Auch hier können eventuell auftretende Cu-Sulfide nicht identifiziert werden.) Ab einer Selenisierungsdauer von 25 min sind alle unerwünschten kristallinen Phasen verschwunden.

Charakterisierung von im Transportgas selenisierten Solarzellen mittels Stromdichte-Spannungs-Kennlinien und EQE

Die Proben der Abbruchserie im Transportgas wurden zu Solarzellen weiter prozessiert. Dabei konnten funktionierende Solarzellen aus Proben aus Cu- und In-Partikeln hergestellt werden, die 12, 40 und 60 min selenisiert wurden. (Solarzellen der Probe, die 25 min selenisiert wurde, waren alle kurzgeschlossen.) Funktionierende Solarzellen aus gesputterten Precursorschichten konnten aus Proben hergestellt werden, die 25, 40 und 60 min selenisiert wurden. (Aus Solarzellen, die kürzer als 25 min selenisiert wurden, konnten keine funktionierenden Solarzellen hergestellt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Auftreten der binären Selenide in diesen Proben.)

¹Mo: 40,5° (PDF # 00-024-1120); In: 33°, 36°, 39°, 54° (PDF # 00-005-0642); In_2O_3 : 30,5° (PDF # 00-006-0416)

² CuInSe_2 , (101), (112), (103), (211), (220)/(204) und (116)/(312): 17°, 26,5°, 27,5°, 35,5°, 44° und 52,5° (PDF # 00-035-1102)

³InSe: 10,5°, 21°, 43° (PDF # 00-034-1431)

⁴ In_2Se_3 : 29,5°, 42,5°, 44,5° (PDF # 01-072-1469)

Die *optoelektronischen Eigenschaften der Solarzellen, selenisiert im Transportgas*, wurden mit Stromdichte-Spannungs-Kennlinien vermessen. Eine Übersicht über die Kennlinien-Parameter der Proben der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas ist in Tabelle 4.4 gegeben. Solarzellen aus Cu- und In-Partikeln haben jeweils einen maximalen Wirkungsgrad von 2,2 % (12 min), 2,6 % (40 min) und 2,9 % (60min), Solarzellen aus gesputterten Schichten einen maximalen Wirkungsgrad von 7,6 % (25 min), 8,3 % (40 min) und 10,0 % (60 min).

Tabelle 4.4: Kennlinien-Parameter und Hellkennlinien-Fitwerte für die Proben der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas. Dabei steht K.S. für Kurzschluss und n.f. für nicht fitbar.

	$\eta / \%$	V_{oc} / mV	$FF / \%$	$j_{sc} / \text{mA/cm}^2$	$R_s / \Omega\text{cm}^2$	$R_p / \Omega\text{cm}^2$
CuIn-NP						
7 min	K.S.	-	-	-		
12 min	2,2	245	44,9	19,9	1,58	45
25 min	K.S.	-	-	-		
40 min	2,6	276	48,0	19,3	n.f.	-
60 min	2,9	275	47,8	21,9	1,27	123
Sputter						
7 min	K.S.	-	-	-		
12 min	K.S.	-	-	-		
25 min	7,6	438	60,1	29,0	1,51	334
40 min	8,3	457	65,0	27,8	0,91	588
60 min	10,0	504	66,2	30,0	0,53	223

Die dazugehörigen Hellkennlinien-Fitwerte sind ebenfalls in Tabelle 4.4 aufgeführt. Bei den Solarzellen aus Cu- und In- Partikeln konnten die Hellkennlinie der 12 min und der 60 min selenisierten Proben gefittet werden. Der Parallelwiderstand der 12 min selenisierten Probe ist mit $R_p = 45 \Omega\text{cm}^2$ niedriger als der Wert der 60 min selenisierten Probe mit $R_p = 123 \Omega\text{cm}^2$. Für die kürzer selenisierte Probe mit ihrer größtenteils nanopartikulären Struktur ist hier eine höhere Anzahl an Shunt-Pfaden zu erwarten. Der Serienwiderstand R_p ist für die 60 min selenisierte mit $R_s = 1,27 \Omega\text{cm}^2$ geringfügig niedriger berechnet, was jedoch nicht aussagekräftig ist. Beide Werte für R_s der Solarzellen aus Cu- und In-Partikeln besitzen einen verhältnismäßig hohen Wert. Dies könnte auf den negativen Einfluss der Doppelschichtstruktur zurückgeführt werden.

Für die Solarzellen aus gesputterten Precursorschichten konnten die Hellkennlinien für die 25 min, 40 min und 60 min selenisierten Proben gefittet werden. Der Parallelwiderstand R_p besitzt hier, verglichen mit den Solarzellen aus Cu- und In-Partikeln, einen verhältnismäßig hohen Wert. Hier sind also weniger Shuntpfade zu erwarten. Der Serienwiderstand R_p für gesputterte Proben verringert sich mit $R_s = 1,51 \Omega\text{cm}^2$ die 25 min selenisierte Probe auf $R_s = 0,53 \Omega\text{cm}^2$ die 60 min selenisierte Probe mit der Selenisierungsdauer. Das Entstehen einer (dünnen) MoSe_2 -Schicht hat hier also keinen signifikanten Einfluss auf den Serienwiderstand.

In Abbildung 4.17 sind EQE-Messungen an den Solarzellen, die aus den Proben mit Cu- und In-Partikeln hergestellt wurden, zu sehen. Sie zeigen einen Anstieg des generierten Ladungsträgerstroms mit der Selenisierungsdauer. Dies ist in Übereinstimmung mit der Zunahme der geschlossenen CIS-Schicht auf der Absorberoberfläche mit der Selenisierungsdauer.

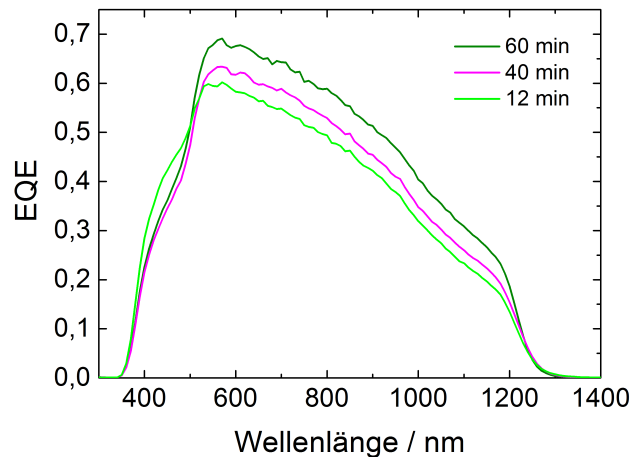


Abbildung 4.17: EQE-Messungen an Cu- und In-Partikel-Solarzellen, deren Absorberschichten für 12, 40 und 60 min im Transportgas selenisiert wurden. Sie zeigen jeweils Effizienzen von 2,2 %, 2,6 % und 2,9 %. (Verändert nach [103].)

4.2.3 Zusammenfassung des Verlaufs der Selenisierung im Transportgas

Die Selenisierung im Transportgas ist ein offenes System mit einem beständigen Gasaustausch. Im vergangenen Abschnitt wurde der Verlauf der Selenisierung hinsichtlich der Morphologie, der chemischen Zusammensetzung entlang des Tiefenprofils, der Phasenzusammensetzung und der optoelektronischer Eigenschaften der Schichten der Abbruchserie betrachtet.

Die Ergebnisse der **Strukturbestimmung**, wie sie via XRD/REM ermittelt wurden, sind in einer schematischen Darstellung in Abbildung 4.18 abgebildet.

In der Precursorschicht aus Cu- und In-Partikeln wurde wie erwartet Cu, In und InO_2 nachgewiesen, in der gesputterten Precursorschicht $\text{Cu}_6(\text{In,Ga})_9$ und/oder $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ zusammen mit elementarem In. Der erste Abbruch der Selenisierung erfolgte hier bei 515°C (7 min). Bei dieser Temperatur sind nach Abschnitt 2.2.3 der Selenisierungsbeginn und damit die in der Literatur beschriebenen Vorgänge der Selenisierung der Metalle (ab 220°C), peritektischer Zerfall (310°C - 380°C), Se-Austauschreaktion (ab 340°C) und der Beginn der CIS-Synthese (ab 380°C) schon geschehen. Tatsächlich liegen für die Proben aus Cu- und In-Partikeln nach Prozessabbruch bei 7 min (515°C) und nach Prozessabbruch bei 12 min (540°C) Cu und In nicht mehr in elemen-

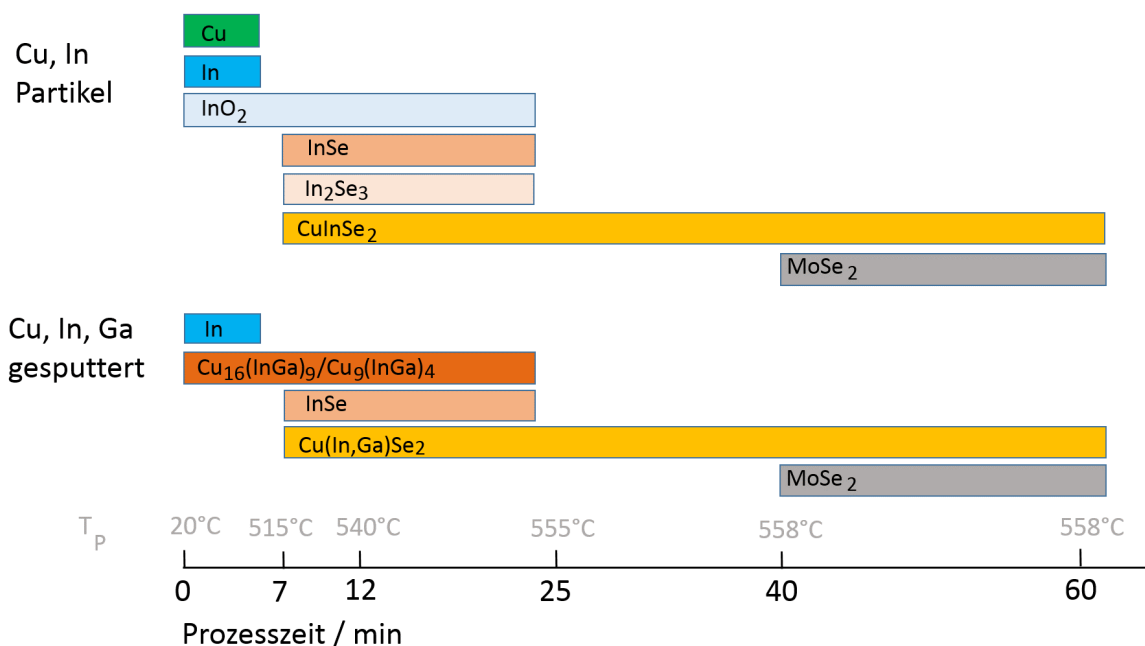


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung der Phasenentwicklung während der Selenisierung in Se-Dampf für Proben aus Cu- und In-Partikeln und für gesputterte Proben aus Cu, Ga und In.

terer Form vor, lediglich InO₂ kann bis zu einem Prozessabbruch nach 12 min mit XRD nachgewiesen werden. Hier werden erwartungsgemäß die Metall-Se-Verbindungen InSe und In₂Se₃ sowie der Beginn der CIS-Synthese mit der Existenz von CuInSe₂ gezeigt.

Auch für die gesputterten Proben liegt nach Prozessabbruch bei 7 min (515 °C) und nach Prozessabbruch bei 12 min (540 °C) Cu nicht mehr in elementarer Form vor, lediglich die Metallverbindungen Cu₁₆(In,Ga)₉ und/oder Cu₉(In,Ga)₄ können bis zu einem Prozessabbruch nach 12 min mit XRD nachgewiesen werden. Hier wird vielmehr die Metall-Se-Verbindung InSe und sowie der Beginn der CIGS-Synthese mit der Existenz von Cu(In,Ga)Se₂ gezeigt. Ab einem Prozessabbruch nach 25 min (555 °C) werden sowohl für die Proben aus Cu- und In-Partikeln als auch für die gesputterten Proben im XRD ausschließlich die Existenz des Chalkopyrits CuInSe₂ bzw. Cu(In,Ga)Se₂ gezeigt. Ab einem Prozessabbruch bei 40 min (558 °C) kann mit SNMS ein Se-Anstieg am Rückkontakt beobachtet werden, wodurch hier auf die Existenz einer dünnen MoSe₂-Schicht geschlossen werden kann.

Bei der **Untersuchung des Tiefenprofils sowie der Morphologie** via SNMS und REM-Bruchkanten-Aufnahmen finden sich in Übereinstimmung mit den XRD-Daten für die Proben aus Cu- und In-Partikeln nach dem ersten Prozessabbruch bei 7 min (515 °C) verschiedene Regionen. Die Se- und In-reiche Region an der Probenoberfläche kann mit einer In-Se-Verbindung

(InSe oder In_2Se_3) identifiziert werden. In der darauf folgenden Region entspricht die Verteilung der Elemente in etwa der Zusammensetzung von CIS. Darauf folgt erneut eine In-reiche Region, und am Rückkontakt zeigt sich das verbleibende Cu in einer Cu-reichen und Se-armen Region. Hier ist also In an die Oberfläche diffundiert und ist dort eine Se-Verbindung eingegangen, inmitten welcher die Entstehung von CIS beginnt. Nach 12 min ($540\text{ }^\circ\text{C}$) Prozesszeit liegt die CIS-Schicht an der Oberfläche der Probe, gefolgt von einer In-reichen und einer Cu-reichen Schicht am Rückkontakt. Hier diffundiert demnach In in Richtung Probenoberfläche und Se-Angebot und geht dort mit Se eine Verbindung ein. Danach bildet sich an der Probenoberfläche der Chalkopyrit. Nach 25 min Prozesszeit ist die Verteilung der Elemente entlang des Probenquerschnitts konstant und die CIS-Bildung ist abgeschlossen.

Für die gesputterten Proben finden sich nach dem ersten Prozessabbruch nach 7 min ebenfalls mehrere Phasen im Tiefenprofil bzw. im REM-Querschnitt. Hier können ebenfalls eine In-reiche Region (InSe) an der Probenoberfläche und eine Cu-reiche und Se-arme Region am Rückkontakt identifiziert werden. Auch Ga bleibt am Rückkontakt zurück. Nach 12 min Selenisierungszeit ist für die gesputterten Proben die Cu-Verteilung entlang des Probenquerschnitts weitestgehend konstant, mit leichtem Se-Defizit am Rückkontakt. Der Ga-Gradient, der nach 25 min Selenisierungszeit sein Maximum erreicht, schwächt sich bis zum Prozessende leicht ab.

Bei einem **Vergleich des Verlaufs der Selenisierung im Transportgas** für Schichten aus Cu- und In- Partikeln mit gesputterten Schichten lassen sich verschiedene Beobachtungen machen:

Sowohl bei Proben aus Cu- und In- Partikeln als auch bei gesputterten Proben lässt sich während der Selenisierung im Transportgas eine In-Diffusion in Richtung Probenoberfläche beobachten. Dort reagiert In mit Se zu InSe oder In_2Se_3 . Daraufhin beginnt die Chalkopyrit-Bildung an der Oberfläche der Schicht und am Rückkontakt bleibt eine Cu-reiche bzw. Ga-reiche Phase zurück. Diese Gradienten verschwinden (Cu) bzw. verringern sich (Ga) im Laufe der Selenisierung.

Dennoch gibt es zwischen den beiden Probentypen Unterschiede: Proben aus Cu- und In-Partikeln besitzen aufgrund der Stabilisatormoleküle eine C-Matrix. Während an der Probenoberfläche der Chalkopyrit gebildet wird, bleibt die C-Matrix im unteren Probenbereich bestehen. Mit der Selenisierungsdauer nimmt der O- und C-Gehalt ab und es entstehen Löcher im unteren Bereich der Schicht. Des Weiteren sorgt der Stabilisator Na-Citrat für eine Na-Dotierung der Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln. Das Na-Tiefenprofil von den verschieden lang im Transportgas selenisierten Schichten aus Cu- und In-Partikeln und der gesputterten Schichten wurde ebenfalls aufgenommen (hier nicht gezeigt). Dabei ist zu erkennen, dass die Precursorschicht aus Cu- und In-Partikeln ein deutlich höheren Na-Gehalt als die gesputterte Precursorschicht zeigt. Diese Na-Dotierung der Precursorschicht kann die Reaktionsgeschwindigkeit während der Selenisierungsvorgänge erhöhen [130].

Gesputterte Proben hingegen besitzen keine C-Matrix in der Precursorschicht. Des Weiteren bilden sie mit Ga ein quaternäres System mit einer anderen Reaktionskinetik. Hier entstehen trotz In-Diffusion zur Oberfläche keine Hohlräume in der Nähe des Rückkontakts. Des Weiteren

gleichet sich das [Cu]/[In]- bzw. das [Cu]/([Ga]+[In])-Verhältnis entlang des Probenquerschnitts für die beiden Probentypen unterschiedlich schnell einem konstanten Wert an. Für Proben aus Cu- und In-Partikeln ist eine konstante Verteilung nach 25 min Prozesszeit erreicht, für gesputterte Proben nach 12 min Prozesszeit. Ob die verbleibenden Additive der Proben aus Cu- und In-Partikeln die Cu-Beweglichkeit behindern oder ob die Unterschiede im Diffusionsverhalten im zusätzlichen Ga des gesputterten Precursors, oder in der Na-Dotierung der Schichten aus Cu- und In-Partikeln begründet liegen, kann hier nicht auseinandergelassen werden.

4.3 Selenisierung in der Se-Kammer

Die zweite hier betrachtete Selenisierungsumgebung ist die Selenisierung in der Se-Kammer. Sie findet in einem geschlossenen System mit schnellen Heiz- und Abkühlraten statt.

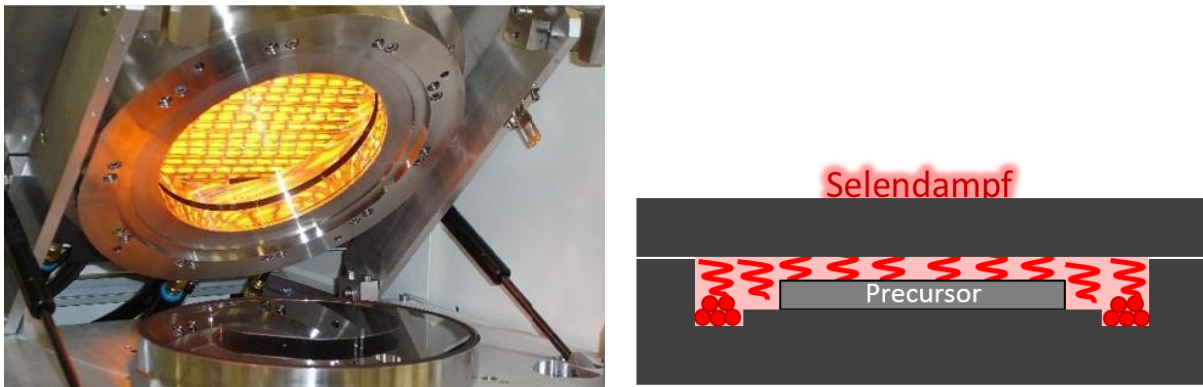
Im Folgenden wird zuerst die Funktionsweise des SelenisierungsOfens (RTA-Ofen) dargestellt und eine Abschätzung des Se-Partialdrucks während der Selenisierung in der Se-Kammer gegeben (Abschnitt 4.3.1). In Abschnitt 4.3.2 wird die Anpassung des Mo-Rückkontakts an die Bedingungen der Selenisierung in der Se-Kammer beschrieben. Darauf folgt in Abschnitt 4.3.3 die Untersuchung der Reaktionskinetik von alternativ hergestellten Precursorschichten im Verlauf der Selenisierung in der Se-Kammer. In Abschnitt 4.3.4 wird der vorherige Abschnitt zusammengefasst.

4.3.1 Selenisierung in der Se-Kammer - Funktionsweise des RTA-Ofens

Der RTA-Ofen (engl.: *Rapid Thermal Annealing*) wurde im Rahmen dieser Arbeit am ZSW in der Arbeitsgruppe NeMa entwickelt. Bei dieser Selenisierung „in der Se-Kammer“ werden die Precursorschichten zusammen mit Selen in einer Graphit-Box erhitzt (engl.: *close space selenisation*). Die RTA-Anlage AS-One 100 der Firma ANNEALSYS, die für die Wärmebehandlung von Siliziumwafern vorgesehen ist, wurde dabei zur Selenisierung von Precursorschichten umgestaltet.

Abbildung 4.19a zeigt die geöffnete Reaktorkammer des AS-One 100 im Originalzustand. Die Reaktorkammer ist aus Edelstahl und besitzt eine Wasserkühlung. Durch ein Quarzfenster ermöglichen Infrarot-Halogenlampen ein schnelles Aufheizen von Proben im Reaktorinnenraum, wobei Aufheizrampen von 10 K/s erreicht werden können (Vergleich Rohrofen: 1 K/s). Außerdem ist durch die Wasserkühlung der Reaktorkammer eine schnelle Abkühlung der Proben möglich. Der AS-One 100 verfügt über eine Vakuumausrüstung, so dass Prozesse von Atmosphärendruck bis zu Feinvakuum (10^{-5} mbar) möglich sind. Des Weiteren können Prozess- oder Spülgase in die Reaktorkammer eingeleitet werden.

Bei der Verwendung als SelenisierungsOfen wird anstelle des gezeigten Siliziumwafers eine Graphit-Box (Suszeptor) zur thermischen Isolation von der gekühlten Bodenplatte auf drei Quarzstifte gestellt. Die Precursorschichten werden zusammen mit pulver- oder pelletförmigem Selen in den Suszeptor eingebracht und gleichzeitig erhitzt, wie die schematische Abbildung



(a) Reaktorkammer des RTA-Ofens im Originalzustand (b) Selenisierung in der Se-Kammer

Abbildung 4.19: (a) Die Reaktorkammer des RTA-Ofens im Originalzustand [187] (b) Die schematische Darstellung der Selenisierung in der Se-Kammer zeigt eine Precursorschicht umgeben von Selendampf innerhalb einer Graphitbox (Suszeptor).

4.19b zeigt. Die Selenquelle kann also nicht unabhängig von den zu selenisierenden Proben aufgeheizt werden, sondern Selen und Precursorschichten befinden sich in einem definierten Volumen und werden gleichzeitig erhitzt. In dieser Selenisierung in der Se-Kammer können hohe Selendampfdrücke und somit auch eine hochreaktive Atmosphäre realisiert werden, ohne dass die Verwendung von Selenwasserstoff notwendig ist. Die Temperatur im Suszeptor wird durch Thermoelemente geregelt, die in entsprechende Bohrungen in den Suszeptor geschoben werden. Dabei werden Mantelthermoelemente des Typ K mit einem Durchmesser von 0,25 mm der Firma ELECTRONIC SENSOR verwendet. Zwei Kühlfallen, die vor die Vakuumpumpen geschaltet sind, schützen die Vakuumpumpen vor aggressiven Selendämpfen.

In Abbildung 4.20 ist der typische Verlauf der Suszeptor-Temperatur während eines Selenisierungsprozesses in der Se-Kammer aufgetragen. Proben und Selenquelle besitzen hier den gleichen Temperaturverlauf. Nach einer Aufheizzeit $t_{\text{Se,Rampe}}$ wird die Zieltemperatur T_{Se} erreicht und für die Selenisierungszeit t_{Se} gehalten. Danach beginnt die Abkühlzeit $t_{\text{Se,Abk}}$. Kritisch für die Selenisierung in der Se-Kammer sind die Wahl der Aufheiz-Rampe und damit der Aufheizzeit $t_{\text{Se,Rampe}}$ und die Wahl der Selenisierungszeit t_{Se} . Die Zieltemperatur T_{Se} bleibt im allgemeinen konstant bei $T_{\text{Se}} = 550 \text{ °C}$ und der Prozessdruck P konstant bei Atmosphärendruck. Die Software des AS-One 100 erlaubt die Programmierung von Prozessen mit definierten Temperatur-, Druck- und Gaszufuhr-Verläufen.

Bei der Selenisierung in der Se-Kammer spielt die Suszeptorgeometrie eine große Rolle. Dabei werden zwei verschiedene Suszeptor-Unterteile (S4 und S3) und zwei verschiedene Suszeptor-Deckel (D2 und D3) verwendet, wie in Abbildung 4.21 dargestellt ist.

Die Unterteile unterscheiden sich in der Art der Selenzuführung. So besitzt S4 zwei kleine Selenquellen, die über die Selenkanäle mit der Probenkammer verbunden sind. S3 besitzt

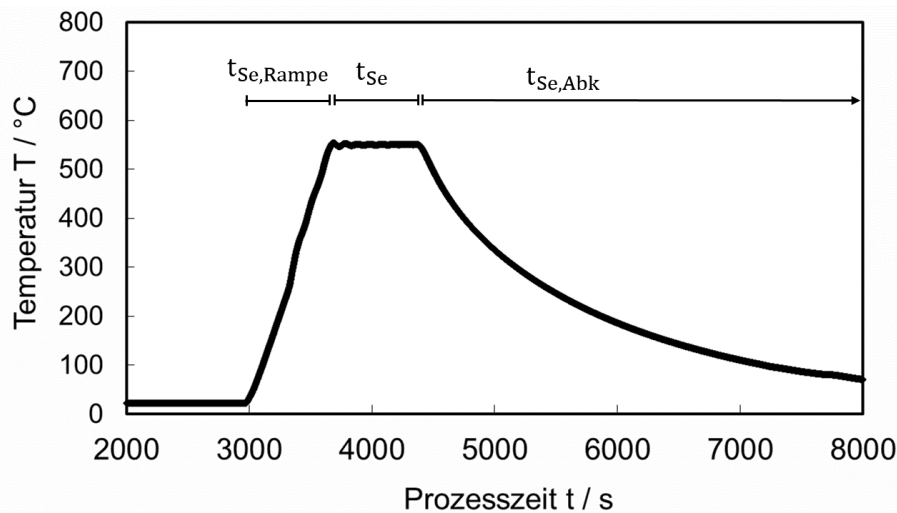


Abbildung 4.20: Typischer Verlauf der Suszeptor-Temperatur bei einer Selenisierung in der Se-Kammer. Proben und Selenquelle besitzen hier den gleichen Temperaturverlauf. Nach einer Aufheizzeit $t_{Se,Rampe}$ wird die Zieltemperatur T_{Se} erreicht und für die Dauer der Selenisierungszeit t_{Se} gehalten. Danach beginnt die Abkühlzeit $t_{Se,Abk}$.

langgezogene Selenquellen, die über ihren kürzeren Selenkanal mit der Probenkammer verbunden sind. In die Probenkammern können jeweils zwei Precursorschichten eingelegt werden (Pos. 1 und Pos. 2). Das Innenvolumen der Suszeptoren lässt sich über die Wahl des Deckels bestimmen, wobei Deckel D2 (Durchmesser: 99,5 mm, Höhe: 4 mm) ein kleineres Volumen umschließt als D3 (Durchmesser: 99,5 mm, Höhe: 9 mm). In die Probenkammer können zwei Precursorschichten der Größe 27 mm x 76 mm eingelegt werden. Bei beiden Suszeptor-Unterteilen sind Bohrungen für die Thermoelemente vorhanden. Der Deckel wird auf den Suszeptor-Boden gelegt und mit drei Metallklammern fixiert. Die Suszeptoren halten den hohen Selenpartialdruck an den Proben, sind aber nicht gasundurchlässig.

Die Gasdurchlässigkeit der Suszeptoren ermöglicht ein Angleichen des Innendrucks des Suszeptors an den in der Reaktorkammer vorherrschenden Druck und ein Abdampfen von Gasen aus den Precursoren während der Selenisierung. In dieser Umgebung hat sich die Selenisierung bei Atmosphärendruck bewährt, obwohl hier prinzipiell auch Selenisierungen bei niedrigem Prozessdruck möglich sind (Abschnitt 5.3.2). Bei Atmosphärendruck ist während der Selenisierung kein Pumpen und kein Trägeraustausch notwendig. So können in dem abgeschlossenen System hohe Se-Partialdrücke und eine „agressive“ Selenisierungsumgebung realisiert werden.

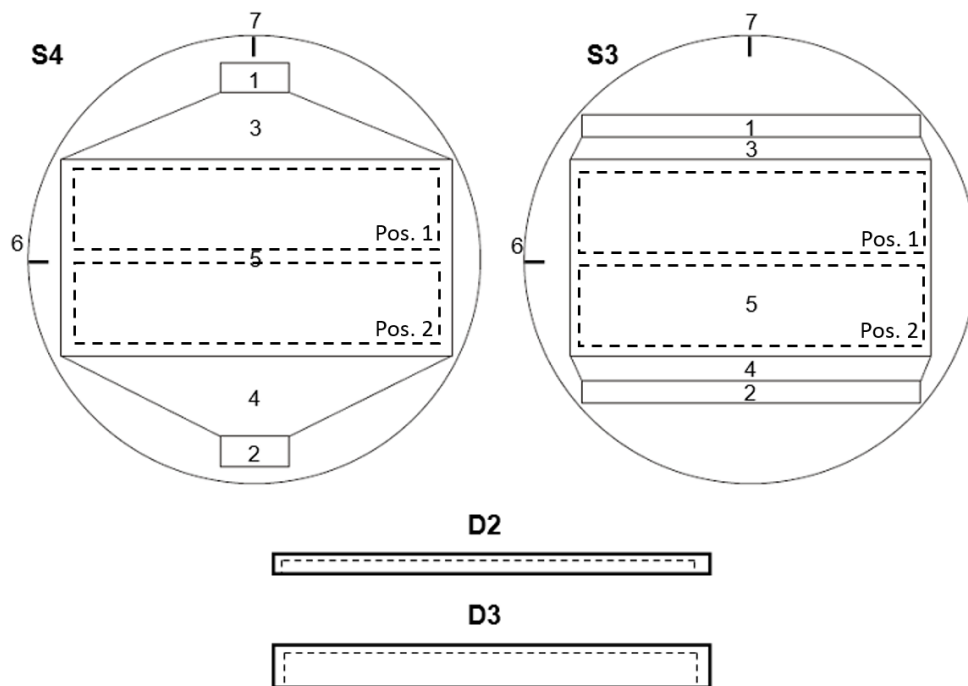


Abbildung 4.21: Schematische Darstellung der verwendeten suszeptor-Unterteile für die Selenisierung in der Se-Kammer: (S4, S3) mit Selenquelle (1, 2), Selenkanal (3, 4), Probenkammer (5), den Probenpositionen Pos. 1 und Pos. 2, sowie den Bohrungen für die Thermoelemente (6, 7). Darunter abgebildet sind die beiden verwendeten Deckel (D2, D3), die sich in ihrer Höhe und damit im Volumen unterscheiden.

Während der Selenisierung in der Se-Kammer herrschen also folgende Randbedingungen:

(i) Die Reaktionskammer ist ein geschlossenes System. Neben den Precursorschichten wird Selen in Form von Pellets in den Graphit-Suszeptor mit Deckel eingefüllt.

(ii) Bei fortschreitender Selenisierung verdampft das Selen im Suszeptor, was in dem Se-Partialdruck $p_{\text{Se,Susz}}$ im Suszeptor-Volumen resultiert.

(iii) Da der Suszeptor kein abgeschlossenes System darstellt, bewirkt die Druckdifferenz, die zwischen Suszeptor- und Kammervolumen herrscht, ein Heben des Suszeptor-Deckels und damit einen Gasaustausch zwischen Suszeptor und Kammer.

(iv) Selen reagiert mit den Precursorschichten.

(v) Selen kondensiert an der gekühlten unteren Kammerwand.

Der tatsächlich während der Selenisierung in der Se-Kammer herrschende Se-Partialdruck soll im folgenden abgeschätzt werden. Er ist definiert als $p_{\text{Se}} = \left(\frac{n \cdot R \cdot T}{V}\right)_{\text{Se}}$, wie auch in Gleichung 4.1 in Abschnitt 4.2.1 angegeben. Dabei ist n die Stoffmenge, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und V das Volumen.

Dazu werden folgende Annahmen gemacht:

(1) Das gesamte Selen verdampft bei Erreichen der Zieltemperatur T_{Se} . Davor entweicht kein Selen aus dem Suszeptorvolumen. Im Suszeptor herrscht der Se-Partialdruck $p_{\text{Se,Susz}}$. (Tatsächlich kann nicht ausgeschlossen werden, dass nicht schon vor Erreichen der Zieltemperatur ein Gasaustausch stattfindet. Allerdings ist tatsächlich davon auszugehen, dass das Selen in den ersten 30 s nach Erreichen der Zieltemperatur verdampft ist.)

(2) Nach Erreichen der maximalen Druckdifferenz zwischen Suszeptor- und Kammervolumen öffnet sich der Suszeptordeckel. Er bleibt geöffnet, bis der Se-Partialdruck im Suszeptor und in der Reaktorkammer konstant sind. Im Suszeptor und in der Prozesskammer herrscht der Se-Partialdruck $p_{\text{Se,Kammer}}$. (Tatsächlich ist allerdings davon auszugehen, dass der Gasaustausch überhalb einer bestimmten Druckdifferenz stattfindet, und sich der Deckel nach Unterschreiten dieser Druckdifferenz weder schließt.)

(3) Der Selenverbrauch durch Reaktion zu CIGS und zu MoSe₂ sowie die Kondensation an der gekühlten Kammerwand wird vernachlässigt.

Mit Annahme (1) lässt sich der Se-Partialdruck p_{Se} für die verschiedenen Suszeptor/Deckel-Kombinationen und mit Annahmen (2) und (3) der Se-Partialdruck p_{Se} für die RTA-Prozesskammer abschätzen. Dazu wird auch hier angenommen, das gasförmige Selen bestehe ausschließlich aus Se₆-Molekülen. Aus der Geometrie der Suszeptor-Deckel und Suszeptor-Unterteile wird das jeweilige Innenvolumen berechnet. (Das Volumen der Unterteile wird als gleich angenommen.) Das Volumen der Prozesskammer ergibt sich aus der einfachen Prozesskammergeometrie. Mit $n = m_{\text{Se}}/(6 \cdot 34 \text{ g/mol})$, $R = 0,0832 \text{ l bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $T = T_{\text{Se}} + 273 \text{ K}$ ergeben sich als Abschätzung für den Se-Partialdruck p_{Se} im Suszeptor unter der Verwendung der zwei verschiedenen Suszeptor-Deckel die in Tabelle 4.5 dargestellten Werte, so wie der Se-Partialdruck p_{Se} in der RTA-Prozesskammer.

Diese Abschätzung liefert maximale Werte für die vorherrschenden Se-Partialdrücke. Aber auch wenn anzunehmen ist, dass sich der Suszeptordeckel schon vor Erreichen des maximalen Se-

Tabelle 4.5: Abschätzung des Se-Partialdrucks während der Selenisierung in der Se-Kammer

	V / l	$p_{\text{Se}} / \text{bar}$
Suszeptor D2	$4,04 \cdot 10^{-2}$	5,82
Suszeptor D3	$7,92 \cdot 10^{-2}$	2,97
Prozesskammer	0,401	0,579

Partialdrucks im Suszeptor öffnet, und dass in der Prozesskammer ein Teil des Se-Dampfes an der gekühlten Kammerwand kondensiert, kann hier eine Aussage über die Größenordnung der während der Selenisierung in der Se-Kammer herrschenden Se-Partialdrücke gemacht werden, wobei hier Se-Partialdrücke in der Größenordnung von 1 bar an den Proben realisiert werden.

4.3.2 Optimierung des Molybdän-Rückkontakts in Bezug auf die Selenisierung in der Se-Kammer

Aufgrund des hohen Se-Partialdrucks während der Selenisierung in der Se-Kammer bilden sich während des Prozesses dicke MoSe_2 -Schichten am Rückkontakt, die weit über die bei herkömmlichen Prozessen beobachtete Größenordnung hinausgehen. Dieses Phänomen ist als der begrenzen- de Faktor bei der Wahl der Intensität der Selenisierungsprozesse im RTA-Ofen anzusehen. Reagiert der gesamte Mo-Rückkontakt zu MoSe_2 , ist einerseits kein Stromtransport mehr mög- lich, und andererseits haftet der Schichtstapel nicht mehr auf dem Trägersubstrat und fällt ab. Dennoch ist zu beobachten, dass sich selbst eine dicke MoSe_2 -Schicht ($d > 1 \mu\text{m}$) sich nicht nachteilig auf die Leistung der Solarzellen auszuwirken scheint. Vor diesem Hintergrund war es notwendig, den Rückkontakt aus ZSW-Standard-Mo den extremen Prozessbedingungen der Selenisierung in der Se-Kammer anzupassen.

Der Mo-Rückkontakt wird standardmäßig mit einem Mo-Target bei einem Sputterdruck von $2,7 \mu\text{bar}$, einer Leistungsdichte von $6,1 \text{ W/cm}^2$, einer Carriergeschwindigkeit 20 cm/min mit dem Sputtergas Argon durchgeführt. Zwei Durchläufe entsprechen hier $2 \times 280 \text{ nm}$ und damit der Schichtdicke von 560 nm . Auf diese Schichten wurden einerseits verschiedene Molybdänoxid (MoO_3) -Schichten abgeschieden, andererseits wurden die Sputterwerte der Standardparameter variiert. Zwei MoO_3 -Schichten wurden mit einem Mo-Target, einem Sputterdruck von $2,7 \mu\text{bar}$, einer Leistungsdichte von $1,6 \text{ W/cm}^2$, mit $\text{Ar}+\text{O}_2$ Gemisch als Sputtergas und einer Carrierge- schwindigkeit von 99 cm/min („dünn“) sowie 60 cm/min („mittel“) abgeschieden. Eine dritte Schicht wurde mit einem Mo-Target, einem Sputterdruck von $2,7 \mu\text{bar}$, einer Leistungsdichte von $6,1 \text{ W/cm}^2$, und $\text{Ar}+\text{O}_2$ Gemisch als Sputtergas und einer Carriergeschwindigkeit von 20 cm/min („dick“) abgeschieden. Hier liegt nicht mehr Molybdänoxid sondern Mo mit eingebau- tem Sauerstoff vor. Die Standardparameter wurden hinsichtlich des Sputterdrucks variiert, d.h. mit einem Sputterdruck von $1,0 \mu\text{bar}$, $6,0 \mu\text{bar}$, $10,0 \mu\text{bar}$, einer Leistungsdichte von $6,1 \text{ W/cm}^2$, einer Carriergeschwindigkeit von 20 cm/min , $\text{Ar}+\text{O}_2$ Gemisch als Sputtergas abgeschieden. Zu-

sätzlich zu diesen Schichten wurde ein Mo-Rückkontakt des Projektpartners Merck betrachtet. Hier sind die Sputterparameter unbekannt. So konnte eine Serie von acht verschiedenen Mo-Rückkontakten analysiert werden.

Diese Rückkontaktschichten wurden gleichartig mit $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikeln beschichtet. (Dazu wurde die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikel-Tinte T44 verwendet, wie im nächsten Kapitel in Abschnitt 4.1.4 näher erläutert wird.) Diese Proben wurden 3 min bei 550°C mit einer Aufheizzeit von 1 min selenisiert.

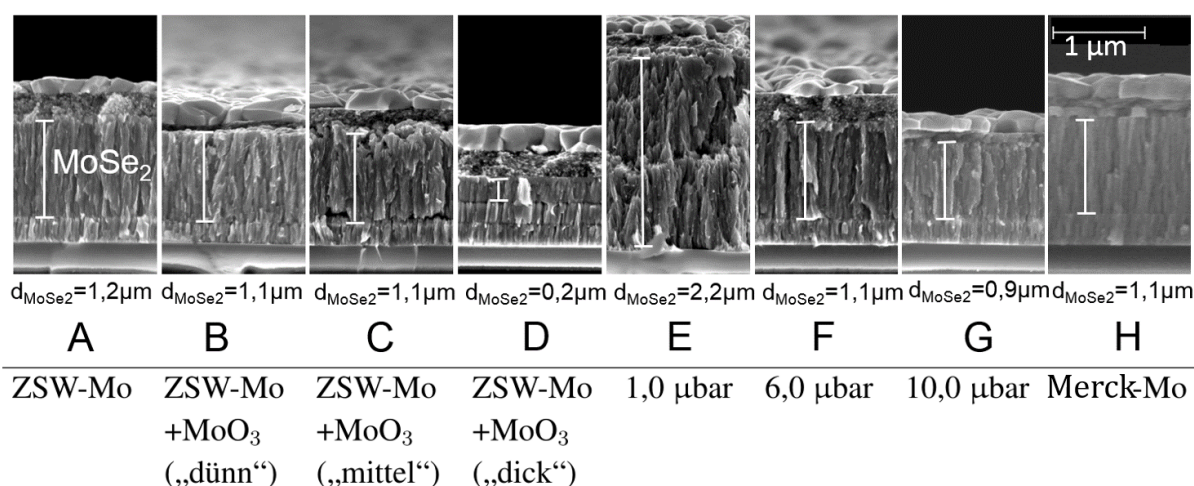


Abbildung 4.22: REM-Bruchkanten-Aufnahmen der verschiedenen Mo-Rückkontakte, die mit $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikeln beschichtet und in der Se-Kammer selenisiert wurden. Auf das Glassubstrat unten im Bild folgt jeweils die (übrig gebliebene) Mo-Schicht, darauf die entstandene MoSe_2 -Schicht, gefolgt von dem Absorber mit seiner porösen Schicht unter der dünnen, polykristallinen CIGS-Schicht.

Abbildung 4.22 zeigt REM-Bruchkanten-aufnahmen der beschichteten und selenisierten Proben. Auf das Glassubstrat unten im Bild folgt jeweils die (übrig gebliebene) Mo-Schicht, darauf die entstandene MoSe_2 -Schicht, gefolgt vom Absorber mit seiner porösen Schicht unter der dünnen, polykristallinen CIGS-Schicht. Unter den Abbildungen ist die Dicke der jeweiligen MoSe_2 -Schicht angegeben.

Auf Probe A mit Standard-Mo entwickelt sich unter diesen Bedingungen eine $1,2\ \mu\text{m}$ dicke MoSe_2 -Schicht. Wie zu erwarten reduziert die schützende MoO_3 -Schicht der Proben B, C und D die Dicke der entstehenden MoSe_2 -Schicht. Dabei ist diese Verringerung für die Proben B und C mit $d_{\text{MoSe}_2} = 1,1\ \mu\text{m}$ nur gering. Probe D hingegen wurde mit langsamster Carriergeschwindigkeit und damit dickster schützenden Schicht hergestellt. Hier zeigt sich eine deutliche Verringerung der MoSe_2 -Schichtdicke auf $0,2\ \mu\text{m}$. Die Proben E, F und G wurden mit verschiedenem Sputterdruck abgeschieden. Dabei besitzt Probe E wie erwartet die dickste MoSe_2 -Schicht mit

$d_{\text{MoSe}_2} = 2,2 \mu\text{m}$. Bei Proben F und G hat sich die MoSe_2 -Schichtdicke im Vergleich zu Probe A leicht verringert. Probe H mit den unbekanntem Sputterparametern besitzt eine ähnliche Schichtdicke wie die Referenzprobe A.

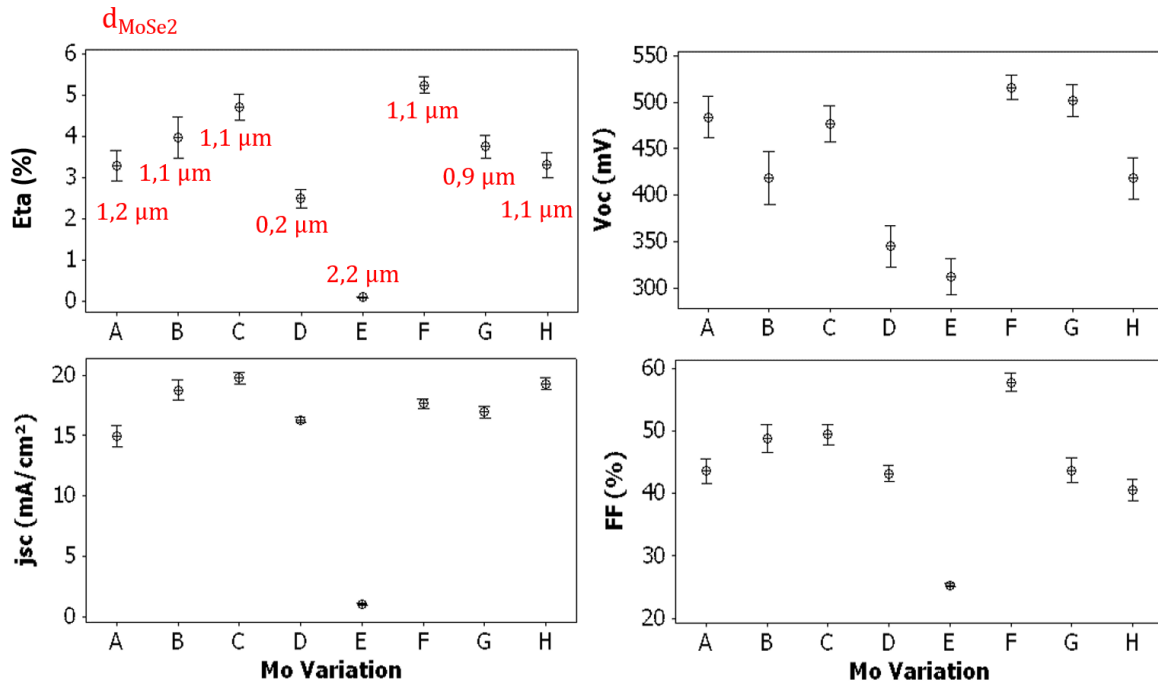


Abbildung 4.23: Fehlerbalkendiagramme der Solarzellenparameter Wirkungsgrad η , Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte j_{sc} und Füllfaktor FF (95%-KI für den Mittelwert). Die jeweiligen Schichtdicken der MoO_3 -Schicht sind in rot zu sehen. Die Solarzellen wurden aus den $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Proben der Mo-Rückkontaktvariation prozessiert (Selenisierung in der Se-Kammer).

Die Probenserie wurde zu Solarzellen weiter prozessiert und die j - V -Kennlinien aufgenommen. Abbildung 4.23 zeigt die Fehlerbalkendiagramme der Parameter Wirkungsgrad η , Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte j_{sc} und Füllfaktor FF . Bei der Auftragung des Wirkungsgrades wurden die jeweiligen Schichtdicken der MoO_3 -Schicht in rot dazugeschrieben. Durch die Aufbringung der MoO_3 -Schicht bei den Proben B und C konnte hier eine Erhöhung der Kurzschlussstromdichte j_{sc} und des Füllfaktors FF und damit eine Erhöhung des Wirkungsgrades η erreicht werden. Überraschenderweise kommt es bei Probe D mit der geringsten MoSe_2 -Schicht nicht zu einer Verbesserung der optoelektronischen Werte. Nur die Kurzschlussstromdichte j_{sc} ist gegenüber der Referenz A leicht erhöht, wobei die starke Verschlechterung der Leerlaufspannung V_{oc} in einer Verschlechterung des Wirkungsgrades η resultiert. Eine signifikante Verringerung der MoSe_2 -Schicht, wie sie für Probe D realisiert wurde, führt also nicht zwingend zu einer Verbes-

serung der Zellperformance. Die Solarzellen der Probe E mit ihrer dicken MoSe_2 -Schicht zeigen die schlechteste Leistung. Hier waren die Zellen entweder nicht messbar, da der Rückkontakt vollständig durchselenisiert war und sich vom Glassubstrat gelöst hat, oder der Wirkungsgrad ging aufgrund der schlechten Zellparameter gegen Null. Probe F mit dem Sputterdruck von 6 μbar besitzt die besten Zellparameter, was vor allem aufgrund der Verbesserung des Füllfaktors zu einem besseren Wirkungsgrad führt. Probe G mit dem Sputterdruck von 10 μbar besitzt ähnliche Zellparameter wie die Referenzprobe A. Probe H von der Firma Merck mit ihren unbekanntem Sputterparametern hat eine verbesserte Stromdichte, jedoch aber eine Verschlechterung der anderen Zellparameter und deshalb gegenüber der Referenzprobe keine Verbesserung.

Insgesamt ist es also gelungen, durch das Aufbringen einer MoO_3 -Schicht auf den Standard-Mo-Rückkontakt die Dicke der während der Selenisierung auftretenden MoSe_2 -Schicht zu verringern und die Zellperformance zu verbessern. Auch durch veränderte Mo-Abscheidparameter konnte die Leistung der Zellen verbessert werden.

Im folgenden Kapitel wird in Abschnitt 5.3.2 die Optimierung der Selenisierung in der Se-Kammer für Schichten aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln gezeigt. Die besten Wirkungsgrade für diesen Solarzellentyp wurden mit MoO_3 -beschichtetem (60 cm/min, „mittel“) Mo-Rückkontakt erreicht.

4.3.3 Verlauf der Selenisierung in der Se-Kammer

Die Reaktionskinetik der Selenisierung von alternativ hergestellten Precursorschichten ist nur unzureichend bekannt. Neben den Vorgängen in dem offenen System der Selenisierung im Transportgas (Abschnitt 4.2.2) sollen hier die Vorgänge in dem geschlossenen System der Selenisierung in der Se-Kammer untersucht werden. Dazu wurden, äquivalent zu den Untersuchungen in Abschnitt 4.2.2, die Selenisierungsvorgänge mehrfach unterbrochen, abgekühlt und die Proben mit verschiedenen Methoden analysiert.

Die Ergebnisse, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden, sind größtenteils in einer im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichung zu finden [104].

Überblick

Während des in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Selenisierungsprozesses in der Se-Kammer wird das System bei Atmosphärendruck mit einer Aufheizzeit $t_{\text{Se,Rampe}} = 2$ min auf die Selenisierungstemperatur $T_{\text{Se}} = 550$ °C aufgeheizt und die Temperatur wird für $t_{\text{Se}} = 5$ min gehalten. Hier wurde dabei Suszeptor S3D3 benutzt. Dieser Selenisierungsprozess wurde bei 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C und nach 1 min bei 550 °C unterbrochen und das System mit einer Kühlrate von etwa 0,4 K/s abgekühlt. Die entsprechenden Temperaturprofile sind in Abbildung 4.24 zu sehen.

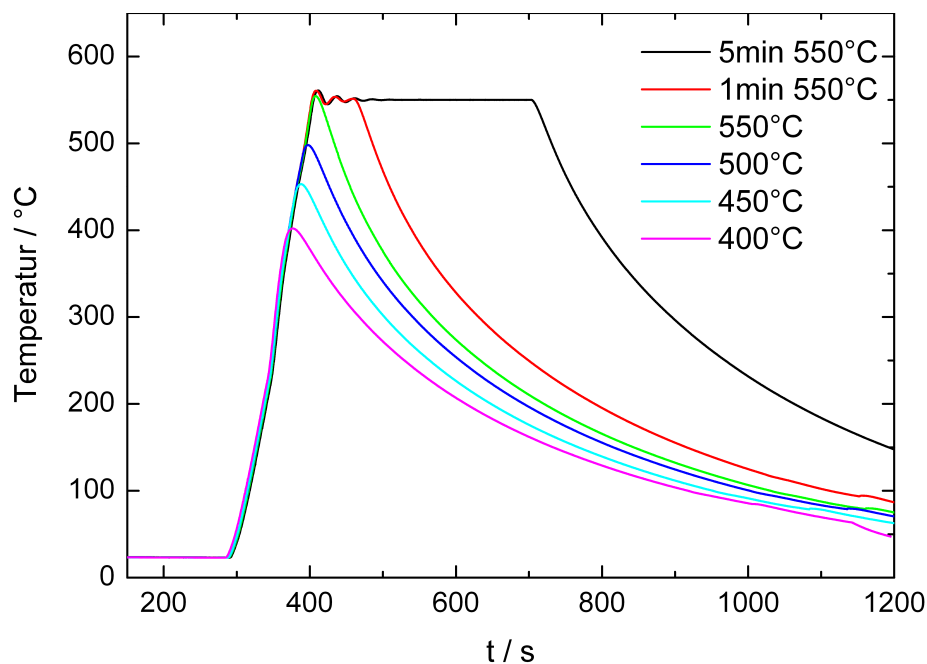


Abbildung 4.24: Temperaturprofile der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer. Der Selenisierungsprozess wurde jeweils bei 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C und nach 1 min bei 550°C unterbrochen. (Verändert nach [91].)

In jedem dieser Prozesse wurden drei Proben gleichzeitig selenisiert: Eine Precursorschicht aus metallischen Cu- und In-Partikeln, eine Precursorschicht aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln und eine gesputterte Precursorschicht. CuInSe_2 -Partikel wurden auch hier aufgrund ihrer schlechten Umsetzbarkeit zu polykristallinen Schichten nicht untersucht. (Nach der Beschichtung wurden die 27 mm x 76 mm großen Proben der Länge nach durchgebrochen, so dass drei Stück im Suszeptor Platz hatten.) So können die Phasenentwicklungen in den verschiedenen Materialsystemen während der Selenisierung in der Se-Kammer miteinander verglichen werden. Außerdem ist ein Vergleich mit der Selenisierung im Transportgas für Proben aus Cu- und In-Partikeln und für gesputterte Proben möglich. Die prozessierten Proben wurden zu Solarzellen weiter prozessiert, wobei ein Proben-Ausschnitt mit (Ex-Situ-) XRD, Raman, REM und RFA analysiert wurde. Wegen einer besseren Darstellbarkeit der Ergebnisse sind die XRD-, Raman- und REM-Daten der gesputterten Referenz-Schichten im Anhang zu finden.

Hier ist zu beachten, dass es sich um Ex-situ-Messungen handelt, die Proben wurden erst nach der Abkühlzeit des Ofens entnommen und vermessen.

Phasenzusammensetzung von in der Se-Kammer selenisierten Precursorschichten, ermittelt via XRD und Raman

Die Phasenzusammensetzung der Schichten der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer wurde bestimmt, indem XRD-Diffraktogramme und Raman-Spektren der drei verschiedenen Precursor-Arten sowie die Daten der Proben der unterbrochenen Selenisierungsprozesse aufgenommen wurden (Abbildung 4.25). Die XRD- und Raman-Daten der gesputterten Referenz-Schichten sind im Anhang zu finden.

Die XRD-Diffraktogramme können über einen Vergleich der Lagen und Intensitäten der Reflexe mit tabellierten Werten (JCPDS-Kartei) ausgewertet werden. Die Raman-Daten werden ausgewertet, indem die aufgenommenen Spektren mit in der Literatur beschriebenen Spektren verglichen und so die in den Proben auftretenden Strukturen identifiziert werden (siehe Abschnitt 3.2.3).

Hier ergänzen sich die beiden Messmethoden. Mit XRD-Messungen kann eine Aussage über die Phasenzusammensetzung im gesamten Schichtstapel gemacht werden, während bei Raman-Messungen die Eindringtiefe des Lasers in die CIGS-Schicht 100 nm bis 200 nm beträgt. Reflexe von Cu(In,Ga)Se_2 und Cu(In,Ga)S_2 , die in den XRD-Diffraktogrammen schwer zu differenzieren sind, können in den Raman-Spektren eindeutig identifiziert werden.

Die **Phasenzusammensetzung der Cu- und In-Schichten im Verlauf der Selenisierung in der Se-Kammer** kann mithilfe der XRD-Diffraktogramme in Abbildung 4.25a und der Raman-Spektren in Abbildung 4.25b bestimmt werden. Betrachtet man die XRD-Diffraktogramme der Proben aus Cu- und In-Partikeln (Abbildung 4.25a), so sind in der Precursorschicht Reflexe bei Beugungswinkeln, die mit elementarem In, Cu sowie mit In_2O_3 assoziiert werden können, zu finden.⁵ Dies wurde auch in Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Nach dem Prozessabbruch bei

⁵Mo: 40,5° (PDF # 00-024-1120); In: 33°, 36°, 39°, 54° (PDF # 00-005-0642); In_2O_3 : 30,5° (PDF # 00-006-

400 °C sind der In_2O_3 -Peak und der Haupt-In-Peak noch sichtbar. Schon nachdem eine Selenisierungstemperatur von 450 °C erreicht ist, können die drei Chalkopyrit-Peaks der Beugungsebenen (112), (220)/(204) und (116)/(312) identifiziert werden⁶. Der In_2O_3 -Peak verschwindet, was zeigt, dass die übrig gebliebene Oxid-Hülle mit Se-Dampf umgewandelt werden kann. Nach der Prozessunterbrechung bei 550 °C erscheinen die zusätzlichen Chalkopyrit-Peaks der Beugungsebenen (101), (103) und (211). Außerdem wird hier ab einer Temperatur von 550 °C MoSe_2 nachgewiesen⁷, wobei die entsprechenden Peaks mit der Selenisierungszeit ansteigen. In Abbildung 4.25b sind die Raman-Spektren der Proben aus Cu- und In-Partikeln gezeigt. Wie erwartet ist für die metallische Precursorschicht kein Raman-Signal zu sehen. Für die Probe, die bis 400 °C selenisiert wurde, erscheint bei ca. 232 cm^{-1} einen Peak, der als A_1 Vibrations-Mode von trigonalem Selen identifiziert werden kann⁸. In Übereinstimmung mit den entsprechenden XRD-Daten findet man die A_1 -Vibrations-Mode (bei ca. 175 cm^{-1}) und die gemischten B_2^1 / E_2 Moden (bei ca. 215 cm^{-1} und 232 cm^{-1}) eines charakteristischen Raman-Spektrums von CuInSe_2 ⁹ schon nachdem der Prozess bei 450 °C unterbrochen wurde.

Für die Proben aus Cu- und In-Partikeln mit ihren stark reaktiven metallischen Partikeln lässt sich hier also insgesamt ein schnelles Chalkopyrit-Wachstum ohne den Nachweis von zusätzlichen Phasen beobachten.

Die **Phasenzusammensetzung der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikel-Schichten im Verlauf der Selenisierung in der Se-Kammer** kann mithilfe der XRD-Diffraktogramme in Abbildung 4.25c und der Raman-Spektren in Abbildung 4.25d bestimmt werden. Betrachtet man XRD-Diffraktogramme von Proben aus $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikeln (Abbildung 4.25c), so ist zu erkennen, dass die Precursorschicht sowie die Proben, deren Selenisierungsprozess bei 400 °C, 450 °C und 500 °C unterbrochen wurde, einen Reflex bei einem Beugungswinkel von 28° aufweisen. Dieser kann der (112) Beugungsebene von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ ¹⁰ zugeordnet werden. (Hierbei ist es schwierig, bei der gegebenen Auflösung zwischen der (112) Beugungsebene von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ ¹¹ bei 28° und von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ¹² bei 27° zu unterscheiden.) Nachdem die Zieltemperatur von 550 °C erreicht ist, erscheinen bei 27° , 45° und 53° Peaks die den (112), (22)/(204) und (116)/(312) der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Phase zugeordnet werden können¹³. Der (112) Peak der bei 550 °C selenisierten Proben verschiebt sich wie erwartet zu geringeren 2θ aufgrund von Gitterexpansion während der Ersetzung von S durch Se. Außerdem verändert sich der breite Peak, der bei den nanopartikulären Strukturen (bis 500 °C) aufgenommen wird, durch das Aufwachsen einer polykristallinen Schicht während der Selenisierung zu dem spitzen Peak eines geordneten Kristallgitters.

0416);

⁶ CuInSe_2 , (101), (112), (103), (211), (220)/(204) und (116)/(312): 17° , 26.5° , 27.5° , 35.5° , 44° und 52.5° (PDF # 00-035-1102)

⁷ MoSe_2 : 32° , 56° (PDF # 01-087-2419)

⁸ A_1 trigonal se: 235 cm^{-1} [171, 172]

⁹ CuInSe_2 A_1 und B_2^1 / E_2 Moden: 175 cm^{-1} , 215 cm^{-1} , 232 cm^{-1} [167, 168]

¹⁰ CuInS_2 : 28° (PDF # 00-027-0159)

¹¹ CuInS_2 : 28° (PDF # 00-027-0159)

¹² $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (PDF # 01-085-1575)

¹³ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (112), (220)/(204), (116)/(312): 27° , 45° , 53° (PDF # 01-085-1575)

In den XRD-Diffraktogrammen der selenisierten Proben aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln werden, im Gegensatz zu den entsprechenden Daten der Proben aus Cu- und In-Partikeln sowie der gesputterten Proben, lediglich die drei Cu(In,Ga)Se₂-Peaks der Beugungsebenen (112), (22)/(204) und (116)/(312) nachgewiesen. Dies könnte in der signifikant geringeren Schichtdicke der polykristallinen Schicht in den selenisierten Proben aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln begründet sein (siehe REM-Abbildungen im folgenden Abschnitt). Des Weiteren wird hier nach 1 min Selenisierungszeit MoSe₂ nachgewiesen. Auch hier steigen die entsprechenden Peaks mit der Selenisierungszeit an, wobei jedoch im Vergleich zu Proben aus Cu- und In-Partikeln die MoSe₂-Bildung später im Selenisierungsprozess beginnt. Trotz der geringeren Schichtdicke der Precursorschichten aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln sind diese also weniger Se-durchlässig als Schichten aus Cu- und In-Partikeln. Abbildung 4.25d zeigt Raman-Spektren der entsprechenden Proben. Hier ist es möglich, zwischen den zwei Chalkopyrit-Phasen Cu(In,Ga)S₂ und Cu(In,Ga)Se₂ zu unterscheiden. Für die Precursorschicht ist ein typisches Spektrum für Cu(In,Ga)S₂-Nanopartikel zu sehen¹⁴. Die Spektren der Proben, die bei 400 °C, 450 °C, 500 °C und 550 °C unterbrochen wurden, haben einen zusätzlichen Beitrag bei 250 cm⁻¹, der der A₁-Mode eines Allotropes von Selen zuzuschreiben ist. Hier kann nicht zwischen den einzelnen allotropischen Formen von Selen im festen Zustand α-monoklin (253 cm⁻¹), rhombohedral (247 cm⁻¹) amorph (250 cm⁻¹) unterschieden werden¹⁵. Auf den Schichten aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln scheint Selen also in einer anderen Form aufzuwachsen als auf Schichten aus Cu- und In-Partikeln. Nachdem die Zieltemperatur von 550 °C erreicht wurde, ist das typische Cu(In,Ga)Se₂-Spektrum zu sehen¹⁶, wobei wie erwartet die A₁-Mode gegenüber den Ga-freien Proben aus Cu- und In-Partikeln zugenommen hat. Des Weiteren zeigen auch die Spektren der selenisierten Proben eine Cu(In,Ga)S₂-A₁ Mode. Diese Daten sind in Übereinstimmung mit EDX-Messungen, die 7,0 at.% Schwefel in Proben nachweisen, die 5 min selenisiert wurden.

Wie erwartet erweisen sich Proben aus Cu(In,Ga)S₂-Chalkopyrit-Partikeln als weniger reaktiv in Se-Dampf als die Proben aus Cu- und In-Partikeln. Bei 550 °C erscheint die Cu(In,Ga)Se₂-Phase ohne das Auftreten von zusätzlichen Phasen. Für die Proben aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln lässt sich hier also während der Selenisierung die Ersetzung von S durch Se und die Entstehung einer polykristallinen Schicht beobachten, wobei resultierend eine Mischphase aus Cu(In,Ga)Se₂ und Cu(In,Ga)S₂ mit überwiegendem Se-Anteil vorliegt.

Untersuchung der Morphologie von in der Se-Kammer selenisierten Precursorschichten mittels REM

Die Morphologie der Schichten der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer wurde untersucht, indem REM-Bruchkanten-Aufnahmen der Precursorschicht aus Cu- und In-Partikeln, der Precursorschicht aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln und der gesputterten Precursorschicht sowie der

¹⁴Cu(In,Ga)S₂ A₁: 302 cm⁻¹ [169, 170]

¹⁵Selen A₁ [171, 172]

¹⁶Cu(In,Ga)Se₂ A₁ und B₂ / E₂ Moden: 178 cm⁻¹, 220 cm⁻¹, 250 cm⁻¹ [167, 168]

jeweiligen selenisierten Schichten aufgenommen wurden. Die REM-Bruchkanten-Aufnahmen der gesputterten Referenz-Schichten sind im Anhang zu finden.

Die **Morphologie-Entwicklung von Schichten aus Cu- und In- Partikeln während der Selenisierung in der Se-Kammer** ist in Abbildung 4.26a zu sehen. Die Precursorschicht hat eine Dicke von $0,8 \mu\text{m}$. Die Selenisierung bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$ scheint keinen Einfluss auf die Morphologie der Precursorschicht zu haben. Schon bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde durch XRD- und Raman-Messungen die Entstehung von CIGS nachgewiesen. Die Veränderung der Morphologie ist hier jedoch minimal, die CIS-Körner sind also klein und nicht kompakt. Ab $500 \text{ }^\circ\text{C}$ entstehen größere Körner, und eine mehrere Hundert nm dicke MoSe_2 -Schicht wird sichtbar. Diese wächst bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ auf über $1 \mu\text{m}$ an. Hier ist die Absorberschicht kompakt und polykristallin mit kleinen Körnern. Nach 1 min Selenisierungszeit ist eine $1 \mu\text{m}$ dicke CIGS-Schicht mit kleineren Körnern im unteren Bereich zu sehen. Nach 5 min Selenisierungszeit ist die CIGS-Schicht homogen. Allerdings ist unter diesen Bedingungen an manchen Stellen der gesamte Mo-Rückkontakt durchselenisiert und dadurch keine Weiterprozessierung zu Solarzellen mehr möglich. Bemerkenswert ist hier das Fehlen der Doppelschichtstrukturen, wie sie für Proben aus Cu- und In-Partikeln bei Selenisierungen im Transportgas beobachtet wurden.

Die **Morphologie-Entwicklung von Schichten aus $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ -Nanopartikeln während der Selenisierung in der Se-Kammer** ist in Abbildung 4.26b zu sehen. Die Precursorschicht hat eine Dicke von $0,4 \mu\text{m}$. In Übereinstimmung mit den XRD- und Raman-Daten ist bei den auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzten Proben keine Veränderungen in der Morphologie zu sehen. In der auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzte Probe wird einen Volumenanstieg der nanopartikulären Schicht beobachtet. Außerdem beginnt bei dieser Temperatur die Entstehung von Körnern auf der nanopartikulären Schicht, was sich im Laufe des Prozesses fortsetzt. Hier erscheint eine sichtbare MoSe_2 -Schicht bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Nach einer Selenisierungszeit von 1 min ist diese MoSe_2 -Schicht über $0,5 \mu\text{m}$ dick, und der nanopartikuläre untere Teil der Absorberschicht ist von einer geschlossenen Schicht aus CIGS-Körnern bedeckt. Nach 5 min Selenisierungszeit bedeckt eine ca. $0,2 \mu\text{m}$ dicke CIGS-Schicht eine nanopartikuläre untere Schicht, während die MoSe_2 -Schicht etwa $1 \mu\text{m}$ dick ist.

Charakterisierung von in der Se-Kammer selenisierten Solarzellen mittels Stromdichte-Spannungs-Kennlinien

Die selenisierten Schichten der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer wurden zu Solarzellen weiter prozessiert. Jede Probe enthält etwa 10 Solarzellen mit $0,25 \text{ cm}^2$. Die Zelle mit dem höchsten Wirkungsgrad auf dem Probenstreifen wurde ausgesucht.

Die **optoelektronischen Eigenschaften der Solarzellen, selenisiert in der Se-Kammer** wurden mithilfe der in Abbildung 6.3 gezeigten Stromdichte-Spannungs-Kennlinien charakterisiert. Die daraus abgeleiteten Kenngrößen der Solarzellen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Ergebnisse der optoelektronischen Charakterisierung der gesputterten Referenz-Schichten sind im Anhang zu finden.

Zusätzlich wurden die Hellkennlinien der Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken an die Diodengleichung einer realen Solarzelle gefittet. Die dabei erhaltenen Fitwerte Serienwiderstand

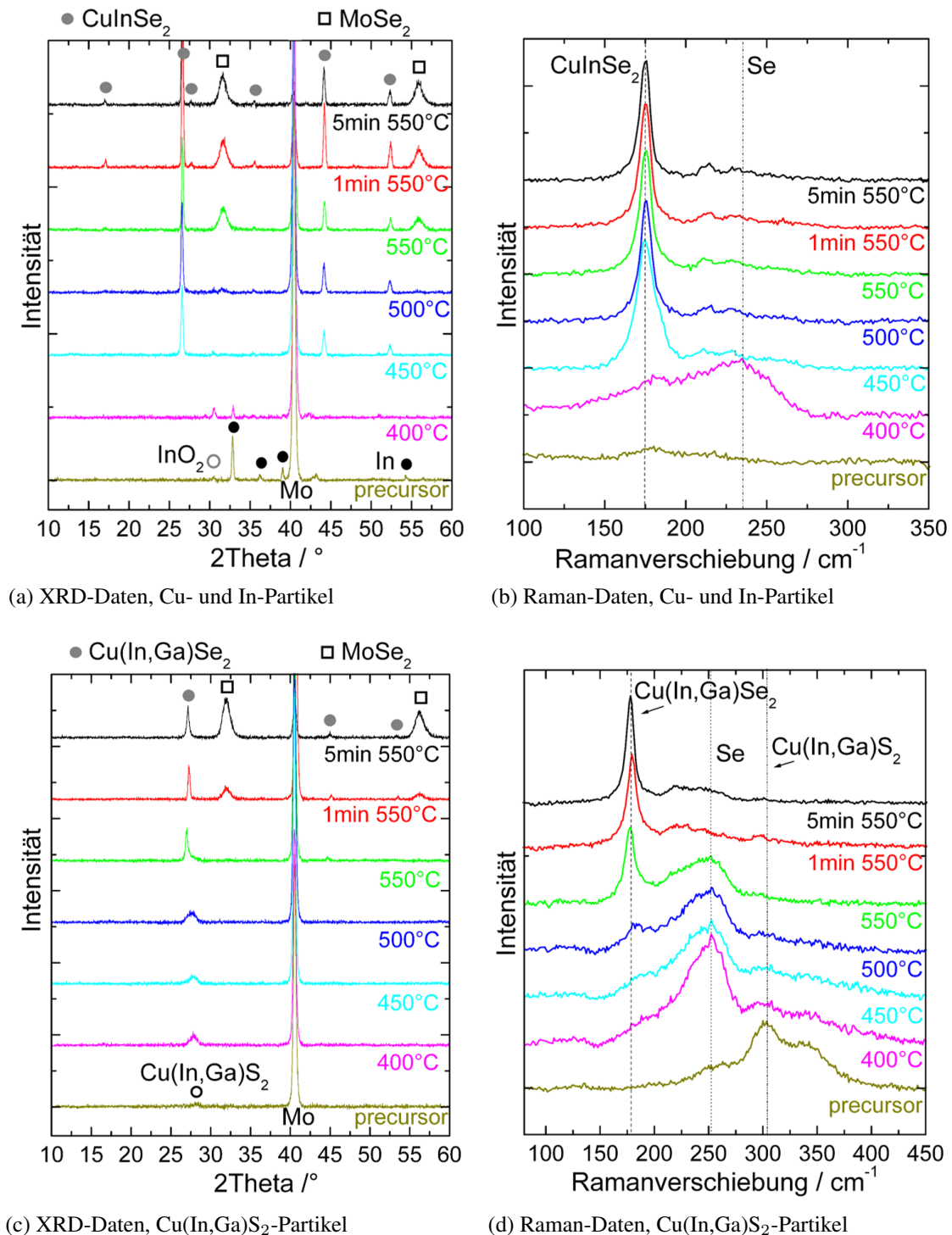


Abbildung 4.25: XRD- und Raman-Daten (Se-Kammer), verändert nach [104].

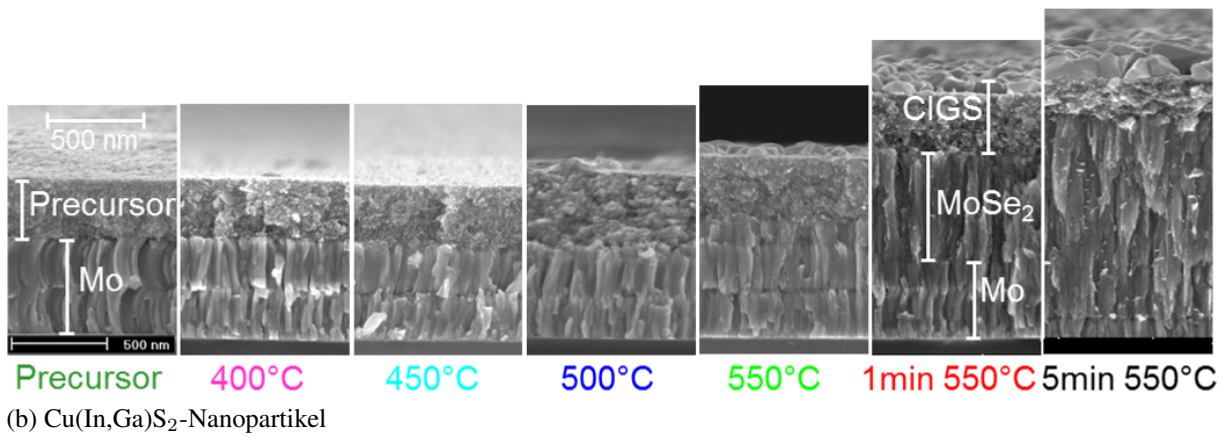
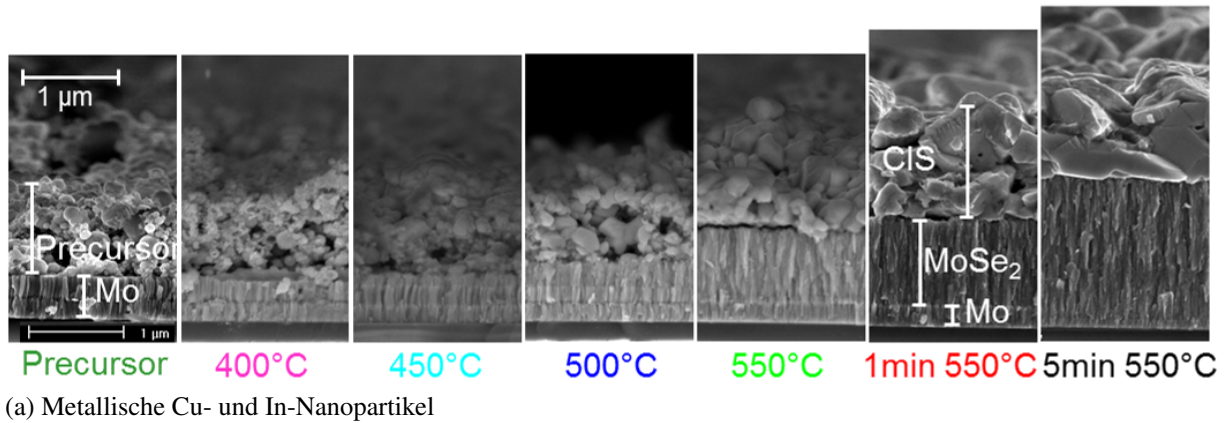


Abbildung 4.26: REM-Bruchkanten-Aufnahmen der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer.

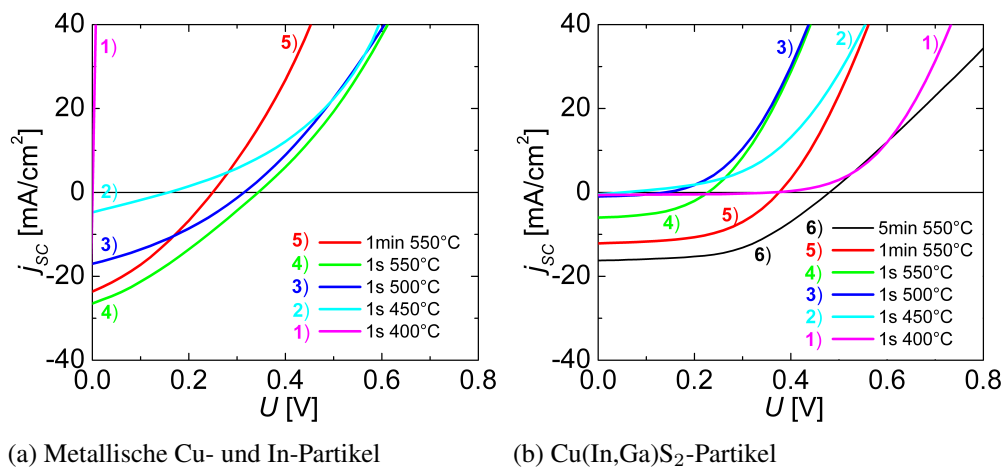


Abbildung 4.27: Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken der Proben der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer [104]

Tabelle 4.6: Kennlinien-Parameter und Hellkennlinien-Fitwerte für die Proben der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer. Gelistet wird die Zelle mit dem besten Wirkungsgrad aus jeweils 10 Zellen. K.S. steht für Kurzschluss, n.m. für nicht messbar und n.f. für nicht fitbar.

	$\eta / \%$	V_{oc} / mV	$FF / \%$	$j_{sc} / \text{mA/cm}^2$	$R_s / \Omega\text{cm}^2$	$R_p / \Omega\text{cm}^2$
CuIn-NP						
1s 400 °C	K.S.	-	-	-		
1s 450 °C	0,24	154	26	6,0	n.f.	-
1s 500 °C	1,75	314	33	17,0	3,16	63
1s 550 °C	2,75	344	30	26,5	n.f.	-
1min 550 °C	1,89	249	32	23,6	n.f.	-
5min 550 °C	n.m.					
CIGS-NP						
1s 400 °C	0,11	363	47	2,02	1747	
1s 450 °C	0,04	175	40	0,5	n.f.	-
1s 500 °C	0,07	148	41	1,	n.f.	-
1s 550 °C	0,63	225	45	6,2	2,03	107
1min 550 °C	2,35	376	51	12,1	1,84	398
5min 550 °C	3,94	480	51	16,2	n.f.	-

R_s und Parallelwiderstand R_p sind in ebenfalls in Tabelle 6.1 gezeigt.

Die **optoelektronischen Eigenschaften der Solarzellen aus Cu- und In-Partikeln, selenisiert in der Se-Kammer**, wurden mithilfe der in Abbildung 4.27a gezeigten Stromdichte-Spannungs-Kennlinien charakterisiert. Diejenigen Zellen, deren Prozess bei 400 °C unterbrochen wurde, sind kurzgeschlossen bzw. verhalten sich wie ein ohmscher Widerstand. Schon nach 450°C Selenisierungstemperatur entsprechen die Kennlinien einem diodisches Verhalten und zeigen eine photovoltaische Antwort. Die Kurzschlussstromdichte j_{sc} erhöht sich mit der Selenisierungstemperatur und hat ein Maximum von 26,5 mA/cm² bei dem Prozessabbruch bei 550°C. Hier zeigt sich auch mit $\eta = 2,8 \%$ der höchste Wirkungsgrad für Solarzellen aus Cu- und In-Partikeln dieser Serie. Nach 1 min bei 550°C hat die Solarzelle einen Shunt. Die Probe, die 5 min selenisiert wurde, konnte nicht zu Solarzellen verarbeitet werden, da die Adhäsion des Schichtstapels aufgrund der großen MoSe₂-Schicht nicht gegeben war. Gefittet werden konnte hier nur die Kennlinien der Solarzelle, deren Selenisierung bei 500 °C unterbrochen wurde. Sie zeigt einen Serienwiderstand von $R_s = 3,16 \Omega\text{cm}^2$ und einen Parallelwiderstand von $R_p = 63 \Omega\text{cm}^2$.

Die **optoelektronischen Eigenschaften der Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln, selenisiert in der Se-Kammer**, lassen sich aus den in Abbildung 4.27b gezeigten Stromdichte-Spannungs-Kennlinien ableiten. Bis zu einer Selenisierungstemperatur von 550°C zeigen sie ein Diodenverhalten mit geringem Photostrom. Dabei nimmt die Sättigungsspannung mit Prozess-temperatur ab. Ab einer Selenisierungstemperatur von 550°C wird eine höhere Kurz-

schlussstromdichte j_{sc} beobachtet. Mit der Selenisierungsdauer steigt j_{sc} bis zu $j_{sc} = 16,3$ mA/cm² bei 5 min Selenisierungsdauer an. Dies korreliert mit der zunehmenden Dicke der polykristallinen oberen Schicht (siehe REM-Abbildung 4.27b). 5 min selenisierte Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln haben den höchsten Wirkungsgrad der Serie von $\eta = 3,9$ %. Gleichzeitig haben sie mit der geringeren Steigung (für ansteigende Spannung) einen höheren Serienwiderstand, was seine Ursache in der dickeren MoSe₂-Schicht haben kann. Leider konnten hier nur die Kennlinien der Solarzellen, deren Selenisierungsprozesse bei 400 °C und bei 550 °C unterbrochen wurden, sowie die der 1 min selenisierten Schicht, gefittet werden. Hier zeigt sich ein relativ konstanter Serienwiderstand $R_s \approx 2 \Omega\text{cm}^2$. Der Parallelwiderstand R_p für die bis 400 °C selenisierte Probe ist mit $R_p = 1747 \Omega\text{cm}^2$ gegenüber den bis 500 °C selenisierten Proben relativ hoch. Hier scheinen keine Risse im Absorber oder störende Phasen Shuntpfade durch den Absorber zu ermöglichen.

4.3.4 Zusammenfassung des Verlaufs der Selenisierung in der Se-Kammer

Die Selenisierung in der Se-Kammer ist ein geschlossenes System mit einem geringen Gasaustausch. Im vergangenen Abschnitt wurde der Verlauf der Selenisierung hinsichtlich der Phasenzusammensetzung, der Morphologie und der optoelektronischer Eigenschaften der Schichten der Abbruchserie betrachtet.

Die Ergebnisse der **Strukturbestimmung**, wie sie via XRD/Raman ermittelt wurden, sind in einer schematischen Darstellung in Abbildung 4.28 abgebildet.

In den Precursorschichten wurden, wie erwartet, Cu, In und InO₂ (Typ CuIn-NP), Cu(In,Ga)S₂ (Typ CIGS-NP) sowie Cu₁₆(In,Ga)₉ und/oder Cu₉(In,Ga)₄ zusammen mit elementarem In (Typ Sputter) nachgewiesen.

Der erste Abbruch der Selenisierung erfolgte hier bei 400 °C. Für die Proben aus Cu- und In-Partikeln ist hier noch keine Veränderung der vorliegenden Phasen zu beobachten. Ab einem Prozessabbruch bei 450 °C liegen Cu und In nicht mehr in elementarer Form vor, und die Bildung des Chalkopyrits beginnt ohne den Nachweis von Metall-Se-Verbindungen. InO₂ wird bis zu einem Prozessabbruch bei 500 °C nachgewiesen. Bei dieser Temperatur beginnt hier auch die Bildung der typischen dicken MoSe₂-Schicht.

Für die Proben aus Cu- und In-Partikeln finden sich in den REM-Bruchkanten-Aufnahmen in Übereinstimmung mit den XRD- und Raman-Daten keine mehrschichtigen Strukturen. Dies steht im Gegensatz zur Selenisierung in Se-Dampf, bei der sich während des Prozesses bei den Proben aus Cu- und In-Partikeln erst mehrere Schichten von unterschiedlicher Zusammensetzung und dann ein morphologisch unterscheidbares zweischichtiges Muster herausbildet.

Bei den Proben aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln verändern sich die vorliegenden Phasen bis zu einem Prozessabbruch bei 500 °C nicht. Ab dieser Temperatur wird S im Chalkopyrit durch Se ersetzt und es kann neben Cu(In,Ga)S₂ auch Cu(In,Ga)Se₂ nachgewiesen werden. Dieser Austausch setzt sich fort, bis zum Prozessende der Selenisierung nur noch wenige at.-% S im Absorber vorhanden sind. Die MoSe₂-Bildung beginnt hier später als bei Proben Typ CuIn-NP.

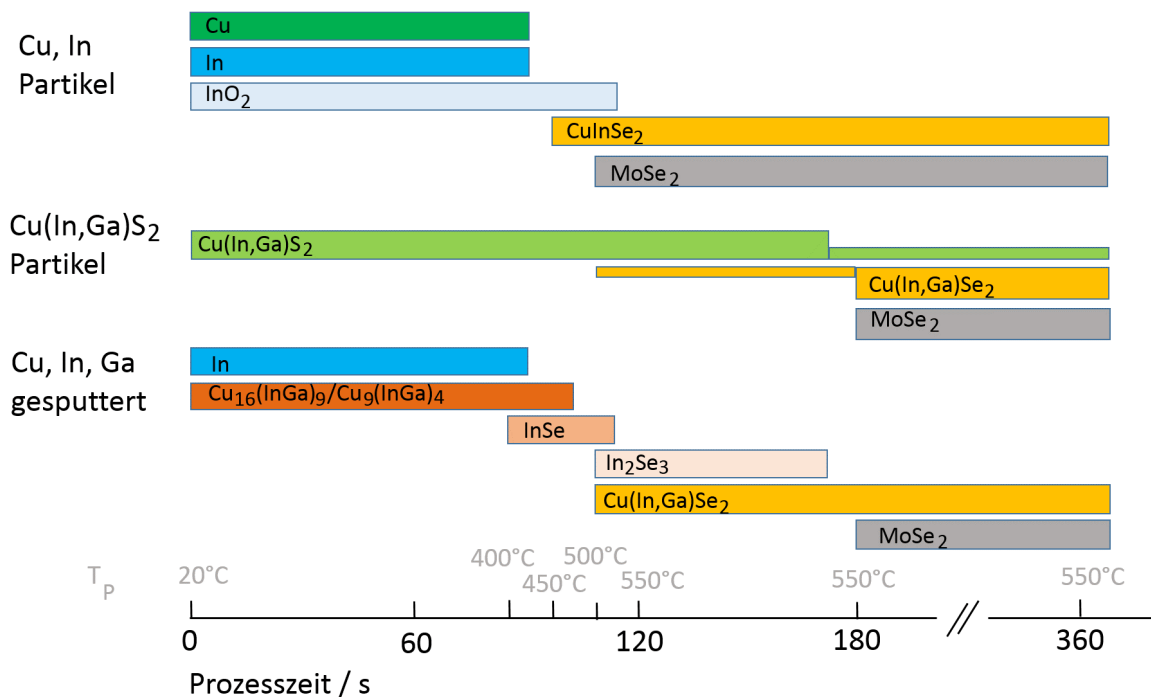


Abbildung 4.28: Schematische Darstellung der Phasenentwicklung während der Selenisierung in der Se-Kammer für Proben aus Cu- und In-Partikeln, Cu(In,Ga)S₂-Partikeln und gesputterten Precursorschichten aus Cu, In und Ga.

Für die Proben aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln zeigt sich in den REM-Bruchkanten-Aufnahmen das Aufwachsen polykristalliner Strukturen auf einer geschlossenen unteren Schicht.

Die gesputterten Proben zeigen während der Aufheizphase in Übereinstimmung mit den XRD- und Raman-Daten ein mehrphasiges System, welches während der Selenisierung in eine polykristalline CIGS-Struktur übergeht.

Bei den gesputterten Proben kann nach dem Prozessabbruch bei 400 °C neben der Ausgangsphase Cu₁₆(In,Ga)₉ und/oder Cu₉(In,Ga)₄ die weitere Verbindung InSe nachgewiesen werden. Bei 500°C tritt zusätzlich In₂Se₃ auf und die CIGS-Bildung beginnt. Nach 1 min bei 550 °C wird neben MoSe₂ nur noch Cu(In,Ga)Se₂ nachgewiesen.

Im vorherigen Abschnitt wurden die **optoelektronischen Eigenschaften** der Solarzellen, die aus der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer entstanden sind, untersucht. In Abbildung 4.29 sind die maximalen Wirkungsgrade für jedes Abbruchexperiment aufgetragen. Solarzellen aus Cu- und In-Partikeln zeigen ihren maximalen Wirkungsgrad $\eta = 2,8 \%$ schon nachdem der Prozess bei 550°C abgebrochen wurde. Hier führen Selenisierungszeiten über 1 min zu für die Zellen schädlichen MoSe₂-Schichten. Bei Proben aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln formt sich eine

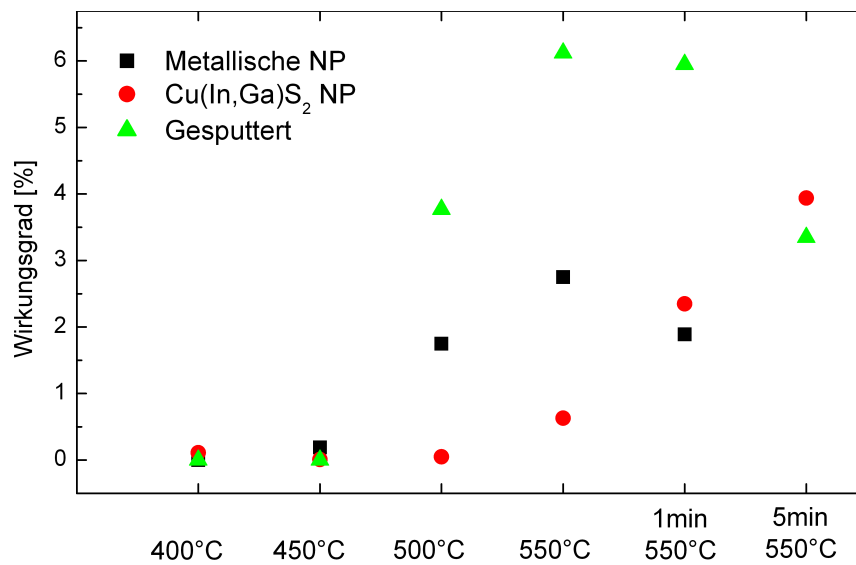


Abbildung 4.29: Maximale Wirkungsgrade für Proben aus Cu- und In-Partikeln, Cu(In,Ga)S₂-Partikeln und gesputterten Precursorschichten der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer.

polykristalline Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Phase erst, nachdem eine Temperatur von 550°C erreicht wurde. Hier zeigt sich der maximale Wirkungsgrad von $\eta = 3,9 \%$ für die maximale Selenisierungsdauer von 5 min bei 550°C. Solarzellen, die aus gesputterten Proben gefertigt wurden, erreichen einen maximalen Wirkungsgrad von $\eta = 6,1 \%$ und $\eta = 6,0 \%$ bei Prozessabbruch bei 550°C bzw. bei 1 min bei 550°C. (Die hier gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf die Verwendung von Standard-Mo am Rückkontakt.)

Fits der Hellkennlinien der gesputterten Proben konnten zeigen, dass mit der Bildung der für die Selenisierung in der Se-Kammer typischen dicken MoSe₂-Schicht der Serienwiderstand stark ansteigt. Die Selenisierung des Rückkontakts ist hier ein begrenzender Faktor bei der Selenisierung in der Se-Kammer.

4.4 Diskussion der Selenisierung von nanopartikulären Precursorschichten

Die Umsetzung der Precursorschichten zu polykristallinem CIGS während der Selenisierung ist neben der Precursorabscheidung ein zentraler Punkt bei der Herstellung von alternativen, nanopartikulären CIGS-Solarzellen.

In diesem Kapitel wurde in den Abschnitten 4.2 und 4.3 die Umsetzung von nanopartikulären Precursorschichten zu CIS bzw. CIGS unter zwei sich stark unterscheidenden Selenisierungsumgebungen betrachtet. Tabelle 4.7 zeigt eine **Gegenüberstellung der wichtigsten Merkmale** der Selenisierung im Transportgas und der Selenisierung in der Se-Kammer gegenübergestellt.

Tabelle 4.7: Gegenüberstellung der Merkmale der Selenisierung im Transportgas und der Selenisierung in der Se-Kammer

	Selenisierung im Transportgas	Selenisierung in der Se-Kammer
Zeit bis Erreichen der Zieltemperatur	10 min	1 min - 4 min
Prozesskammervolumen	12,6 l	Kammer: 406 ml Susz.: 40 ml / 79 ml
Prozessdruck bei RT	10 mbar	ATM
Se-Partialdruck	< 17 mbar	Kammer: 0,58 bar Susz.: 5,8 bar / 3,0 bar
Gasaustausch	offenes System	geschlossenen System

Ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal der verschiedenen Selenisierungsumgebungen ist der Se-Partialdruck. Han et al. [188] präsentierten eine quantitative Abschätzung des an den Proben anliegenden effektiven Se-Partialdrucks. Dabei konnten sie zeigen, dass diese schwer messbare Größe nicht nur über die Wahl der Selenmenge, sondern insbesondere über die indirekten Faktoren der Selenisierungsumgebung wie Prozessdruck und Kammervolumen beeinflussbar ist. In der hier vorliegenden Arbeit wird ebenfalls eine quantitative Abschätzung des Se-Partialdrucks für die Selenisierung im Transportgas einerseits und in der Se-Kammer andererseits getroffen. Die CIGS-Bildung und die der daran beteiligten Phasen wird des Weiteren von Merkmalen der Selenisierungsumgebung wie der Zeit bis zur Erreichung der Ziel-Prozesstemperatur, dem Prozessdruck und dem Gasaustausch während der Selenisierung beeinflusst.

Bei der Selenisierung im Transportgas ist die Zeit bis zum Erreichen der Ziel-Prozesstemperatur „lang“, das Prozesskammervolumen „groß“, der Prozessdruck „niedrig“ und der resultierende effektive Se-Partialdruck „niedrig“. Außerdem ist durch den ständigen Trägergasfluss der Gasaustausch während der Selenisierung „hoch“. Insgesamt können die Selenisierungsbedingungen der Selenisierung im Transportgas als „mild“ bezeichnet werden.

Bei der Selenisierung in der Se-Kammer ist die Zeit bis zum Erreichen der Ziel-Prozesstemperatur „kurz“, das Prozesskammervolumen „klein“, der Prozessdruck „hoch“ und der resultierende effektive Se-Partialdruck als „hoch“. Außerdem ist durch das abgeschlossene System der Gasaustausch während der Selenisierung „gering“. Insgesamt können die Selenisierungsbedingungen der Selenisierung in der Se-Kammer als „aggressiv“ bezeichnet werden.

Die **Phasenentwicklung während der Selenisierung** wurde für diese zwei Umgebungen und für die verschiedenen Materialsysteme identifiziert.

Das Hauptmerkmal der Selenisierung in Se-Dampf ist die Diffusion von In zur Probenoberfläche. Dort bilden sich In-Se-Verbindungen und daraufhin CIS bzw. CIGS, während eine Cu-reiche Region am Rückkontakt zurück bleibt. Im Laufe der Selenisierung wird das gesamte Schichtvolumen zu Chalkopyrit umgesetzt und die Cu- und In-Konzentration gleicht sich entlang des Probenquerschnitts einem konstanten Wert an. Dies konnte für Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln und für gesputterte Cu-In-Ga-Precursorschichten gleichermaßen festgestellt werden. Für die gesputterten Precursorschichten wird zusätzlich das Zurückbleiben einer Ga-reichen Region am Rückkontakt beobachtet.

Diese In-Diffusion an die Probenoberfläche mit dort beginnender CIS- bzw. CIGS-Bildung wurde in der Vergangenheit nach bestem Wissen lediglich von Mainz et al. [189] beobachtet. Sie sehen während der Selenisierung von Cu-In-Ga-Precursorschichten in Se-Dampf die Bildung von InSe an der Oberfläche, zusammen mit einer Ausdiffusion von In. Hier beginnt die CIS-Bildung ebenfalls an der Probenoberfläche auf der InSe-Schicht, während das Cu-Tiefenprofil vorübergehend einen Doppelgradienten aufweist.

Neuere Arbeiten von Ahn et al. [190, 113] hingegen betrachten die Diffusion der Metalle in nanopartikulären Absorbern. Sie finden eine Behinderung der Diffusion von Cu durch die C-Matrix und daraus folgend eine vom C-Gehalt der Precursorschicht abhängige *Cu-Verarmung* der resultierenden polykristallinen oberen CIS-Schicht, während Cu in der unteren Schicht verbleibt. Sie betrachten sogar diese Hemmung der Diffusion, und nicht die Doppelschichtbildung mit ihrer C-reichen unteren Schicht, als entscheidenden Faktor für die geringeren Effizienzen der alternativ hergestellten CIGS-Schichten, da sie die Zusammensetzung der Absorberschicht ungünstig beeinflussten.

In der vorliegenden Arbeit finden wir ebenfalls eine *Verzögerung der Cu-Diffusion* zur Oberfläche während der Selenisierung, aber diese Verzögerung findet auch bei gesputterten Precursorschichten ohne nennenswerte C-Verunreinigungen statt. Bei fortschreitender Selenisierung nimmt die atomare Verteilung der Elemente entlang des Probenquerschnitts für Cu und In hier einen konstanten Wert an. Des Weiteren kann die vermehrte Cu-Einlagerung am Rückkontakt nur zu Beginn der Selenisierung bestätigt werden. Für die Schicht aus Cu- und In-Partikeln bewirkt die Diffusion der Elemente in Richtung des Se-Angebots vermutlich, dass sich in der Nähe des Rückkontakts eine löchrige Struktur ausbildet. Dort verringert sich der C- und O-Gehalt im Laufe der Selenisierung und die Verunreinigungen lassen Hohlräume zurück. Beim Vergleich der Probe aus Cu- und In-Partikeln und der gesputterten Probe während der Selenisierung in Se-Dampf wird allerdings tatsächlich eine verzögerte Angleichung der atomaren Verteilung der

Probe aus Cu- und In- Partikeln gegenüber der gesputterten Probe beobachtet.

Allerdings kann hier nicht beurteilt werden, ob diese Verzögerung der Cu-Diffusion auf die Existenz einer C-Matrix, auf veränderte Diffusionseigenschaften aufgrund des zusätzlichen Galliums in der gesputterten Probe oder auf eine höhere Precursorschichtdicke der Cu- und In-Partikel-Schicht zurückzuführen ist. Des Weiteren könnte das Na-Doping in der Precursorschicht aus Cu- und In-Partikeln die Reaktionsgeschwindigkeit während der Selenisierungsvorgänge erhöhen [130]. Ein direkter Vergleich der gesputterten Precursorschicht mit der alternativ aufgebrauchten Schicht aus Cu- und In-Partikeln, um den Einfluss der C-Matrix auf die Diffusion der Elemente zu betrachten, ist hier somit nicht möglich.

Nach unseren Erkenntnissen ist die verzögerte Cu-Diffusion eher ein Merkmal einer bestimmten Selenisierungsumgebung und nicht primär der Existenz einer C-Matrix zuzuschreiben.

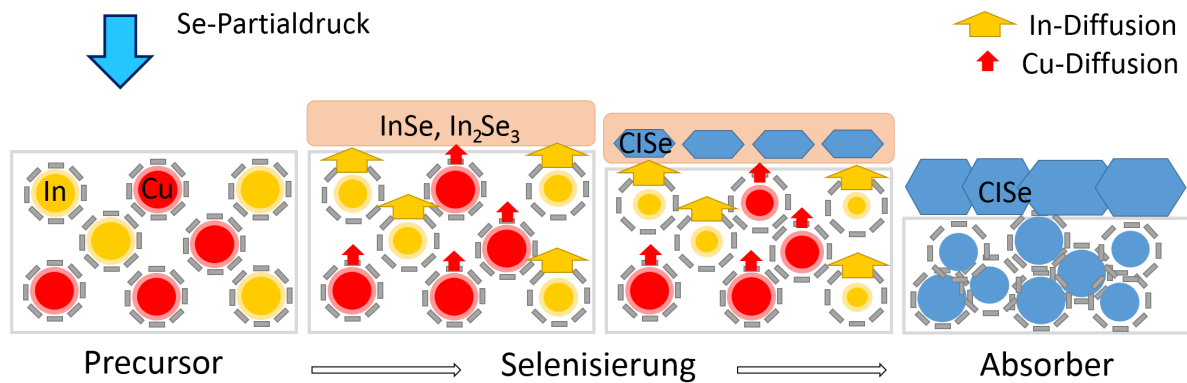
Das Hauptmerkmal der Selenisierung in der Se-Kammer ist die Bildung einer dicken MoSe_2 -Schicht am Rückkontakt. Dies wurde bereits von anderen Gruppen bei der Selenisierung in dem kleinen Volumen einer Graphitbox beobachtet [188]. Ein weiteres Merkmal der Selenisierung in der Se-Kammer ist die Umsetzung der nanopartikulären Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln und aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln zu Chalkopyrit, *ohne* dass im betrachteten Temperaturbereich die *Bildung von weiteren Phasen* zu beobachten ist. Die In-Diffusion zur Oberfläche und die daraus resultierenden mehrschichtigen Strukturen während des Selenisierungsprozesses wird für die Proben aus Cu- und In-Partikeln bei der Selenisierung in der Se-Kammer im betrachteten Temperaturbereich nicht beobachtet.

Während der Selenisierung in der Se-Kammer lassen sich unterschiedliche Wachstumsmechanismen für die verschiedenen Precursor-Typen feststellen, mit einem schnellen CIS-Wachstum für die reaktiven Cu- und In-Partikel, wobei polykristallines CIS schon bei 450°C gebildet wird. Für die Precursorschichten aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln findet man bei einer Selenisierungstemperatur von 550°C eine spätere Bildung von polykristallinem CIGS. Hier wird die Bildung einer Doppelschichtstruktur mit einer C-haltigen unteren Schicht beobachtet. Diese Bildung einer Doppelschichtstruktur bei der Selenisierung in der Se-Kammer für Chalkopyrit-NP, stabilisiert in Oleylamin, ist in Übereinstimmung mit früheren Publikationen anderer Gruppen [11, 12]. Für die Selenisierung der gesputterten Precursorschicht wird während des Aufheizens die Bildung von InSe und In_2Se_3 beobachtet. Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, bewirkt ein ausreichend hohes Se-Angebot während der Se-Austauschreaktion von In_4Se_3 zu InSe, wie es für RTP-Prozesse (mit kurzen Aufheizzeiten) gegeben ist, die frühe CIS-Formation über Gleichung (A) und (B) (Abschnitt 2.2.3) [130]. Dies ist in Übereinstimmung mit der schnellen Umsetzung der nanopartikulären Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln und aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln zu Chalkopyrit, ohne dass im betrachteten Temperaturbereich die Bildung von weiteren Phasen zu beobachten ist.

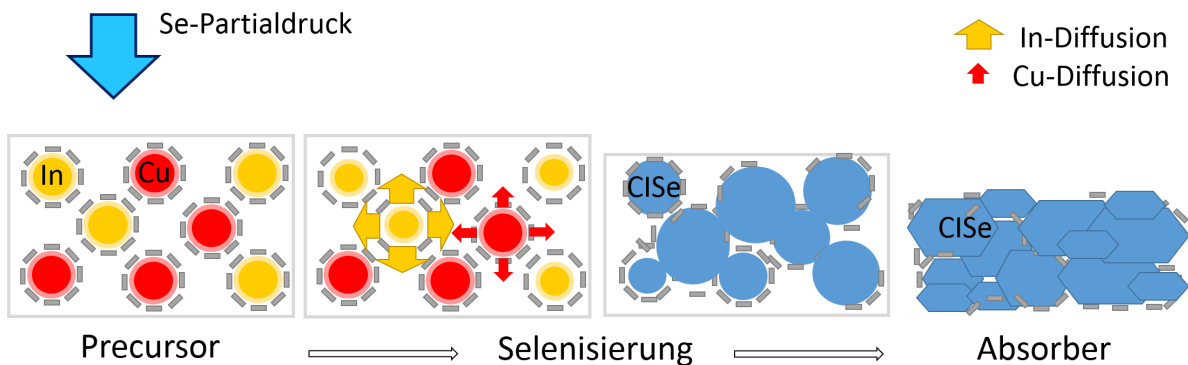
Ein **Vergleich der Vorgänge der beiden Selenisierungsumgebungen** für die Proben aus Cu- und In- Partikeln zeigt das Fehlen einer Doppelschichtstruktur für die in der Se-Kammer selenisierten Proben auf. In Abbildung 4.30 ist dies mit dem Vergleich des Se-Partialdrucks während der Selenisierung von Cu- und In-Partikeln schematisch dargestellt, sie zeigt eine schematische

4.4 Diskussion der Selenisierung von nanopartikulären Precursorschichten

Darstellung der Diffusion der Elemente für Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln unter den beiden Selenisierungsbedingungen. Dabei zeigt Abbildung 4.30a die „milde“ Selenisierung im Transportgas mit der Diffusion der Elemente zur Oberfläche. Hier ist die Cu-Diffusion verzögert und es bilden sich In-Se-Verbindungen im Bereich des erhöhten Se-Angebots an der Probenoberfläche. Die CIS-Bildung beginnt an der Probenoberfläche in polykristallinen Strukturen. Abbildung 4.30b zeigt schematisch die „aggressive“ Selenisierung in der Se-Kammer. Hier ist keine selektive Diffusion der Elemente in Richtung der Probenoberfläche zu beobachten. Die CIS-Bildung beginnt im gesamten Probenvolumen ohne den Nachweis weiterer Phasen.



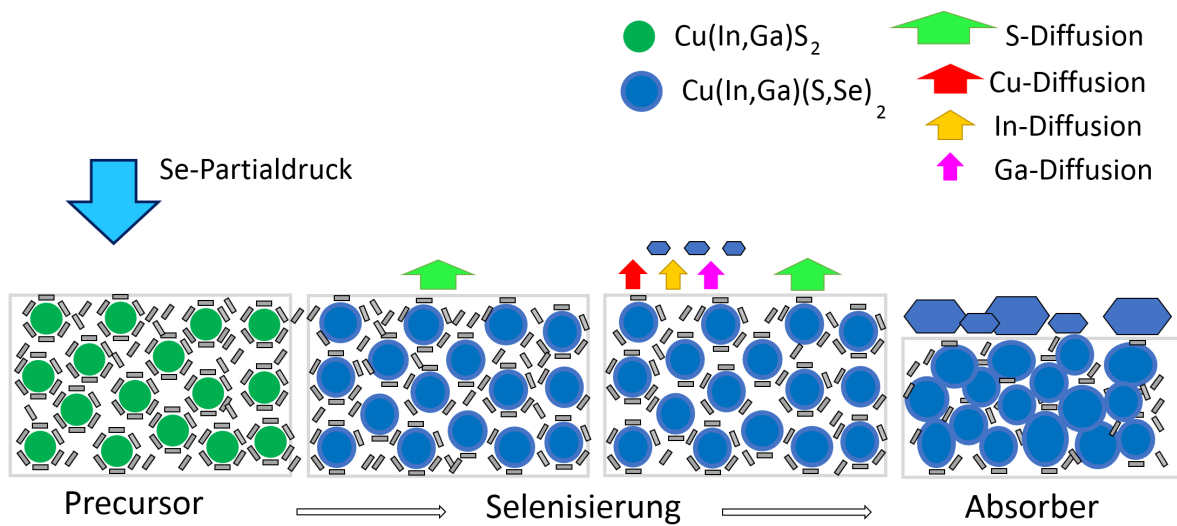
(a) Selenisierung im Transportgas



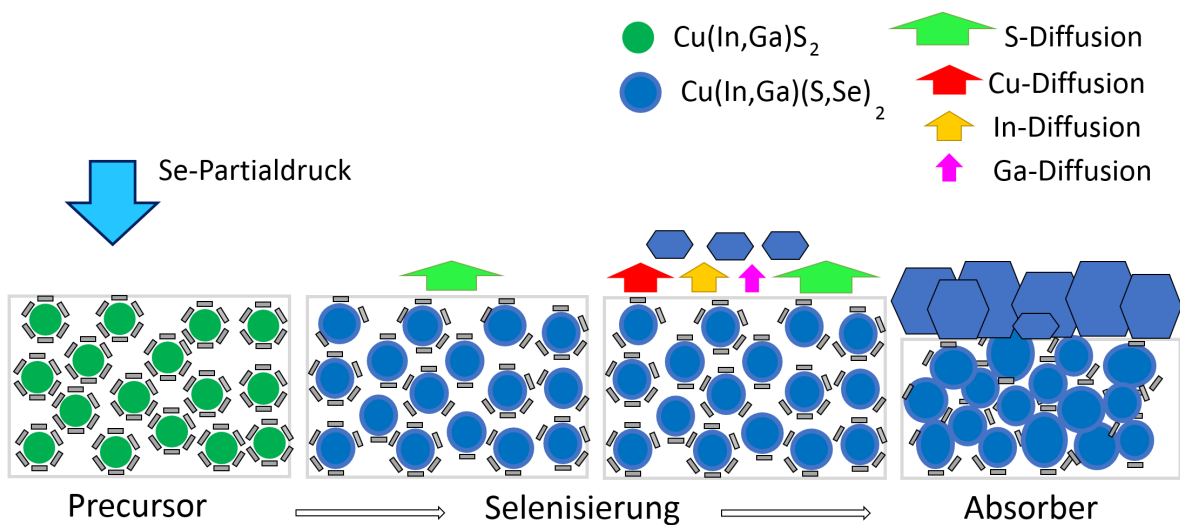
(b) Selenisierung in der Se-Kammer

Abbildung 4.30: Schematische Darstellung der Diffusion der Elemente für Precursoren aus Cu- und In-Partikeln während (a) der „milden“ Selenisierung im Transportgas und (b) der „aggressiven“ Selenisierung in der Se-Kammer.

Ein anderer Mechanismus zeigt sich für die Proben aus $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikeln. Da im Transportgas keine Schichten aus $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikeln selenisiert wurden, ist für diesen Partikeltyp leider kein Vergleich der Selenisierungsbedingungen möglich. In Kapitel 5 werden in Abschnitt 5.3 Proben aus $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikeln mit unterschiedlichem C-Gehalt in der Se-Kammer se-



(a) mit erhöhtem C-Gehalt



(b) mit reduziertem C-Gehalt

Abbildung 4.31: Schematische Darstellung der Diffusion der Elemente für Precursoren aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln (a) mit erhöhtem C-Gehalt und (b) mit reduziertem C-Gehalt während der Selenisierung in der Se-Kammer.

lenisiert, worauf an dieser Stelle verwiesen sei. Dieser Vergleich des C-Gehalts bei gleichem Se-Partialdruck ist in Abbildung 4.31 schematisch dargestellt. Für diesen Probenotyp ist die Bildung der polykristallinen CIGS-Schicht abhängig von der Menge der Stabilisatormoleküle in der Precursorschicht. Für Precursorschichten, deren C-Gehalt reduziert wurde, ist das Aufwachsen von größeren Körnern zu beobachten als bei Precursorschichten mit ursprünglichem, hohem C-Gehalt. Hier behindert die C-Matrix also die Diffusion der Elemente zur Oberfläche. Ein Indiz für eine Behinderung der Diffusion einzelner Elemente durch die C-Matrix ist im SNMS-Profil in Kapitel 5 in Abschnitt 5.3 zu finden, worauf auch hier verwiesen sei. Dabei gleicht sich das Element-Verhältnis CGI entlang des Tiefenprofils nicht einem konstanten Wert an, sondern resultiert, unter anderem, in einem erhöhten Ga-Gehalt in der unteren C-haltigen Schicht. Eine signifikante Erhöhung von Cu in der unteren Schicht ist hier allerdings nicht zu beobachten. Für Proben aus $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikeln können hier also die Ergebnisse von Ahn et al. [113] bestätigt werden, die eine Behinderung der Diffusion einzelner Elemente durch die C-Matrix beschreiben. Im vorliegenden Fall von Precursorschichten, die mit Oleylamin stabilisierten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikeln hergestellt wurden, kann jedoch keine selektive Behinderung der Diffusion von Cu festgestellt werden.

In diesem Kapitel wurden die Vorgänge der CIGS-Bildung während der Selenisierung von nanopartikulären Precursoren betrachtet. Zusammenfassend werden dabei verschiedene beeinflussende Faktoren identifiziert:

Selenisierungsumgebung

Während Selenisierung im Transportgas und der Selenisierung in der Se-Kammer kommt es unabhängig vom Precursor-Typ zu unterschiedlichen Diffusionsmechanismen. So ist die verzögerte Cu-Diffusion zur Probenoberfläche hier eine Eigenschaft der Selenisierung im Transportgas.

C-Matrix

Das verwendete Stabilisator-Molekül und damit die Konfiguration des Kohlenstoffs in der C-Matrix behindert die Diffusion der Elemente in verschiedener Weise, von keiner Behinderung für die mit Natriumcitrat stabilisierten Cu- und In-Partikel, selenisiert in der Se-Kammer, über eine selektive Behinderung der Diffusion von Ga für in Oleylamin stabilisierte $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikel bis hin zu selektiver Behinderung der Diffusion für Cu, wie von [113] gezeigt.

Konfiguration der Elemente in den Nanopartikeln

Die Nanopartikel liegen in verschiedenen Konfigurationen der Elemente vor. So beinhalten Cu- und In-Partikel kein Ga, von dem bekannt ist, dass es zu einer anderen Reaktionskinetik und zu kleineren Korngrößen führt [130]. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikel hingegen durchlaufen mit dem zusätzlichen Schwefel einen quaternären Phasenübergang. Cu- und In-Partikel zeigen sich reaktiv mit einer CIS-Bildung bei niedrigeren Temperaturen als die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Partikel mit stabiler Chalkopyrit-Struktur.

Kapitel 5

Einfluss von Herstellungsparametern auf Solarzellen aus nanopartikulären CIGS-Absorber-Schichten

Mit dem Ziel der Verbesserung des Wirkungsgrades von Solarzellen mit alternativ abgeschiedenen, auf nanopartikulären Vorstufen basierender CIGS-Schichten wird in den folgenden Abschnitten auf die Selenisierung der unterschiedlichen Precursorschicht-Typen unter verschiedenen Selenisierungsbedingungen eingegangen (5.1 - 5.4). Im letzten Abschnitt schließt die Diskussion der Solarzellenparameter und der vorherrschenden Verluste das Kapitel ab (5.5).

In Abschnitt 5.1.2 wird ein Teil der Ergebnisse der Masterarbeit von Ruben Hünig [191] gezeigt, die in Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit entstanden ist. Des Weiteren wird in Abschnitt 5.3.2 ein Teil der Ergebnisse der Bachelorarbeit von Johannes Richter [192] verwendet, welche in Rahmen dieser Arbeit betreut wurde.

5.1 Solarzellen aus CuInSe_2 -Partikeln - Photovoltaik aus der Spraydose?

Die optischen und elektrischen Eigenschaften der Absorberschichten aus $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ hängen stark von ihrer atomaren Zusammensetzung ab. Ein möglicher Lösungsweg, die Zusammensetzung der Absorberfilme zu kontrollieren, ist die Verwendung von ternären Chalkopyrit-Nanopartikeln mit einer festen Stöchiometrie und damit einem festen atomaren Verhältnis der beteiligten Elemente. Eine weitere herausragende Eigenschaft dieses Partikeltyps ist das Vorliegen der für den Absorber erwünschten Kristallstruktur schon auf der nanopartikulären Ebene. Deshalb ist es hier grundsätzlich möglich, aus Schichten dieses Partikeltyps Solarzellen herzustellen, ohne dass eine Selenisierung der Schichten zwingend notwendig ist. Solarzellen dieses Typs werden teilweise auch kurz als Typ „CIGS-NP“ bezeichnet.

5.1.1 Unbehandelte CuInSe₂-Partikel-Schichten

Die hier verwendeten CuInSe₂-Nanopartikel liegen bereits in der für Dünnschichtsolarzellen erwünschten Chalkopyrit-Struktur vor. Die abgeschiedenen CuInSe₂-Partikel-Schichten diesen Typs können direkt zu Solarzellen zu verarbeitet werden. Dies eröffnet vielfältige neue Möglichkeiten für alternative Solarzellenstrukturen, da hier auf einen Sinterschritt in reaktiver Atmosphäre, die Selenisierung, und damit die Erhitzung der Proben verzichtet werden kann. Durch die Trennung von CIGS-Herstellung und -Beschichtung kann bei der Beschichtung auf Niedertemperatur-Verfahren oder sogar Raumtemperatur-Prozesse zurückgegriffen werden. Diese relativ „milden“ Prozessbedingungen könnten so die Herstellung von Superstrate-Designs, transparente Rückkontakte aus Indiumzinnoxid (ITO) oder Plastiksubstrate [95] ermöglichen. Des weiteren könnten mit diesem „Grafiti-PV“- Verfahren Absorberschichten direkt abgeschieden und so leicht im Druck- oder Sprühverfahren hergestellt werden („Photovoltaik aus der Spraydose“).

Die Schichten aus CuInSe₂-Partikeln wurden wie in Kapitel 4 in Abschnitt 4.1.2 beschrieben hergestellt und daraufhin direkt mit einem Puffer beschichtet. Hier hat sich gezeigt, dass mit nasschemisch abgeschiedenem CdS als Pufferschicht die empfindliche nanopartikuläre Schicht leicht zerstört werden kann. Dabei bilden sich Löcher in der Absorberschicht und die Solarzellen sind kurzgeschlossen. Hier konnte im Rahmen dieser Arbeit die Abscheidung des Schichtstapels optimiert werden: Die Absorber-Schichten aus CuInSe₂-Partikeln wurden mit InS als Puffer beschichtet, welcher im ALD-Verfahren hergestellt wurde. Dies führte im Vergleich zum nasschemisch abgeschiedenem CdS zu weniger Beschädigungen der nanopartikulären CuInSe₂-Schicht.

In Abbildung 5.1 ist die Abhängigkeit der Solarzellen-Kennwerte von der Schichtdicke der CuInSe₂-Partikel-Schicht aufgetragen. (Dabei wurden jeweils die Werte der besten Zelle von ca. 4 Zellen pro Probe gewählt.) Bis zu einer Schichtdicke von 200 nm steigen Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte und damit der Wirkungsgrad der vermessenen Zellen an. Eine Schichtdicke von mindestens 200 nm ist hier also erstrebenswert. Bei Schichtdicken über 200 nm wird keine Erhöhung der Kennwerte beobachtet. Solarzellen mit einer Absorberdicke von über 250 nm zeigen Kurzschlüsse und konnten leider nicht vermessen werden.

Eine REM-Bruchkanten-Aufnahme eines Solarzellen-Schichtstapels mit Mo-Rückkontakt, nicht selenisierter CuInSe₂-Partikel-Schicht, InS-Pufferschicht und ZnO-Fensterschicht ist in Abbildung 5.2a zu sehen. In der ca. 180 nm dicken Absorberschicht sind die nanopartikulären Strukturen deutlich zu erkennen. Auf diese Weise konnten Solarzellen mit $\eta = 1,1 \%$; $V_{oc} = 319 \text{ mV}$, $FF = 45,1 \%$ und $j_{sc} = 7,7 \text{ mA/cm}^2$ hergestellt werden. Dabei wurde die Effizienz von $0,8 \%$ durch Heizen der Solarzelle bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $\eta = 1,1 \%$ erhöht.

Insgesamt sind jedoch die in dieser Arbeit gezeigten Effizienzen der Solarzellen mit einer Absorberschicht aus nicht selenisierten CuInSe₂-Partikeln mit $\eta = 1,1 \%$ sehr gering. Eine Erhöhung der Absorberdicke führt hier ab $d = 200 \text{ nm}$ nicht mehr zu einer Verbesserung der Solarzellenperformance. Ab einer Schichtdicke von $d = 250 \text{ nm}$ sind die Solarzellen aufgrund von Rissen in der Schicht kurzgeschlossen. Auch Korgel et al. konnten mit einem vergleichbaren Solarzellenaufbau lediglich eine Effizienz von $\eta = 1,9 \%$ nachweisen [95]. Auch sie fanden für Schichtdicken

5.2 Solarzellen aus CuInSe₂-Partikeln - Photovoltaik aus der Spraydose?

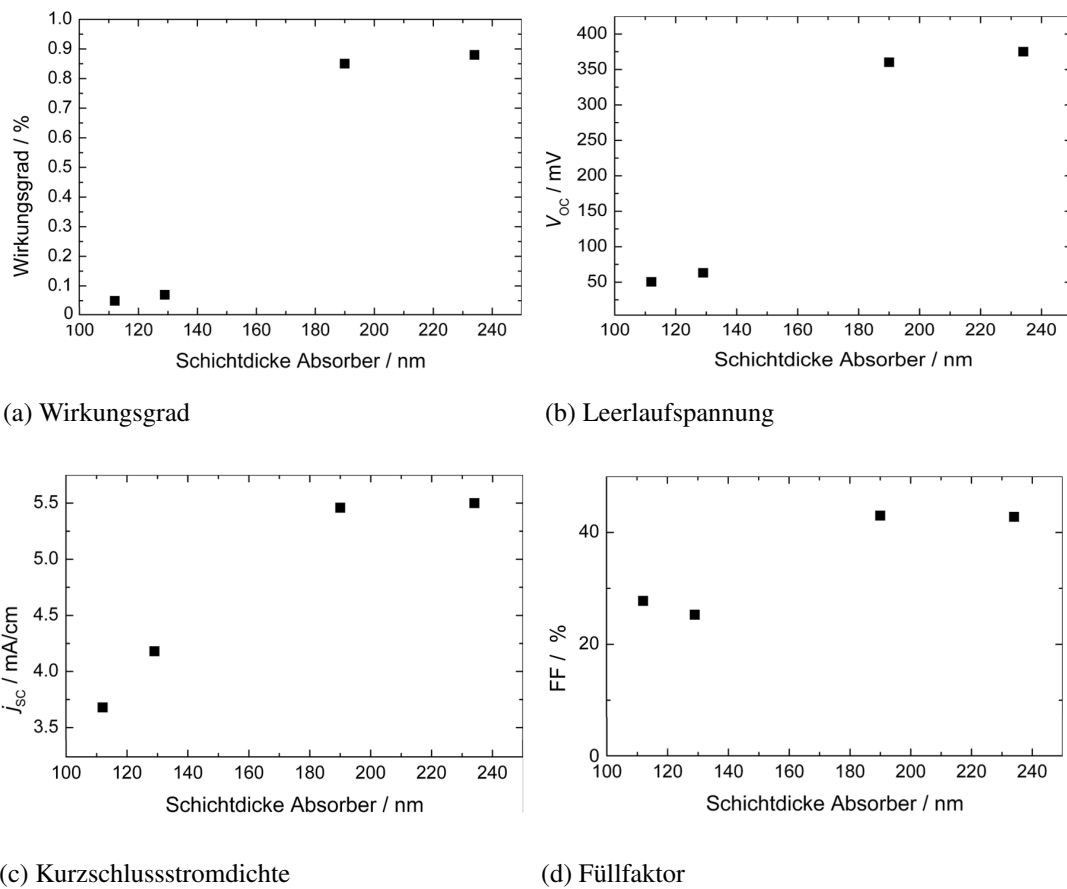


Abbildung 5.1: Abhängigkeit der Kennwerte von der Schichtdicke bei Solarzellen aus unbehandelten CuInSe₂-Partikel-Schichten. Dabei wurden jeweils die Werte der besten Zelle von ca. 4 Zellen pro Probe aufgetragen.

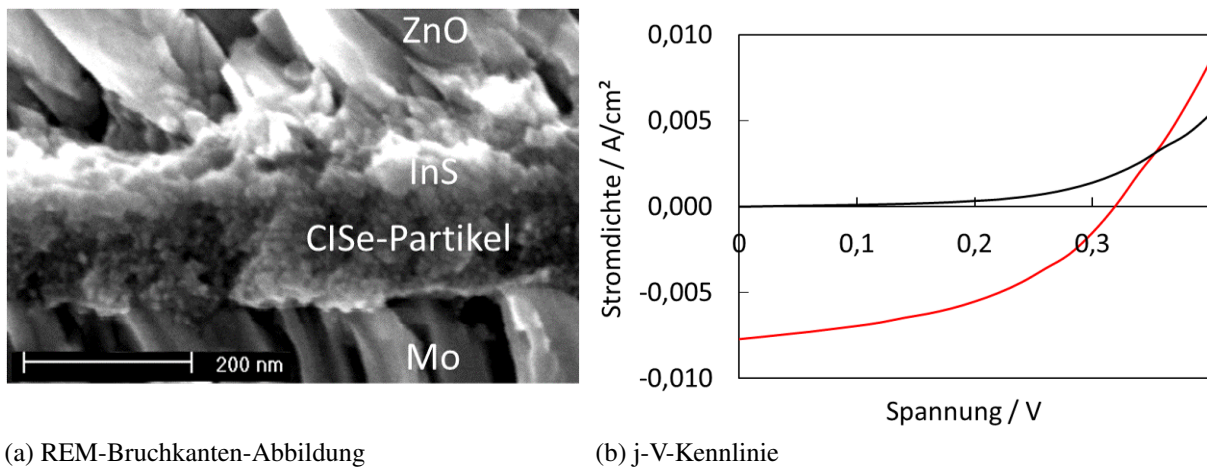


Abbildung 5.2: (a) REM-Abbildung einer Schicht aus CuInSe_2 -Partikeln, die zu einer Solarzelle komplettiert wurde. Die Absorberschicht wurde nicht selektiert. (b) Stromdichte-Spannungs-Charakteristik für die abgebildete Zelle mit $\eta = 1,1 \%$; $V_{oc} = 319 \text{ mV}$, $FF = 45,1 \%$, $j_{sc} = 7,7 \text{ mA/cm}^2$, $A = 0.25 \text{ cm}^2$.

mit $d > 200 \text{ nm}$ keine Verbesserung des Wirkungsgrades. Sie begründeten diese Beobachtung mit der geringen Ladungsträgermobilität der nanopartikulären Schichten. Die Absorberschicht der Solarzellen aus CuInSe_2 -Partikeln ist mit ihrer Dicke von ca. 200 nm im Vergleich zu idealen Absorberdicken von herkömmlichen CIGS-Solarzellen demnach extrem dünn.

5.1.2 Unbehandelte CuInSe_2 -Partikel-Schichten mit Rückkontakt-Strukturierung

Ein Ansatz zur Verbesserung der Solarzellenperformance bei Solarzellen aus unbehandelten CuInSe_2 -Partikel-Schichten ist die Modifikation des Rückkontakts mit dem Ziel, das Lichtmanagement bei den meist dünnen Absorberschichten zu verbessern. Korgel et al. ersetzten den Mo-Rückkontakt mit einem Au-Rückkontakt und konnten so den gezeigten Wirkungsgrad bis auf $3,1 \%$ erhöhen [56]. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Ansatz zur Modifikation des Rückkontakts verfolgt. Dabei ist es das Ziel, mit optischen Effekten die Effizienz der Solarzellen aus CuInSe_2 -Partikeln zu steigern.

In Zusammenarbeit mit Ruben Hünig wurde eine Strukturierung des Rückkontakts von Solarzellen aus unbehandelten CuInSe_2 -Partikeln entwickelt [191]. Diese Strukturen sollen mit einem verbesserten Lichtmanagement und dadurch verbesserte Lichteinkopplung im roten und infraroten Bereich die externe Quanteneffizienz erhöhen.

Der Einfluss des Materials und unterschiedlicher Strukturierungen des Rückseitenkontakts auf die Absorption wurde von Ruben Hünig mit einer FDTD-basierten Simulation (Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich) untersucht. Mit dieser Methode lassen sich zeitabhängige

Differentialgleichungen numerisch lösen. In Abbildung 5.3a ist ein Schema des Strahlengangs von Licht, das an der Rückseite einer Solarzelle gebeugt wird, zu sehen. Abbildung 5.3b zeigt als ein Ergebnis der FDTD-Simulationen die Absorption eines lateral begrenzten Wellenpakets in Zellen mit einem rauen, mit einem glatten und mit Gitter strukturierten Rückseitenkontakt aus Gold. Aus dieser Veranschaulichung der Absorption kann geschlossen werden, dass eine Gitterstruktur auf dem Rückseitenkontakt die Absorption steigern kann. Der raue Rückseitenkontakt führt auch zu einer erhöhten Absorption, allerdings weniger stark ausgeprägt.

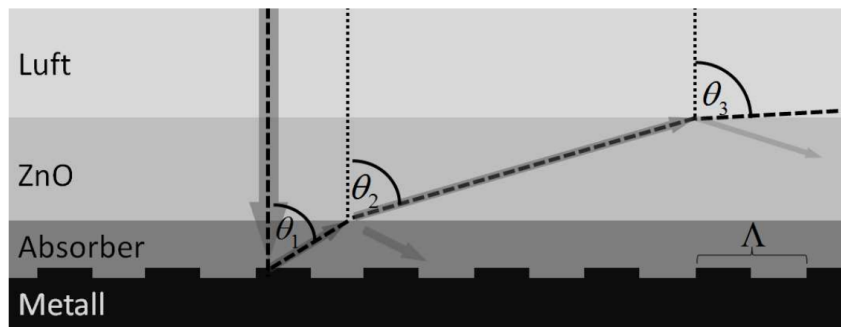
Da die Absorption der Solarzelle vor allem im roten und infraroten Bereich erhöht werden soll, ist es sinnvoll eine Gitterperiode von $\Lambda = 400$ nm zu wählen. Hier sei auf die Ergebnisse von Ruben Hünig verwiesen [191]).

Die Strukturierung des Mo-Rückkontakts wurde von Ruben Hünig im Rahmen seiner Masterarbeit ebenfalls durchgeführt. Dabei werden mittels Laserinterferenzlithografie Beugungsgitter hergestellt, die durch nasschemisches Ätzen und dem Aufdampfen von Metallen auf den Rückseitenkontakt übertragen werden. Abbildung 5.4 zeigt eine REM-Aufnahme der Rückkontaktstruktur mit einer Gitterperiode von 400 nm, zusammen mit einer 250 nm dicken Absorberschicht (hier aus koverdampftem CIGS) und der ZnO-Fensterschicht neben einer schematischen Abbildung der Rückkontaktstrukturierung einer Solarzelle. Die Gitterstruktur im Mo-Rückkontakt mit einer Gitterperiode von 400 nm ist in der REM-Aufnahme deutlich zu sehen.

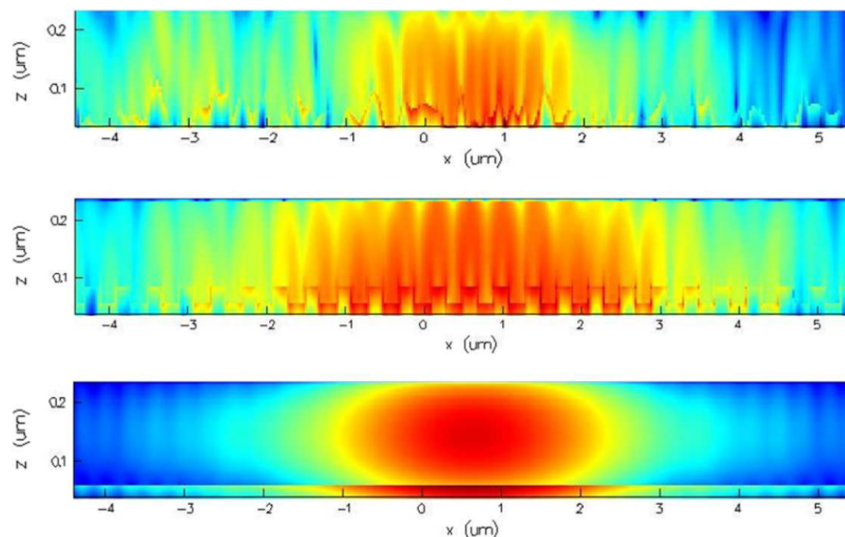
Die Mo-beschichteten Substrate wurden am ZSW hergestellt und in Karlsruhe am KIT strukturiert. Daraufhin wurden sie am ZSW mit CuInSe₂-Partikeln beschichtet, zu Solarzellen prozessiert und die Kenngrößen vermessen. Als Referenz wurden unstrukturierte Proben beschichtet und ebenfalls zu Solarzellen prozessiert. Es ist zu erwähnen, das zum Zeitpunkt der Beschichtung die CuInSe₂-Partikel-Suspension nicht mehr die anfängliche Qualität und dadurch viele Agglomerate enthielt.

In Abbildung 5.5 ist die externe Quanteneffizienz mehrerer Solarzellen aus CuInSe₂-Partikeln mit strukturiertem und unstrukturiertem Mo-Rückkontakt aufgetragen. Die Gitterperiode beträgt 400 nm, die CIS-Schicht ist jeweils etwa 160 nm dick. Es sind die Kurven der jeweils zwei besten Zellen einer Probe dargestellt. Bis zu einer Wellenlänge von 650 nm ist die spektrale Empfindlichkeit der unstrukturierten Zellen höher, für größere Wellenlängen zeigen die strukturierten Zellen eine deutlich höhere Empfindlichkeit. In diesem Wellenlängenbereich konnte demnach die externe Quanteneffizienz durch die Strukturierung erhöht werden. Tabelle 5.1 zeigt die Kenngrößen von Solarzellen aus CIS-Partikeln auf unstrukturiertem und strukturiertem Mo mit den jeweiligen Maximalwerten, Mittelwerten und der Standardabweichung. Es wurden jeweils über 100 Zellen auf jeweils insgesamt drei Proben ausgewertet. Die strukturierten Zellen zeigen eine durchschnittliche Effizienz von 0,34 % auf, die unstrukturierten erreichen 0,29 %. Dies entspricht einer relativen Erhöhung der durchschnittlichen Effizienz um 17 %.

Es konnte also gezeigt werden, dass durch in Molybdän geätzte Gitter die externe Quanteneffizienz im gewünschten Wellenlängenbereich erhöht wird. Die Effizienz der Solarzellen aus CIS-Partikeln auf strukturiertem Mo-Rückkontakt konnte dadurch gegenüber Solarzellen aus CIS-Partikeln auf unstrukturiertem Mo-Rückkontakt um relative 17 % gesteigert werden.



(a) Schema des Strahlengangs von Licht, gebeugt an der Solarzellen-Rückseite



(b) Absorption eines zentral eingetroffenen Wellenpakets

Abbildung 5.3: a) Schema des Strahlengangs von Licht, das an der Rückseite einer Solarzelle gebeugt wird. Eingetragen sind die Brechungsindizes des Absorbers θ_1 , der Fensterschicht θ_2 und von Luft θ_3 , sowie die Periodenlänge des Gitters Λ . [191] b) Ergebnisse der FDTD-Simulation: Absorption eines zentral eingetroffenen Wellenpakets im CIGS-Absorber für glatten, aufgerauten und gitterstrukturierten Rückseitenkontakt. Rot steht für hohe Absorption, blau für geringe. Am unteren Rand der Grafiken ist noch ein schmaler Abschnitt des Goldkontakts sichtbar. [191]

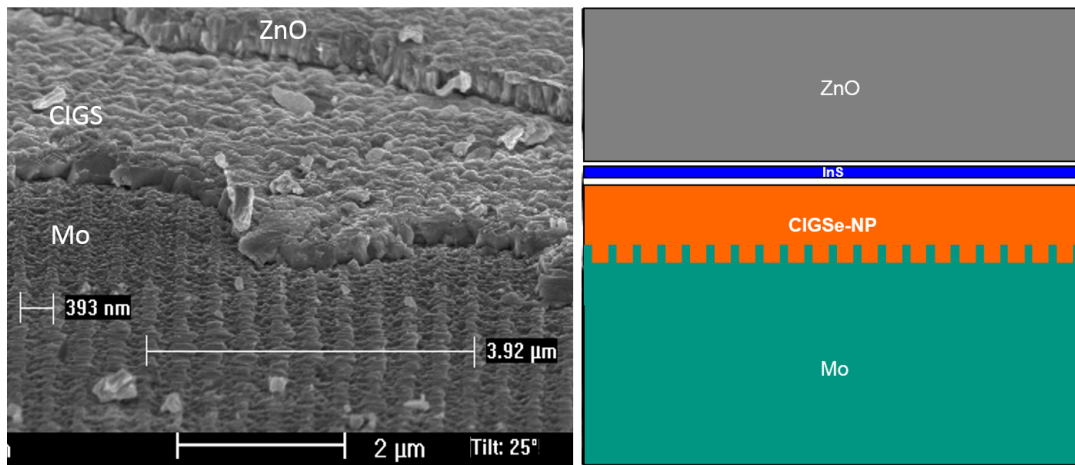


Abbildung 5.4: REM-Aufnahme der Bruchkante einer Zelle mit strukturiertem Rückseitenkontakt, CIGS-Schicht (hier 250 nm dickes Standard-CIGS) und Fensterschicht neben einer schematischen Abbildung der Rückkontaktstrukturierung einer Solarzelle (Schema verändert nach [191]).

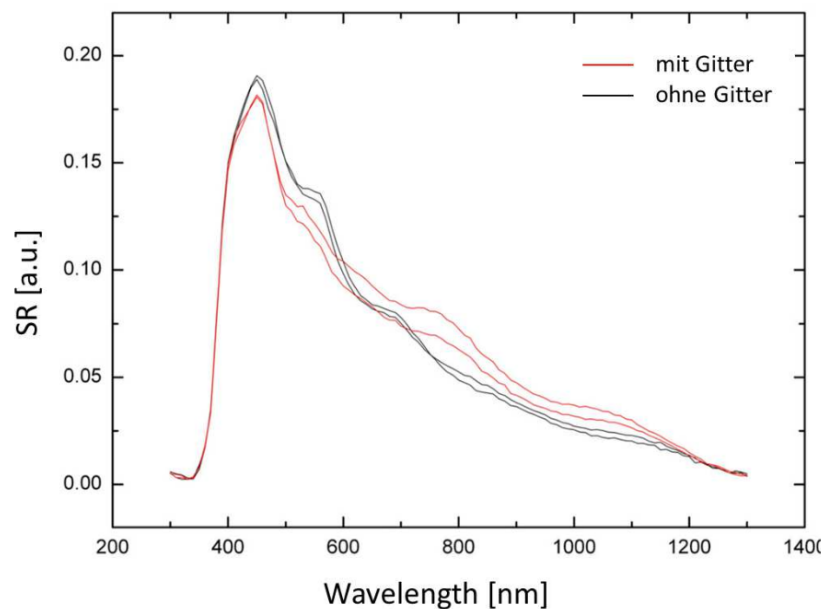


Abbildung 5.5: Spektrale Empfindlichkeit(EQE) mehrerer Solarzellen aus CuInSe_2 -Partikeln mit strukturiertem und unstrukturiertem Mo-Rückkontakt. Die Gitterperiode beträgt 400 nm, die CIS-Schicht ist etwa 160 nm dick.

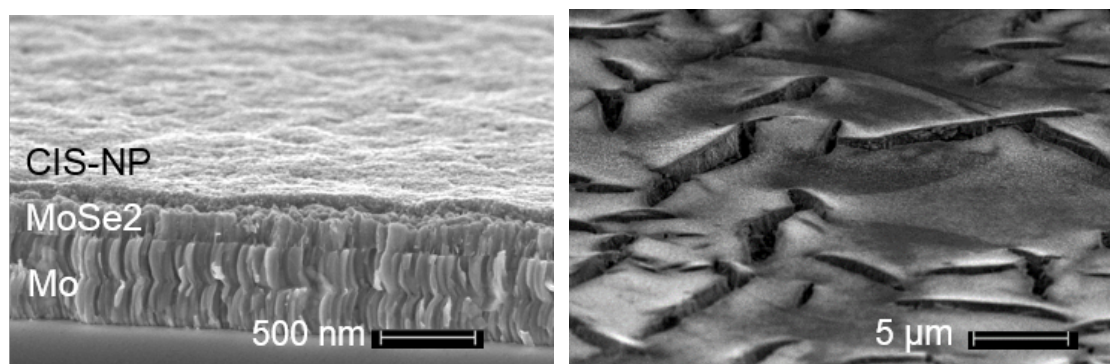
Tabelle 5.1: Kenngrößen von Solarzellen aus CuInSe₂-Partikeln auf unstrukturiertem Mo-Rückkontakt (hier wurden 133 Zellen auf insgesamt drei Proben ausgewertet) und auf strukturiertem Mo-Rückkontakt (hier wurden 103 Zellen auf insgesamt drei Proben ausgewertet).

Mit unstrukturiertem Rückkontakt	Maximum	Mittel	Standardabweichung
Wirkungsgrad / %	0,50	0,29	0,11
Leerlaufspannung / mV	324,8	241,1	68,4
Füllfaktor / %	40,3	32,1	3,9
Kurzschlussstrom / mA/cm ²	4,34	3,63	0,37
Mit strukturiertem Rückkontakt	Maximum	Mittel	Standardabweichung
Wirkungsgrad / %	0,47	0,34	0,07
Leerlaufspannung / mV	319,7	269,6	41,5
Füllfaktor / %	46,5	35,6	4,3
Kurzschlussstrom / mA/cm ²	4,13	3,49	0,34

5.1.3 Selenisierung von CuInSe₂-Partikel-Schichten im Transportgas

Aus Schichten aus CuInSe₂-Partikeln können ohne Selenisierung der Precursorschicht funktionierende Solarzellen hergestellt werden. Dies wurde in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt. Dabei bleiben die erreichbaren Wirkungsgrade jedoch gering. In den folgenden Abschnitten soll deshalb auf die Selenisierung der Schichten aus CuInSe₂-Partikeln eingegangen werden. Diese hat zum Ziel, aus den nanopartikulären CIS-Schichten durch Sinterung in selenhaltiger Atmosphäre polykristalline CIS-Schichten zu erzeugen.

Die nanopartikulären Precursorschichten aus CuInSe₂-Partikeln wurden im Transportgas selenisiert. Dazu wurden Standard-Bedingungen wie 1 h Selenisierungszeit und 560 °C Prozesstemperatur eingestellt. Zusätzlich wurden längere Selenisierungszeiten und unterschiedliche Selentemperaturen getestet. Abbildung 5.6 zeigt REM-Bruchkanten-Abbildungen von zwei selenisierten Schichten mit Precursordicken von 200 nm und 1 µm. Abbildung 5.6a zeigt die 200 nm dicke Schicht, unter der sich während der Selenisierung eine MoSe₂-Schicht ausgebildet hat. In Abbildung 5.6b ist die ursprünglich ca. 1 µm dicke, selenisierte CuInSe₂-Partikel-Schicht zu sehen. Hier haben sich während der Selenisierung tiefe Risse in der Absorberschicht gebildet.



(a) 200 nm dicke Schicht aus CuInSe₂-Partikeln mit MoSe₂-Schicht (b) 1 µm dicke Schicht aus CuInSe₂-Partikeln mit Rissen

Abbildung 5.6: REM-Aufnahmen von CuInSe₂-Partikel-Schichten, die im Transportgas selenisiert wurden. Die Ausgangskristallinität bleibt erhalten, es bilden sich (a) eine MoSe₂-Schicht bei dünnen Schichten und (b) tiefe Risse im Absorber bei dicken Schichten.

Sowohl bei dicken als auch bei dünnen Schichten bleibt hier also die Ausgangskristallinität der Nanopartikel erhalten. Es kommt nicht zu der erwünschten Bildung einer geschlossenen CIS-Schicht. Unter den Selenisierungsbedingungen im Rohrofen ist es also nicht gelungen, die nanopartikuläre Precursorschicht aus CuInSe₂-Partikeln in eine polykristalline CIS-Schicht umzusetzen. Fertig prozessierte Solarzellen waren ab einer bestimmten Absorberdicke aufgrund der Risse kurzgeschlossen. Insgesamt konnten mit Schichten aus CuInSe₂-Partikeln, die im Transportgas selenisiert wurden, Wirkungsgrade von maximal $\eta = 0,3 \%$ erreicht werden.

5.1.4 Selenisierung von CuInSe_2 -Partikel-Schichten in der Se-Kammer

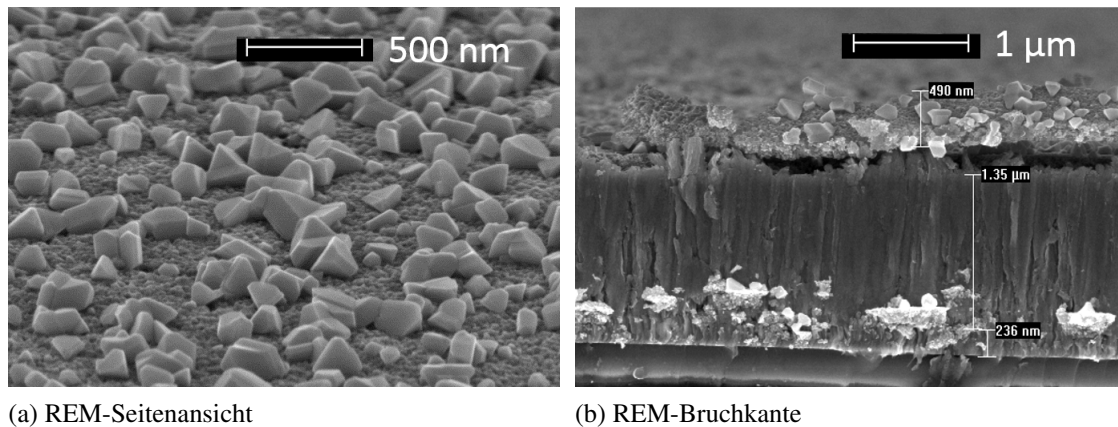


Abbildung 5.7: REM-Aufnahmen von CuInSe_2 -Partikel-Schichten, die in der Se-Kammer selenisiert wurden. (a) REM-Seitenansicht mit einzelnen, ca. 100 nm großen CIS-Kristallen und (b) REM-Bruchkante mit 1,35 μm dicker MoSe_2 -Schicht.

Eine Umsetzung der Precursorschichten aus CuInSe_2 -Partikeln in polykristallines CIS konnte unter den Selenisierungsbedingungen der Selenisierung im Transportgas nicht erreicht werden. Die Selenisierung in der Se-Kammer im RTA-Ofen hingegen bietet mit ihren höheren Se-Dampf-Partialdrücken aggressivere Selenisierungsbedingungen.

Für die Selenisierung der Schichten aus CuInSe_2 -Partikeln wurden hier die Parameter von 5 min Selenisierungszeit bei Atmosphärendruck mit einer Aufheizzeit von 1 min eingestellt. Unbehandelte Precursorschichten veränderten unter diesen extrem gewählten Selenisierungsbedingungen ihre Ausgangskristallinität nicht. Erst nach einem Erhitzen der Precursorschichten (siehe dazu auch Abschnitt 4.1.4) konnte die Bildung von einzelnen, ca. 100 nm großen CIS-Kristallen auf der nanopartikulären Schicht beobachtet werden (siehe Abbildung 5.7a). Hier entsteht eine MoSe_2 -Schicht von über 1 μm , wie in Abbildung 5.7b gezeigt ist. Bei längeren Selenisierungszeiten löst sich der Schichtstapel vom Glassubstrat, da der Mo-Rückkontakt vollständig durchselenisiert wird. Demnach war auch unter den reaktiveren Bedingungen der Selenisierung in der Se-Kammer keine Bildung von durchgehenden, polykristallinen CIS-Schichten möglich. Fertigprozessierte Solarzellen erreichten hier einen Wirkungsgrad von maximal $\eta = 0,2 \%$.

Insgesamt ist hier also die Solarzellenperformance der CuInSe_2 -Partikel-Solarzellen für nicht selenisierte, nanopartikuläre Absorberschichten besser als für Absorber aus selenisierten CuInSe_2 -Partikel-Schichten.

5.2 Solarzellen aus reaktiven Kupfer- und Indium-Partikeln

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, erwies sich die Umsetzung von CuInSe_2 -Partikeln zu polykristallinen CIS-Schichten während der Selenisierung als schwierig. Als Grund hierfür wird ein relativ hoher Schmelzpunkt und eine niedrige Reaktivität im Se-Dampf vermutet. In diesem Abschnitt soll nun auf die Selenisierung von Schichten aus Cu- und In-Nanopartikeln eingegangen werden, da diese Partikel eine höhere Reaktivität im Selendampf erwarten lassen. Am ZSW wurde von Ungelenk et al. [10] mit diesem Materialsystem ein Prozess zur tintenbasierten Absorberherstellung entwickelt. Dieser Prozess wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt. Die Precursorschichtherstellung von Schichten aus Cu- und In-Partikeln wird in Kapitel 4 in Abschnitt 4.1.3 beschrieben. Solarzellen dieses Typs werden teilweise auch kurz als Typ „CuIn-NP“ bezeichnet.

5.2.1 Selenisierung von Cu- und In-Partikel-Schichten im Transportgas

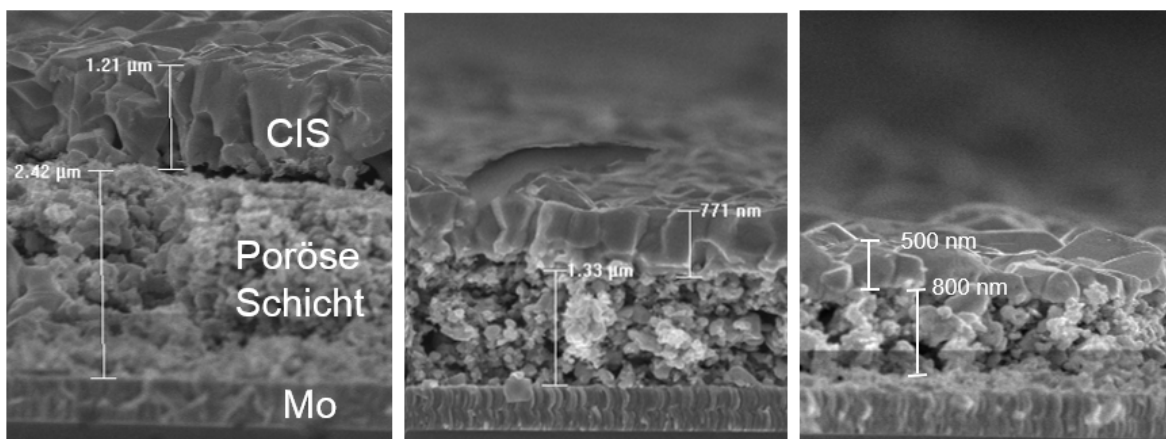


Abbildung 5.8: REM-Bruchkanten-Aufnahmen von verschiedenen Stellen einer im Transportgas selenisierten Probe aus Cu- und In-Partikeln. Deutlich zu sehen ist die Doppelschichtstruktur mit einer unteren, porösen Schicht und einer oberen geschlossenen CIS-Schicht. Die Dicke der geschlossenen CIS-Schicht skaliert mit der Gesamtdicke der Schicht.

Abbildung 5.8 zeigt REM-Bruchkanten an verschiedenen Stellen einer Probe aus Cu- und In-Partikeln, die im Rohofen selenisiert wurde. Deutlich erkennbar ist der typische Aufbau einer Absorber-Schicht aus nanopartikulär hergestellten Precursorschichten: Eine poröse, inhomogene untere Schicht unter einer geschlossenen, kristallinen CIS-Schicht. Diese Doppelschicht-Struktur wurde schon vielfach beobachtet [10, 69, 193]. Hier ist deutlich erkennbar, dass die geschlossene

CIS-Schicht mit der Dicke der Precursorschicht zunimmt. Eine Verdopplung der Selenisierungszeit von 1 h auf 2 h führt hingegen nicht zu einer Verbreiterung der geschlossenen CIS-Schicht (hier nicht gezeigt). Bei Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln liegen auf einer Probe immer verschiedene Schichtdicken vor, da sich die Schichtdicke in Rakelrichtung stets verringert. So können verschiedene Precursorschichtdicken untersucht werden.

Zur Optimierung des Prozesses wurden, äquivalent zur Optimierung der Selenisierungsbedingungen in Abschnitt 5.4.1, die Selentemperatur und damit einhergehend der Abstand Proben-Selenquelle betrachtet.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Veränderung der Selentemperatur kritisch auf die Schichtmorphologie und -adhäsion und damit die Solarzellenperformance auswirkt. Der Proben-Selen-Abstand hat hingegen in dem untersuchten Bereich von 25,5 cm - 30,5 cm keine signifikanten Auswirkungen auf die Ausbildung der CIS-Schicht.

Für die Selenisierung von Precursor-Schichten aus Cu- und In-Partikeln erwies sich eine relativ hohe Selentemperatur von 500°C als sinnvoll. Eine weitere Erhöhung der Selentemperatur und Verringerung des Selen-Proben-Abstands führt oft zu einer Ablösung der CIS-Schicht von der Probe.

Ein SNMS-Tiefenprofil der Schicht, die 60 min selenisiert wurde, ist in Abbildung 5.9 zu sehen. Die verschiedenen Bereiche im Tiefenprofil können durch das C- und O-Signal mit der Doppel-Schicht-Struktur, die in der REM-Bruchkanten-Abbildung zu sehen ist, in Verbindung gebracht werden. In der oberen Schicht mit ihren dichten Körnern zeigt das SNMS-Profil wenig C- und O-Verunreinigungen, darunter zeigt sich die poröse Schicht mit C- und O-Anteilen. Die Verteilung der Elemente ist bis zum Rückkontakt weitestgehend konstant, wobei am Rückkontakt ein relativer Se-Anstieg $[Se]/([Cu]+[In])$ beobachtet werden kann.

Die Reduktion im Wasserstoffstrom wird von Ungelenk et al. beschrieben [10]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reduktion im Wasserstoffstrom ebenfalls durchgeführt, wobei sie zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führte. Viele Proben waren kurzgeschlossen, aber auch Wirkungsgrade über 4 % waren möglich. Zu heiße und zu lange Reduktion führen hier zu einer schlechten Filmmorphologie und Rissen im Precursor. Hingegen waren mit der Prozessvereinfachung durch das „Reducing Agent“ Hydrazinhydrat praktisch keine Proben kurzgeschlossen.

Mit dem für den Precursor aus Cu- und In-Partikeln optimierten Rohrofen- Prozess und der Ersetzung des Reduktionsprozesses durch die reduzierende Flüssigkeit Hydrazinhydrat konnte im Rahmen dieser Arbeit der Wirkungsgrad auf Cu- und In-Partikeln basierender Solarzellen von 3,5 % [10] auf 5,6 % Wirkungsgrad (siehe Abbildung 5.10) erhöht werden.

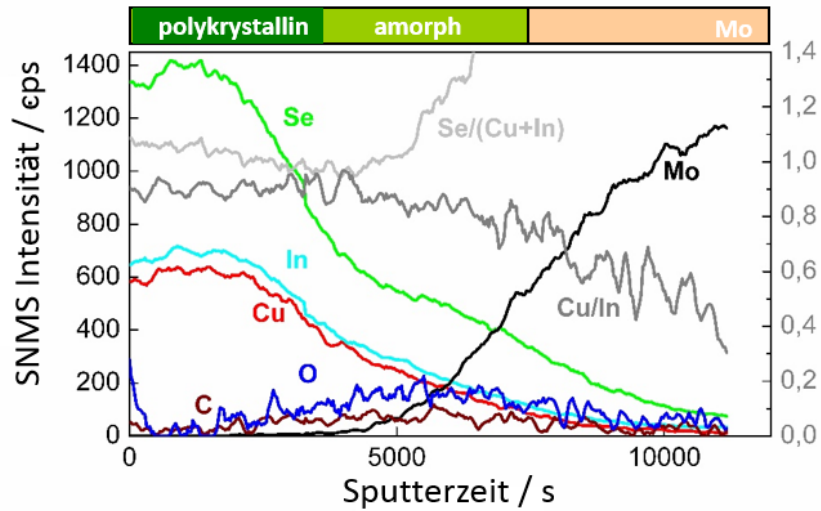
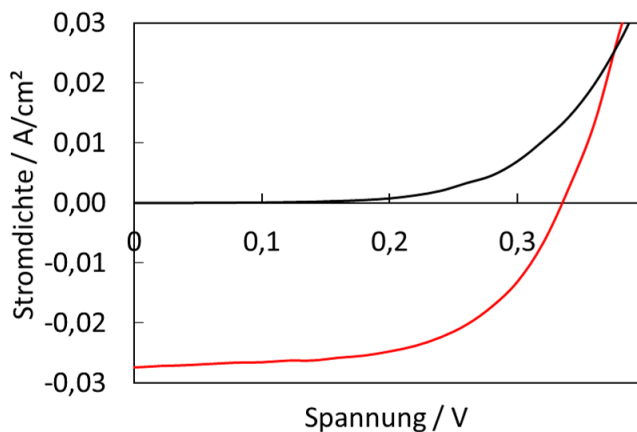
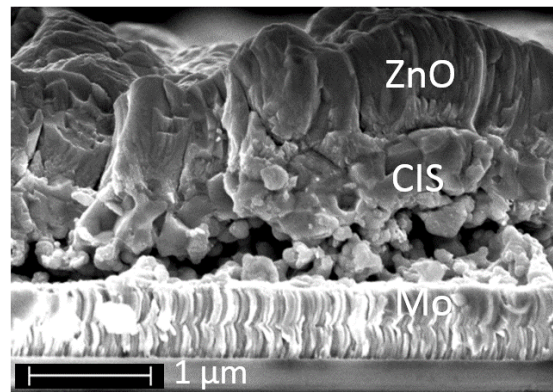


Abbildung 5.9: SNMS-Tiefenprofile einer im Transportgas selenisierten Probe aus Cu- und In-Partikeln. Die Intensitäten wurden mit Intensitätsfaktoren multipliziert, die mit RFA bestimmt wurden. Die Verhältnisse der Konzentrationen sind zusätzlich gezeigt. [103]



(a) j-V-Kennlinie



(b) REM-Aufnahme

Abbildung 5.10: Rekord-Solarzelle der im Transportgas selenisierten Schichten aus Cu- und In-Partikeln mit (a) Stromdichte-Spannungs-Charakteristik für die beste Zelle mit $\eta = 5,6 \%$, $V_{oc} = 335 \text{ mV}$, $FF = 58,5\%$, $j_{sc} = 27,4 \text{ mA/cm}^2$, $A = 0,25 \text{ cm}^2$ und (b) REM-Bruchkanten-Aufnahme des Zellstapels.

5.2.2 Selenisierung von Cu- und In-Partikel-Schichten in der Se-Kammer

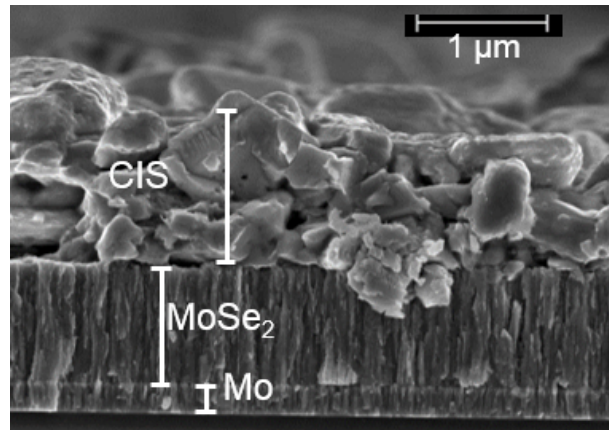


Abbildung 5.11: REM-Bruchkanten-Abbildung einer in der Se-Kammer selenisierten Schicht aus Cu- und In-Partikeln. Es ist eine polykristalline CIS-Schicht ohne Doppelschicht-Struktur zu sehen.

Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln wurden unter den hochreaktiven Selenisierungsbedingungen der Selenisierung in der Se-Kammer selenisiert. Abbildung 5.11 zeigt eine REM-Aufnahme einer CIS-Schicht, die mit einer Aufheizzeit von 2 min und einer Selenisierungszeit von 1 min unter Atmosphärendruck selenisiert wurde. Es ist zu bemerken, dass hier die Umsetzung der nanopartikulären Schicht in eine polykristalline CIS-Schicht ohne Doppelschicht-Struktur realisiert werden konnte. Auch hier ist die für die Selenisierung in der Se-Kammer typische dicke MoSe₂-Schicht von etwa 1 µm zu beobachten, deren Bildung eine längere Selenisierung unter diesen Bedingungen ausschließt, da die hochreaktive Atmosphäre hier zu einer Ablösung der CIS-Schicht oder des gesamten Schichtstapels vom Trägersubstrat führt.

Trotz der Bildung von polykristallinen CIS-Schichten ohne Doppelschicht-Struktur konnten hier mit Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln lediglich Wirkungsgrade von bis zu $\eta = 3,3 \%$ realisiert werden. Hier ist zu erwähnen, dass der Selenisierungsprozess für diese Partikelart nicht separat optimiert wurde. Dennoch scheint Se-Partialdruck für die reaktiven Precursorschichten aus metallischen Cu- und In-Partikeln zu hoch zu sein.

5.3 Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln - Volumenexpansion durch Ersetzen von S durch Se

Der dritte verwendete Partikeltyp sind sulfidhaltige, quaternäre Cu(In,Ga)S₂-Nanopartikel. Hier bleiben die Vorteile der festgelegten Stöchiometrie der Chalkopyrit-Partikel, wie die kontrollierte Zusammensetzung der Bestandteile Cu, In und Ga, erhalten. Des Weiteren führt die Ersetzung von S durch Se in der CIGS-Matrix während der Selenisierung zu einem Volumenanstieg und damit zu weniger Löchern und einem kompakteren CIGS-Absorberfilm. Die Herstellung von Precursorschichten aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln ist in Kapitel 4 in Abschnitt 4.1.4 beschrieben. Solarzellen dieses Typs werden teilweise auch kurz als Typ „CIGS-NP“ bezeichnet.

5.3.1 Selenisierung von Cu(In,Ga)S₂-Partikel-Schichten in der Se-Kammer

Wie von Agrawal et al. beschrieben, kann ein CuInS₂-Nanopartikelfilm in ein hauptsächlich selenidisches Material, CuIn(S_ySe_{1-y})₂, umgewandelt werden, indem die Precursorschicht zusammen mit Se-Pellets in einer Graphit-Box erhitzt wird. Agrawal et al. berechnen die freie Energie der Reaktion für CuInS₂(s) + Se₂(g) <-> CuInSe₂(s) + S₂(g) bei 800 K aus den jeweiligen thermodynamischen Konstanten [194, 195] zu 0,3 kJ/mol. Demnach kann die Reaktion in beide Richtungen vollzogen werden, je nachdem wie der Dampfdruck von Se und S eingestellt wird.

Die Selenisierung der Filme aus sulfidischen Chalkopyrit-Partikeln führt zu einem Volumenanstieg: Nimmt man für eine CuInS₂-Schicht die vollständige Ersetzung von S durch Se an, lässt sich die Volumenexpansion des Gitters aus den Gitterkonstanten von CuInS₂ ($a = 5.52 \text{ \AA}$, $c = 11.12 \text{ \AA}$) und CuInSe₂ ($a = 5.78 \text{ \AA}$, $c = 11.62 \text{ \AA}$) zu 14,6 % berechnen [12]. Sie führt in der CIGS-Matrix während der Selenisierung zu einem kompakteren CIGS-Absorberfilm und zu weniger Löchern in der Schicht.

Bei der Selenisierung in der Se-Kammer ist die treibende Kraft für die Ersetzung von S durch Se der erhöhte Selendampfdruck im Suszeptor. Der Suszeptor ist nicht gasundurchlässig. Er ermöglicht eine gleichmäßige thermische Umgebung und den erwünschten Se-Partialdruck am Film. Gleichzeitig kann der Schwefel, der aus dem Cu(In,Ga)S₂-Precursor austritt, abdampfen. Tatsächlich gelingt hier die Ersetzung von Schwefel durch Selen während der Selenisierung in der Se-Kammer im RTA sehr gut. Tabelle 5.2 zeigt die atomare Konzentration für eine Precursorschicht aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln und eine selenisierte Probe, Tabelle 5.3 die dazugehörigen Verhältnisse der Elemente. Hier wurden für die Messung mit EDX Proben auf Titan-Rückkontakt mit Tinte T48 beschichtet, ausgeheizt und 3 min bei 550 °C und einer Aufheizzeit von 3 min selenisiert.

Wie erwartet besitzt die Precursorschicht aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln keinen Se-Anteil. Der C-Anteil wurde gegenüber einer unbehandelten Schicht von 54,2 at.% (siehe Tinte T48 in Tabelle 4.1 in Abschnitt 4.1.4) auf 33,7 at.% gesenkt, während sich der O-Anteil von 9,2 at.% auf

Tabelle 5.2: Atomare Konzentration einer Precursorschicht aus Cu(InGa)S₂-Partikeln und einer entsprechenden selenisierten Schicht, gemessen via EDX. (Die Proben wurden zur Vermessung des Se-Anteils via EDX mit einem Ti-Rückkontakt anstelle eines Mo-Rückkontakts prozessiert.)

	Cu / at. %	Ga / at. %	In / at. %	S / at. %	Se / at. %	C / at. %	O / at. %
Precursor	11,7	4,3	9,8	25,9	-	33,7	14,7
selenisiert	10,7	3,5	10,2	4,8	53,0	15,7	2,2

Tabelle 5.3: Element-Verhältnisse einer Precursorschicht aus Cu(InGa)S₂-Partikeln und einer entsprechenden selenisierten Schicht, gemessen via EDX.

	[S]/[CIGSSe]	[Se]/[CIGSSe]	CGI	GGI
Precursor	0,50	-	0,83	0,31
selenisiert	0,06	0,66	0,79	0,25

14,7 at. % erhöht hat. Das Verhältnis von Schwefel zu den Elementen Cu, In, Ga, S und Se liegt wie erwartet bei 0,50. Nach der Selenisierung zeigt sich ein Seleneintrag von 53 at. % in die Schicht, während 4,8 at. % Schwefel in der Schicht verbleiben. Als Verhältnis zu den Elementen Cu, In, Ga, S und Se entspricht dies den Werten $[S]/[CIGSSe] = 0,06$ und $[Se]/[CIGSSe] = 0,66$ für selenisierte Schichten. Die C- und O-Anteile in der Schicht verringern sich während der Selenisierung stark, dennoch verbleiben in der Absorberschicht nach der Selenisierung 15 at. % Kohlenstoff. Der Cu-Anteil und der Ga-Anteil, ausgedrückt durch die Verhältnisse CGI und GGI, verringern sich während der Selenisierung ebenfalls.

In Abbildung 5.12 ist ein SNMS-Tiefenprofil einer selenisierten Probe aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln zu sehen. Danach ist der Se-Anteil $[Se]/([S]+[Se]+[Cu]+[Ga]+[In])$ in beiden Schichten fast konstant, während sich am MoSe₂-Rückkontakt der Se-Anteil erwartungsgemäß erhöht. Die untere Schicht enthält bis zu 60 % Kohlenstoff. Des Weiteren ist in der oberen Schicht das Ga-Verhältnis GGI gegenüber der unteren Schicht verringert, während der S-Anteil hier erhöht ist. Hier gleicht sich das Element-Verhältnis CGI entlang des Tiefenprofils nicht einem konstanten Wert an, sondern resultiert, unter anderem, in einem erhöhten Ga-Gehalt in der unteren C-haltigen Schicht. Eine signifikante Erhöhung von Cu in der unteren Schicht ist hier allerdings nicht zu beobachten. Dies ist ein Indiz für eine Behinderung der Diffusion einzelner Elemente durch die C-Matrix, wie in Kapitel 4 in Abschnitt 4.4 diskutiert wurde. Für Proben aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln können hier also die Ergebnisse von Ahn et al. [113] bestätigt werden, die eine Behinderung der Diffusion einzelner Elemente durch die C-Matrix beschreiben. Im vorliegenden Fall von Precursorschichten, die mit Oleylamin stabilisierten Cu(In,Ga)S₂-Partikeln hergestellt wurden, kann jedoch keine selektive Behinderung der Diffusion von Cu, wie von Ahn

5.4 Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln - Volumenexpansion durch Ersetzen von S durch Se

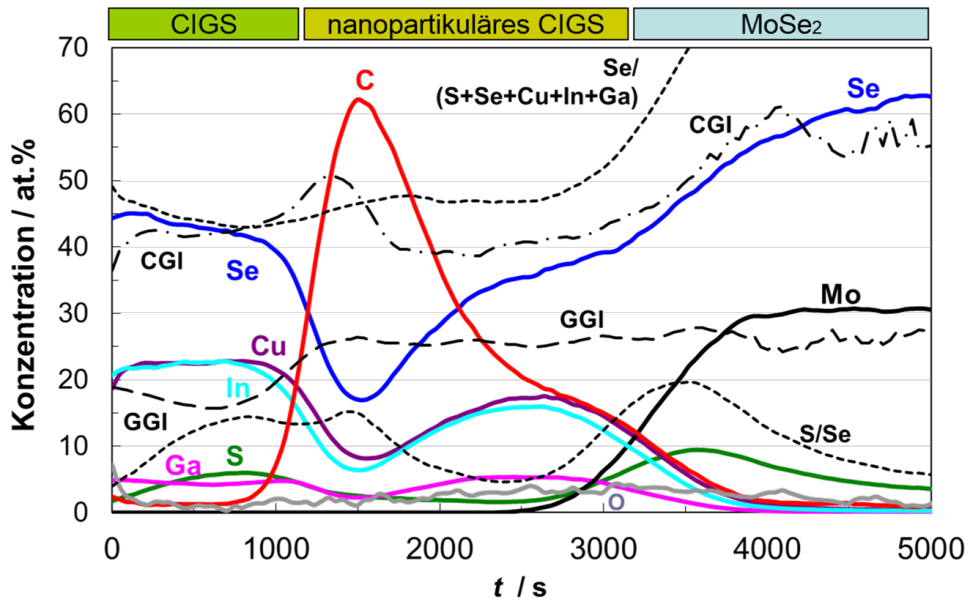


Abbildung 5.12: SNMS-Tiefenprofil einer in der Se-Kammer selenisierten Probe aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln. Die Intensitäten wurden mit Intensitätsfaktoren multipliziert, die mit RFA bestimmt wurden. Die Verhältnisse $[Se]/([S]+[Se]+[Cu]+[Ga]+[In])$ und $GGI = [Ga]/([Ga]+[In])$ und $[S]/[Se]$ wurden zur besseren Darstellung mit Faktor 100, $CGI = [Cu]/([Ga]+[In])$ mit Faktor 50 multipliziert. (Verändert nach [91])

et al. beschreiben, festgestellt werden.

Selenisierungen von Schichten aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln wurden ausschließlich in der Se-Kammer durchgeführt. Im Rohröfen wurden keine Schichten aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln selenisiert, um einen Schwefeleintrag zu verhindern.

5.3.2 Optimierung der Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln selenisiert in der Se-Kammer

In diesem Abschnitt sollen die verschiedenen Parameter bei der Herstellung von Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln betrachtet und verbessert werden. Am Ende dieses Abschnitts werden die Solarzellen mit den höchsten Wirkungsgraden vorgestellt.

Einfluss der Tinten-Parameter auf Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Tinten mit Cu(In,Ga)S₂-Partikeln verarbeitet, die beim Projektpartner Merck in den USA hergestellt wurden. Dabei stellte die Zusammensetzung der Tinte bzw. die Tintenqualität die größte Herausforderung für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dar. Tinten aus verschiedenen Chargen hatten unterschiedliche Eigenschaften, obwohl sie nach den Angaben des Herstellers identisch sein sollten.

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, Eigenschaften wie die Menge der Stabilisator-Moleküle und damit den Kohlenstoff-Anteil zu beeinflussen. Der Cu- und Ga-Anteil der Cu(In,Ga)S₂-Partikel und damit die Verhältnisse CGI und GGI sind mit der Partikelsynthese beim Projektpartner vorgegeben.

Die verwendeten Tinten aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln sind in Tabelle 4.1 in Abschnitt 4.1.4 aufgeführt. Dabei wurden die Variationen „mit und ohne Ga“, „GGI klein und groß“ und „CGI klein und groß“ betrachtet.

In Abbildung 5.13 sind Stromdichte-Spannungs-Charakteristik, Kennwerte und externe Quanteneffizienz für eine typische Solarzelle aus CuInS₂-Partikeln (T12, „ohne Ga“) und für eine typische Solarzelle aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln (T22, „mit Ga“) zu sehen. Während der Wirkungsgrad mit $\eta = 3,7 \%$ hier für beide Precursorarten gleich ist, zeigen sich Unterschiede für die Solarzellenparameter. Wie für Ga-freie Absorber erwartet, ist hier die Bandlücke E_g mit $E_g = 1,08 \text{ eV}$ niedriger als für den Ga-haltigen Absorber mit $E_g = 1,22 \text{ eV}$ (extrapoliert aus der Messung der externen Quanteneffizienz). Daraus resultiert für die Ga-freie Solarzelle eine höhere Kurzschlussstromdichte j_{sc} mit gleichzeitiger niedrigerer Leerlaufspannung V_{oc} .

Des Weiteren wurde der Einfluss der Höhe des GGI betrachtet. In Tabelle 4.1 stellt sich dies als „GGI klein und groß“ dar. Hier konnte zwischen GGI = 0,25 für T31 und GGI = 0,30 für T32 kein signifikanter Unterschied in der Solarzellen-Performance festgestellt werden.

Ein weiterer kritischer Parameter für die Qualität einer Tinte ist der Cu-Anteil der Partikel. Dieser konnte wie der Ga-Anteil nur während der Partikelsynthese beim Projektpartner beeinflusst werden. Die Cu(In,Ga)S₂-Partikel einiger Tinten stellten sich als „reaktionsfreudiger“ in Se- Atmosphäre als die Cu(In,Ga)S₂-Partikel anderer Tinten heraus, d.h. sie bildeten unter gleichen Beschichtungs- und Selenisierungsbedingungen eher geschlossene polykristalline CIGS-Schichten auf der nanopartikulären Schicht aus. Dabei konnte der Cu-Anteil als ein Indiz für die „Reaktionsfreudigkeit“ identifiziert werden. Tabelle 4.1 zeigt das Verhältnis CGI der in dieser Arbeit verwendeten Tinten. Dabei haben die Tinten T22 und T48 einen niedrigeren Cu-Anteil. Tatsächlich konnten mit Schichten aus diesen Tinten eine besonders gute Umsetzbarkeit zu ge-

5.4 Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln - Volumenexpansion durch Ersetzen von S durch Se

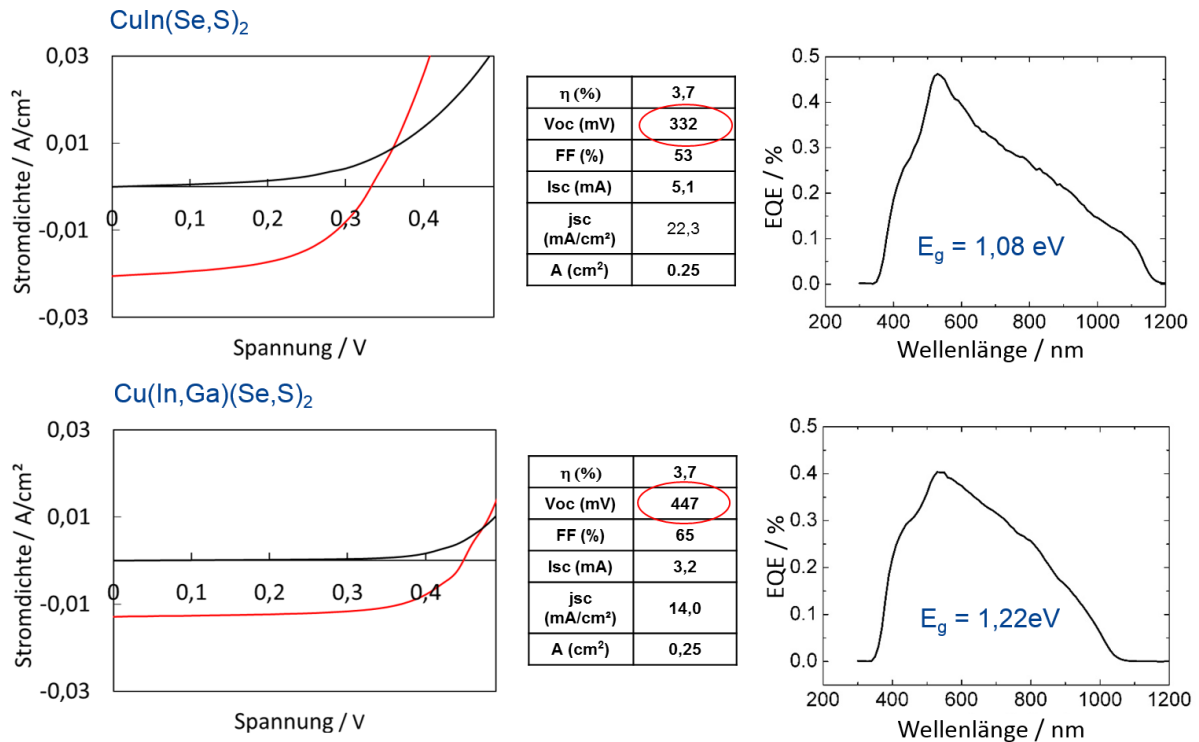


Abbildung 5.13: Stromdichte-Spannungs-Charakteristik, Kennwerte und externe Quanteneffizienz für typische Solarzellen aus CuInS₂- bzw. Cu(In,Ga)S₂-Partikeln, selenisiert in der Se-Kammer.

geschlossenen polykristallinen Schichten demonstriert werden. Allerdings wurden insgesamt weit mehr Tinten verarbeitet als hier gezeigt sind. Darunter waren Tinten mit ebenfalls niedrigem Cu-Anteil, die sich jedoch nicht zu geschlossenen CIGS-Schichten umsetzen ließen und zu Solarzellen mit schwacher Performance verarbeitet wurden. Leider konnte insgesamt kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Cu-Anteil und der Bildung von polykristallinen CIGS-Schichten während der Selenisierung belegt werden.

Optimierungen der Selenisierungsprozesse wurden nur unter Verwendung von Precursoren durchgeführt, die aus der selben Tinte hergestellt wurden.

Einfluss der Precursorschicht-Dicke auf Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln

REM-Bruchkanten-Aufnahmen von zwei gleichzeitig selenisierten Proben (3 min bei 550 °C mit einer Aufheizzeit von 2 min selenisiert) sind in Abbildung 5.14 a) und b) zu sehen. Die Precursorschichten waren ursprünglich 700 nm (Probe 1) und 400 nm (Probe 2) dick. Verwendet wurde Tinte T32. Beide Filme besitzen die typische zweischichtige Struktur mit einer 300 nm dicken, polykristallinen CIGS Schicht auf einer nanopartikelären unteren Schicht. Die oberen

Schichten der beiden Proben erscheinen ähnlich, die Dicke der unteren Schicht ist signifikant unterschiedlich [91].

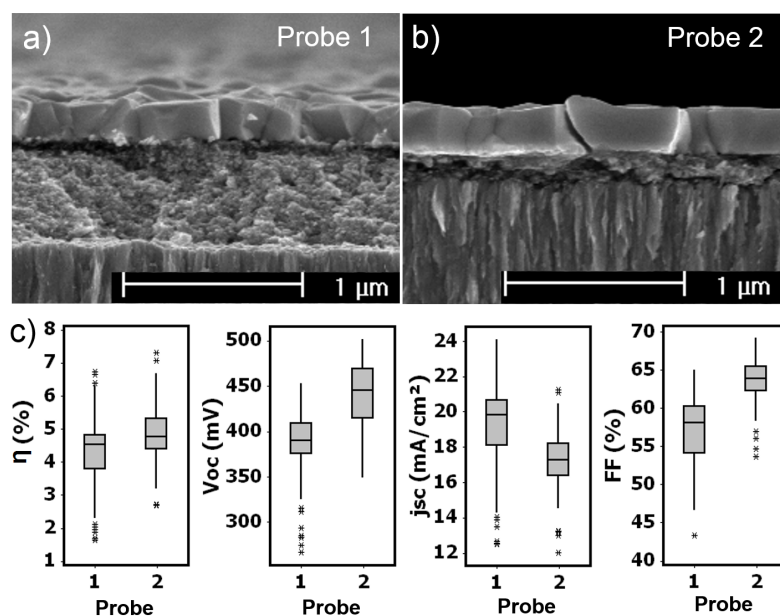


Abbildung 5.14: REM-Bruchkanten-Aufnahmen von in der Se-Kammer selektivierten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Precursorschichten, die ursprünglich a) 700 nm und b) 400 nm Dicke hatten. c) Boxplots der Strom-Spannungs-Charakteristiken der entsprechenden Solarzellen. (Verändert nach [91]).

In Abbildung 5.14 c) sind die Strom-Spannungs-Charakteristiken mit Durchschnitts- und Maximalwerten der Kennwerte der entsprechenden Solarzellen zu sehen. (Hierbei wurden insgesamt 193 Zellen auf jeweils 2 Probenstreifen berücksichtigt.) Für die dickeren Proben (700 nm) mit ihrer deutlich dickeren amorphen unteren Schicht, wird eine höhere mittlere Kurzschlussstromdichte j_{sc} gemessen. Vermutlich tragen also auch Ladungsträger, die in der unteren Schicht generiert werden, zur Stromdichte der Solarzelle bei. Allerdings sind die Werte für V_{oc} und FF für die erste Probe signifikant niedriger. Die erhöhte Dicke der unteren Schicht bei der ersten Probe hat also einen nachteiligen Effekt auf die Zellparameter V_{oc} und FF . Dies führt zu einer allgemeinen Verschlechterung des Zellwirkungsgrades η für Solarzellen, die aus dickeren Precursor-Schichten prozessiert werden.

Hier zeigen also Solarzellen aus dünneren (400 nm) Precursoren insgesamt eine bessere Zellperformance als Solarzellen aus dickeren (700 nm) Precursoren. Diese relativ geringe Schichtdicke der Absorber limitiert hier den erreichbaren Wirkungsgrad von Solarzellen aus $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Nanopartikeln. Ziel sollte es also sein, die Kristallisation der oberen, polykristallinen CIGS-Schicht zu verbessern und die Dicke zu erhöhen.

Einfluss von Waschen der Tinte und Heizen der Precursorschicht auf Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln

Nach den in Abschnitt 4.1.4 dargestellten EDX-Daten verringert sich der Kohlenstoff-Anteil in den Precursorschichten um 16 % durch einmaliges Waschen der Tinte und um 6 % durch das Ausheizen der Precursorschichten. Hier soll die Auswirkung dieser Schritte auf die Zellperformance untersucht werden.

Das Waschen der Tinte erfolgte wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben. Das Ausheizen der Schichten wurde jeweils nach dem zweiten und vierten Rakelschritt, bei 100 °C oder bei 120 °C für 1 min, durchgeführt. Außerdem wurden ausgeheizte Precursoren mit gewaschener Tinte prozessiert. Für alle Proben wurde Tinte T32 verwendet. Die so behandelten Precursorschichten wurden im RTA-Ofen selenisiert (Suszeptorunterteil S3, Suszeptordeckel D3, Zieltemperatur $T_{Se} = 550$ °C, Selenisierungszeit $t_{Se} = 3$ min, Aufheizzeit $t_{Se,Rampe} = 2$ min, Selenmenge $m_{Se} = 700$ mg).

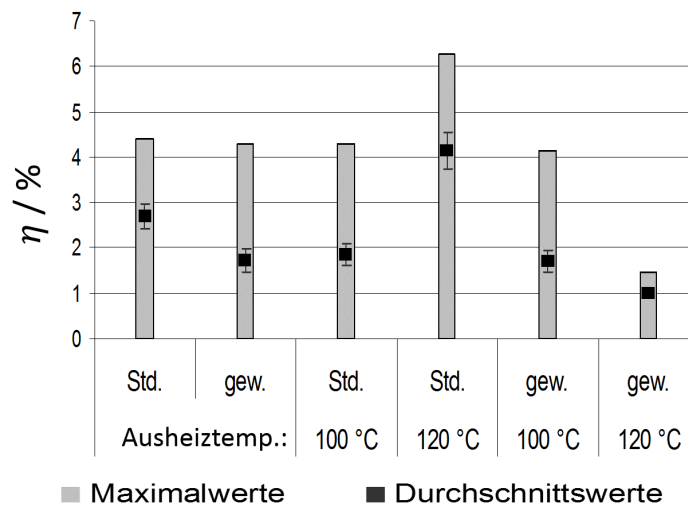


Abbildung 5.15: Maximal- und Durchschnittswerte der Wirkungsgrade für die verschiedenen Precursor-Behandlungen der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S₂-Precursorschichten. (Std. = Standardverfahren, gew. = gewaschene Tinte). [192]

In Abbildung 5.15 sind die Ergebnisse der Messungen des Wirkungsgrades graphisch als die Maximal- und Durchschnittswerte dargestellt. Die Mittelwerte des Wirkungsgrades sind für gewaschene Proben signifikant niedriger als für Standard-Precursorschichten. Dies resultiert aus einer signifikanten Verringerung der Kurzschlussstromdichte und des Füllfaktors, hier nicht gezeigt. Durch das Waschen der Tinte verändern sich die Stabilisierung der Nanopartikel und damit die Rakeleigenschaften der Tinte. Die hier beobachtete Verringerung der Kurzschlussstromdichte

und des Füllfaktors lässt sich durch eine Veränderung der Filmmorphologie, insbesondere durch eine geringere Schichtdicke, erklären. Durch das Herauswaschen von Additiven kann die Tinte eine niedrigere Viskosität besitzen und bei gleichbleibenden Rakelparametern kommt es so zu geringeren Schichtdicken. Hier wäre für einen besseren Vergleich die Anpassung der Schichtdicke nötig gewesen.

Das Erhitzen der Precursoren auf 100 °C führt zu einer leichten Verringerung des Wirkungsgrades. Vermutlich ist die Temperatur von 100 °C zu gering, um Veränderungen in der Kohlenstoffmatrix zu bewirken. Dies stellt sich bei Precursorschichten, die auf 120 °C erhitzt wurden, deutlich anders dar. Hier liegt der Wirkungsgrad der mit 120 °C geheizten Proben signifikant über dem der Standardproben. Die gewaschene Probe, welche mit 120 °C geheizt wurde, hat Risse in der Oberfläche. Hier wurde die Precursorschicht durch das Heizen zerstört.

Durch die Behandlungsschritte Waschen und Heizen lässt sich der Kohlenstoffgehalt in den Precursorschichten deutlich verringern, wobei, wie in Abschnitt 4.1.4 gezeigt, durch einen Waschvorgang mehr Kohlenstoff entfernt werden kann als durch einen Ausheizschritt. Hier zeigt sich nun, dass sich durch das Waschen der Tinte der Kohlenstoffgehalt stark verringern lässt, jedoch auf Kosten der Schichtqualität und damit auch auf Kosten der resultierenden Solarzellenleistung. Mit einem Heizschritt lässt sich jedoch sowohl der Kohlenstoffgehalt verringern als auch die Solarzellen-Performance verbessern.

Einfluss der Suszeptoren auf Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln

Die folgenden Abschnitte befassen sich mit der Optimierung der RTA-Prozessierung. Dabei wurden zwei verschiedene Tinten verwendet, deren Zusammensetzung über die Verhältnisse $CGI = [Cu]/([Ga]+[In])$ und $GGI = [Ga]/([Ga]+[In])$ angegeben ist (siehe Tabelle 4.1). Die Rakelparameter für die Aufbringung beider Tinten bleiben im Rahmen der folgenden Versuche unverändert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Suszeptoren verwendet. Sie sind in Abbildung 4.21 in Abschnitt 4.3.1 dargestellt. Dabei werden zwei verschiedene Suszeptor-Unterteile (S4 und S3) und zwei verschiedene Suszeptor-Deckel (D2 und D3) verwendet. Die Unterteile unterscheiden sich in der Art der Selenzuführung. So besitzt S4 zwei kleine Selenquellen, die über die Selenkanäle mit der Probenkammer verbunden sind. S3 besitzt langgezogene Selenquellen, die über ihren kürzeren Selenkanal mit der Probenkammer verbunden sind. In die Probenkammern können jeweils zwei Precursorschichten eingelegt werden (Pos. 1 und Pos. 2). Das Innenvolumen der Suszeptoren lässt sich über die Wahl des Deckels bestimmen, wobei Deckel D2 ein kleineres Volumen umschließt als D3.

In diesem Versuchsabschnitt werden die Auswirkungen von verschiedenen Suszeptorunterteil-/Suszeptordeckelkombinationen untersucht, die bei der Selenisierung in der Se-Kammer eine große Rolle spielen. Dabei wurden jeweils zwei verschiedene Suszeptorunterteile (S3 und S4) mit zwei verschiedenen Suszeptordeckeln (D2 und D3) kombiniert. Die Parameter der durchgeführten Prozesse sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Ebenfalls angegeben sind die Parameter Tinte, Selenmenge m_{Se} , Prozessdruck P_{Se} , Selenisierungszeit t_{Se} ,

5.4 Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln - Volumenexpansion durch Ersetzen von S durch Se

Selenisierungstemperatur T_{Se} und Aufheizzeit $t_{Se,Rampe}$. Diese Parameter für die Selenisierung in der Se-Kammer sind in Abschnitt 4.3 in Abbildung 4.20 definiert.

Tabelle 5.4: RTA-Prozessparameter für die Variation der Suszeptorgeometrie der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S₂ -Precursorschichten. Die variierten Parameter sind hervorgehoben.

Tinte	Susz.-boden	Susz.-deckel	Selenmenge	Prozessdruck	Selenisierungszeit	Selenisierungstemperatur	Aufheizzeit
T31	S4	D2	700 mg	ATM	3 min	550 °C	2 min
T31	S4	D3	700 mg	ATM	3 min	550 °C	2 min
T31	S3	D2	700 mg	ATM	3 min	550 °C	2 min
T31	S3	D3	700 mg	ATM	3 min	550 °C	2 min

Die Ergebnisse für die Wirkungsgrade sind in Abbildung 5.16 graphisch dargestellt. Wird Suszeptorunterteil S3 mit seiner breiten Selenquelle verwendet, liegen signifikant bessere Ergebnisse vor, als wenn für Suszeptorunterteil S4 mit seiner kleinen Selenquelle verwendet wird. Dabei erhöhen sich die Wirkungsgrad-Werte für Suszeptor S4 mit größerem Suszeptorvolumen (S4D3). Die höchsten maximalen Wirkungsgrade können mit der Kombination S3D3 erzielt werden, eine höhere Homogenität der Zellparameter über die Probenfläche wird mit der Kombination S3D2 erzielt.

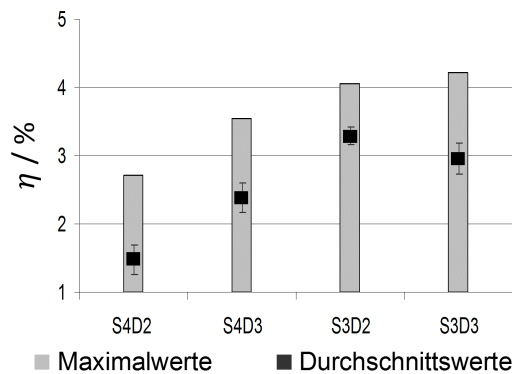


Abbildung 5.16: Maximal- und Durchschnittswerte der Wirkungsgrade für verschiedene Suszeptorunterteil (S4, Se) - / Suszeptordeckelkombinationen (D2, D3) der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S₂ -Precursorschichten. [192]

Zur Untersuchung der Homogenität der Selenisierung unter Verwendung der verschiedenen Suszeptorgeometrien wird in Abbildung 5.17 der Wirkungsgrad η als Verteilung über eine Probe

dargestellt. Dabei werden die Werte für η zweidimensional farblich abgesetzt aufgetragen. Dargestellt sind Mappings über die Probe auf Position 1, d.h. Selenkanal und Selenquelle befinden sich in jeder Grafik am oberen Rand der Probe (siehe Abbildung 4.21).

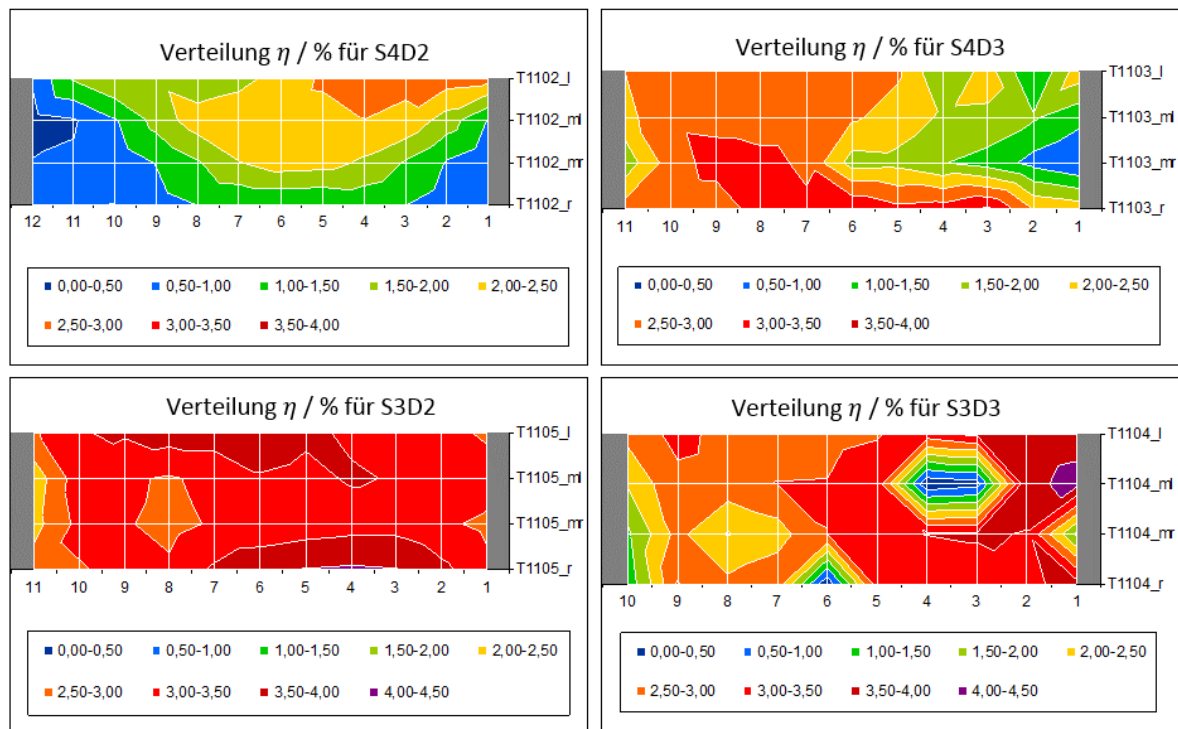


Abbildung 5.17: Verteilung des Wirkungsgrades η für verschiedene Suszeptorunterteil- / Suszeptordeckelkombinationen der in der Se-Kammer selenisierten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Precursorschichten. [192] (Bei den Werten ohne messbaren Wirkungsgrad waren die Kennlinien die jeweiligen Zellen kurzgeschlossen.)

Bei Kombination S4D2 mit ihrem kleinen Volumen und kleiner Selenquelle ist deutlich eine von der Suszeptorgeometrie abhängige Struktur zu erkennen, die Verteilung des Wirkungsgrades ist halbkreisförmig strukturiert mit der Selenquelle als Mittelpunkt. Mit größerem Suszeptorvolumen (S4D3) verringert sich dieser Effekt, die Radialstruktur ist nur noch ansatzweise zu erkennen. Für Kombination S3D2 mit ihrer länglichen Selenquelle und kleinem Volumen ist die Verteilung des Wirkungsgrades über die Probe relativ konstant, wie auch schon aus Abbildung 5.16 abgeleitet wurde. Hier sind keine von der Suszeptorgeometrie abhängigen Strukturen zu erkennen. Mit größerem Suszeptorvolumen unter Verwendung von Kombination S3D3 wird die Verteilung des Wirkungsgrades inhomogener, ohne jedoch radiale Strukturen erkennen zu lassen. Mit dieser Suszeptorgeometrie können jedoch einzelne Zellen mit den vergleichsweise höchsten Wirkungsgraden hergestellt werden.

5.4 Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln - Volumenexpansion durch Ersetzen von S durch Se

Die Geometrie des Suszeptors hat demnach große Auswirkungen auf die Solarzellen. Dabei spielt zum einen die Art und Weise der Zuführung des Selendampfes eine Rolle, welche vor allem durch die Geometrie des Suszeptorunterteils bestimmt wird. Zum anderen wird das Volumen des Probenbehälters durch die Wahl des Deckels bestimmt. Bei Verwendung von Suszeptor S3 kann das Selen gleichmäßiger über die Probe strömen, hier war die Weiterentwicklung einer kleinen Se-Quelle mit konzentrischer Selenabgabe zu einer größeren, breiten Selenquelle von Vorteil. Mit der Wahl des Deckels und damit des Suszeptorvolumens kann die Homogenität der Selenisierung weiter beeinflusst werden. Bei geringerem Volumen mit Kombination S3D2 scheint der Selendampf gleichmäßig über der Probe gehalten zu werden und gleichmäßig mit der Precursor-schicht zu reagieren. Bei dem höherem Volumen mit Kombination S3D3 könnten Verwirbelungen und Strömungen des Selendampfes die größere Variationsbreite der Wirkungsgrad-Werte erklären, wobei die Verteilung nicht ganz so homogen vorliegt, dafür aber höhere Spitzenwerte erreicht werden.

Einfluss des Prozessdrucks während der Selenisierung in der Se-Kammer auf Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln

Die in Tabelle 5.4 gezeigte Versuchsreihe zur Suszeptorgeometrie mit Atmosphärendruck als Standardprozessdruck wurde für Suszeptor S3 mit einem Prozessdruck von 0,5 mbar wiederholt, die weiteren Prozessparameter blieben gleich. Eine Übersicht über die Werte wird in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: RTA-Prozessparameter für die Variation des Prozessdrucks der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S₂-Precursorschichten. Die variierten Parameter sind hervorgehoben.

Tinte	Susz.-boden	Susz.-deckel	Selenmenge	Prozessdruck	Selenisierungszeit	Selenisierungstemperatur	Aufheizzeit
T31	S3	D2	700 mg	ATM	3 min	550 °C	2 min
T31	S3	D3	700 mg	ATM	3 min	550 °C	2 min
T31	S3	D2	700 mg	0,5 mbar	3 min	550 °C	2 min
T31	S3	D3	700 mg	0,5 mbar	3 min	550 °C	2 min

Die Zellparameter (hier nicht gezeigt) dieser bei einem Prozessdruck von 0,5 mbar gefertigten Proben sind sehr niedrig, die Wirkungsgrade liegen alle unter 1 %, diejenigen für die Suszeptorgeometrie mit größerem Volumen sogar unter 0,1 %. REM-Aufnahmen dieser prozessierten Proben zeigen keine Entstehung einer polykristallinen CIGS-Schicht, sondern lediglich die Bildung vereinzelter kleiner Körner auf der nanopartikulären Precursorschicht (hier nicht gezeigt).

Zur Bereitstellung eines bestimmten, konstanten Prozessdrucks wird eine konstante Pumpleistung sowie eine bestimmte Trägergaszufuhr (N₂) über die Software des RTA-Ofens geregelt. Bei einem konstanten niedrigen Prozessdruck liegt, im Gegensatz zur Prozessierung bei Atmosphärendruck, kein abgeschlossenes System in der Reaktorkammer vor, sondern ein ständiger Gasaustausch. Während der Selenisierung wird der Se-Dampf unter diesen Bedingungen wahrscheinlich aus dem Suszeptor gezogen, bevor das Selen mit dem Precursor reagieren kann. Um einen eingeschränkten Gasaustausch mit der Umgebung des Suszeptors zu gewährleisten, sind die Suszeptoren nicht gasundurchlässig. Dies ist insbesondere bei den sulfidhaltigen Precursorschichten gewünscht, damit der bei Selendampf-Überdruck austretende Schwefel abdampfen kann. Dieser Gasaustausch ist von den Umgebungsbedingungen abhängig und nicht individuell kontrollierbar. Die konstante Pumpleistung und der Trägergasfluss, die zur Einstellung eines konstanten niedrigeren Druckes notwendig sind, führt zu einem so hohen Gasaustausch zwischen Suszeptorinneren und -äußeren, dass der Selenpartialdruck im Suszeptorinnern nicht für eine Bildung einer polykristallinen CIGS-Schicht ausreicht.

Des Weiteren wurden Selenisierungsprozesse ohne Pumpleistung und ohne Zuführung von Trägergas, aber bei niedrigen Drücken, durchgeführt, um eventuell den Gasaustausch zwischen

5.4 Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln - Volumenexpansion durch Ersetzen von S durch Se

Suszeptorinneren und Reaktorraum zu verkleinern, aber trotzdem den Prozessdruck variieren zu können. Hier steigt der Prozessdruck abhängig von der Dichte des Vakuumequipment unkontrolliert an. Die Effizienzen (hier nicht gezeigt) dieser so gefertigten Zellen liegen unter 1 %. Im Folgenden wurden deshalb bei den Selenisierungsprozessen im RTA-Ofen der Prozessdruck bei ATM gewählt.

Einfluss der Aufheizzeit während der Selenisierung in der Se-Kammer auf Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln

In diesem Versuchsteil wird die Auswirkung verschiedener Aufheizzeiten untersucht. Die Aufheizzeit $t_{\text{Se,Rampe}}$ wurde in Abschnitt 4.3.1 in Abbildung 4.20 definiert und bezeichnet die Zeit von Beginn des Heizens bis zum Erreichen der Zieltemperatur T_{Se} . Dabei wurden die Werte $t_{\text{Se,Rampe}} = 4 \text{ min}$, $t_{\text{Se,Rampe}} = 2 \text{ min}$ und $t_{\text{Se,Rampe}} = 1 \text{ min}$ gewählt, die restlichen Prozessparameter für die Selenisierungsprozesse sind in Tabelle 5.6 aufgeführt.

Tabelle 5.6: RTA-Prozessparameter für die Variation der Aufheizzeit der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S₂-Precursorschichten. Die variierten Parameter sind hervorgehoben.

Tinte	Susz.-boden	Susz.-deckel	Selenmenge	Prozessdruck	Selenisierungszeit	Selenisierungstemperatur	Aufheizzeit
T32	S3	D3	700 mg	ATM	3 min	550 °C	4 min
T32	S3	D3	700 mg	ATM	3 min	550 °C	2 min
T32	S3	D3	700 mg	ATM	3 min	550 °C	1 min

Die Ergebnisse der Wirkungsgrade sind in Abbildung 5.18 graphisch dargestellt. Aus der Verkürzung der Aufheizzeit $t_{\text{Se,Rampe}}$ ergibt sich eine Erhöhung der Zellperformance. Lediglich der Füllfaktor bei $t_{\text{Se,Rampe}} = 1 \text{ min}$ nimmt im Vergleich zu den längeren Aufheizzeiten ab (nicht gezeigt).

In Abbildung 5.19 sind REM-Aufnahmen der mit verschiedenen Aufheizzeiten hergestellten CIGS-Schichten dargestellt, welche eine Vergrößerung der polykristallinen CIGS-Schicht mit Verkürzung der Aufheizzeit belegen. Diese obere Schicht hat für eine Aufheizzeit von $t_{\text{Se,Rampe}} = 4 \text{ min}$ eine Dicke von ca. 190 nm, für eine Aufheizzeit von $t_{\text{Se,Rampe}} = 2 \text{ min}$ eine Dicke von ca. 300 nm und für eine Aufheizzeit von $t_{\text{Se,Rampe}} = 1 \text{ min}$ eine Dicke von ca. 400 nm. Die Dicke der MoSe₂-Schicht nimmt dabei von ca. 1 µm für $t_{\text{Se,Rampe}} = 4 \text{ min}$ und $t_{\text{Se,Rampe}} = 2 \text{ min}$ auf ca. 1,5 µm für $t_{\text{Se,Rampe}} = 1 \text{ min}$ zu (bei gewählter Auflösung nicht abzulesen).

Die gewählte Aufheizzeit hat also einen großen Einfluss auf die Selenisierung. Bei kürzeren Rampen verdampft in kürzerer Zeit mehr Selen, was in einem höheren Selenpartialdruck im Suszeptor resultiert, da der Selendampf wahrscheinlich einige Zeit braucht, um aus dem Suszeptor zu entweichen. Damit bilden sich dickere CIGS-Schichten und dickere MoSe₂-Schichten.

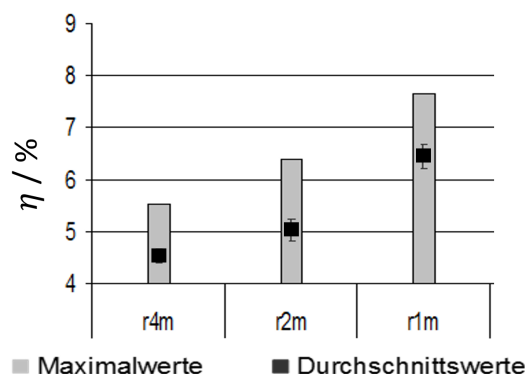


Abbildung 5.18: Maximal- und Durchschnittswerte der Wirkungsgrade für die Aufheizzeiten $t_{\text{Se,Rampe}} = 4 \text{ min}$, $t_{\text{Se,Rampe}} = 2 \text{ min}$ und $t_{\text{Se,Rampe}} = 1 \text{ min}$ der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S_2 -Precursorschichten. [192]

Hier zeigt sich ein begrenzender Faktor bei Selenisierungen mit hohem Selenpartialdruck: Die Umsetzung von Mo zu MoSe_2 auf der Probe. Dazu wird in Abschnitt 4.3.2 die Optimierung für höhere Stabilität des Rückkontakts untersucht.

Einfluss der Selenmenge während der Selenisierung in der Se-Kammer auf Solarzellen aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln

Die Auswirkungen der Variation der Selenmenge wurde im Bereich von $m_{\text{Se}} = 600 \text{ mg}$ bis $m_{\text{Se}} = 900 \text{ mg}$ untersucht. Die Aufheizzeit betrug bei diesen Prozessen $t_{\text{Se,Rampe}} = 1 \text{ min}$ und die Selenisierungszeit $t_{\text{Se}} = 5 \text{ min}$. Die restlichen Prozessparameter für die Selenisierungsprozesse sind in Tabelle 5.7 aufgeführt.

Tabelle 5.7: RTA-Prozessparameter für die Variation der Selenmenge der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S_2 -Precursorschichten. Die variierten Parameter sind hervorgehoben.

Tinte	Susz.-boden	Susz.-deckel	Selenmenge	Prozessdruck	Selenisierungszeit	Selenisierungstemperatur	Aufheizzeit
T32	S3	D3	700 mg	ATM	5 min	550 °C	1 min
T32	S3	D3	800 mg	ATM	5 min	550 °C	1 min
T32	S3	D3	900 mg	ATM	5 min	550 °C	1 min

Die Ergebnisse der Wirkungsgrade werden hier nicht explizit dargestellt. Die Umsetzung der Precursorschichten während der Selenisierung ist bis zu einer Menge von $m_{\text{Se}} = 800 \text{ mg}$ nicht signifikant abhängig von der Selenmenge. Ab $m_{\text{Se}} = 800$ zeigt sich eine leichte Verschlechterung

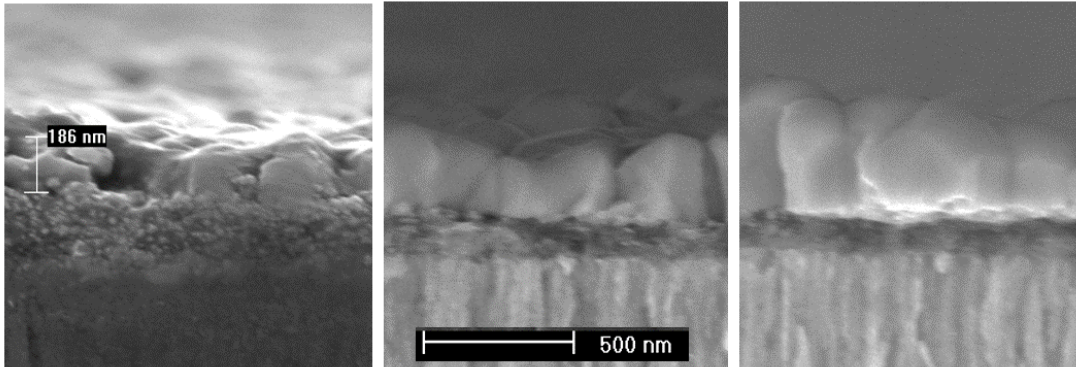


Abbildung 5.19: REM-Bruchkanten-Aufnahmen der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S₂-Precursorschichten, selenisiert mit Aufheizzeiten von $t_{\text{Se,Rampe}} = 4 \text{ min}$, $t_{\text{Se,Rampe}} = 2 \text{ min}$ und $t_{\text{Se,Rampe}} = 1 \text{ min}$.

der Solarzellenperformance. Insgesamt ist die Selenmenge innerhalb der betrachteten Variation kein kritischer Parameter im Selenisierungsprozess und wird im Allgemeinen bei 700 mg belassen.

Einfluss der Selenisierungszeit während der Selenisierung in der Se-Kammer auf Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln

Für die Chalkopyrit-Umsetzung der Precursorschichten ist eine möglichst lange Selenisierungszeit von Vorteil. Gleichzeitig vergrößert sich jedoch mit fortschreitender Selenisierungszeit die Dicke der MoSe₂-Schicht. Für eine optimale Selenisierungszeit ist also zwischen einer langen Selenisierungszeit und dem negativen Effekt einer dicken MoSe₂-Schicht (>1,5 μm) auf die Solarzellenparameter abzuwägen. Gleichzeitig hat die Aufheizzeit einen starken Einfluss auf das Wachstum der MoSe₂-Schicht. Deshalb ändert sich die optimale Selenisierungszeit einer Probe mit der gewählten Aufheizzeit.

Rekord-Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln

Unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Optimierungen konnten mit der Selenisierung von Cu(In,Ga)S₂-Partikeln in der Se-Kammer die in dieser Arbeit höchsten Effizienzen erreicht werden.

In Abschnitt 4.1.4 ist in Tabelle 4.1 eine Übersicht über die verwendeten Tinten und deren atomare Zusammensetzung gegeben. In Abschnitt 5.3.2 wurde versucht, den Einfluss der Tintenparameter auf die Solarzellenparameter zu erörtern. Dabei zeigt sich, dass Tinten mit einem niedrigem Cu-Anteil von Vorteil sind. Bei der Optimierung der Absorberaufbringung und -nachbehandlung wurde deutlich, dass sich eine geringere Precursordicke und ein Heizen der

Precursorschichten günstig auf die Performance der Solarzellen auswirken. In den darauffolgenden Abschnitten wurde der Einfluss der Selenisierungsparameter auf die Kenngrößen der Solarzelle behandelt, darunter der Einfluss der Suszeptoren, des Prozessdrucks, der Aufheizzeit und der Selenisierungszeit. Dabei erwies sich die Selenisierung des Mo-Rückkontakts als begrenzender Faktor für Intensität der Selenisierung. Die Optimierung des Rückkontakts wurde ebenfalls in Abschnitt 4.3.2 behandelt.

Abbildung 5.20 zeigt eine REM-Bruchkanten-Aufnahme einer Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von über 10 %. Hier sind deutlich der Mo- bzw. MoSe₂-Rückkontakt und die typische amorphe, untere Schicht des Absorbers zu sehen. Die Absorberschichten dieser Solarzellen mit $\eta > 10 \%$ haben hier eine Gemeinsamkeit: Die polykristalline Schicht auf der C-reichen unteren Schicht besitzt keine einheitliche Dicke, sondern besteht aus Körnern von 100 nm bis 1 μm Dicke.

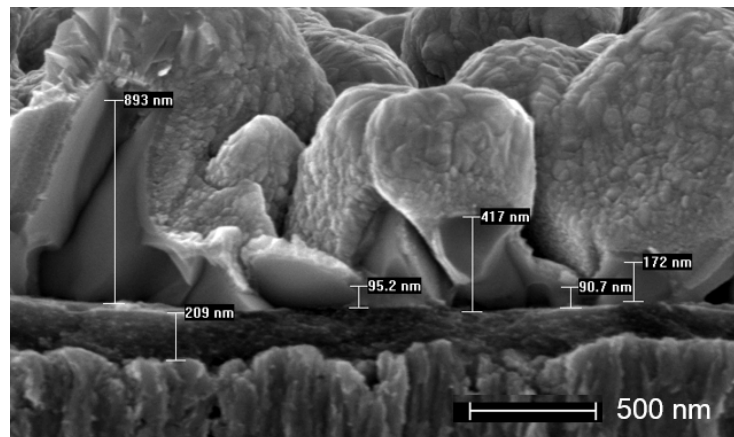


Abbildung 5.20: REM-Bruchkanten-Aufnahme einer Solarzelle mit $\eta > 10 \%$, hergestellt aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln und selenisiert in der Se-Kammer. Der Absorber besteht aus einer 200 nm dicken unteren Schicht mit einer 100 nm - 1000 nm dicken, unregelmäßigen Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Schicht.

Unter Verwendung der Tinte T48 (CGI = 0,8 und GGI = 0,29), bei der ein zweimaliges Waschen ohne Beeinträchtigung der Beschichtungsqualität möglich war, wurden Precursorschichten von ca. 500 nm Dicke auf MoO₃-beschichtetem (60 cm/min, „mittel“) Mo-Rückkontakt abgeschieden. Nach Selenisierung in der Se-Kammer mit Suszeptor S4D3, Aufheizzeit $t_{\text{Se,Rampe}} = 1$ min, Selenisierungszeit $t_{\text{Se}} = 5$ min bei $T_{\text{Se}} = 550$ °C konnten so Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln mit einer Effizienz von bis zu 11,3 % realisiert werden. Abbildung 5.21 zeigt die dazugehörige Stromdichte-Spannungs-Charakteristik und externe Quanteneffizienz.

Hier ist zu erwähnen, dass bei einer CIGS-Schichtdicke von 100 nm bis 1 μm Dicke die Stromdichte $j_{\text{sc}} = 30,2$ mA/cm² und der Solarzellenwirkungsgrad $\eta = 11,3 \%$ relativ hohe Werte

5.4 Solarzellen aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln - Volumenexpansion durch Ersetzen von S durch Se

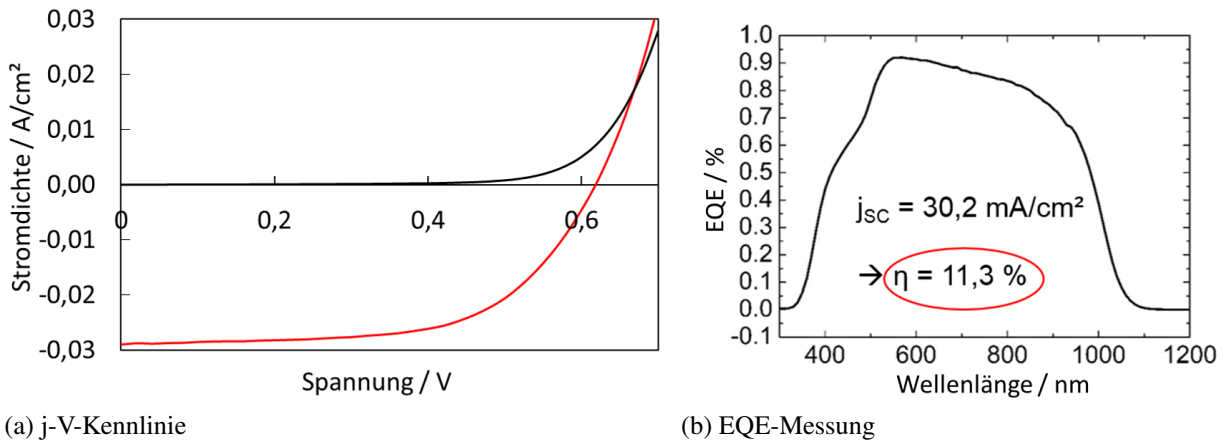


Abbildung 5.21: (a) Stromdichte-Spannungs-Charakteristik mit $\eta = 10,9 \%$, $V_{oc} = 618 \text{ mV}$, $FF = 60,7\%$, $j_{sc} = 29,0 \text{ mA/cm}^2$, $A = 0,25 \text{ cm}^2$ und (b) QE-Messung mit korrigierter $j_{sc} = 30,2 \text{ mA/cm}^2$ und korrigiertem $\eta = 11,3 \%$ der besten mit Cu(In,Ga)S₂-Partikeln hergestellten Zelle, selenisiert in der Se-Kammer.

darstellen. Zu der Zeit der experimentellen Arbeiten an diesem Thema im Rahmen dieser Arbeit (2012) zählten diese Ergebnisse, neben den Ergebnissen von Agrawal et al. [57] mit 12,0 % (2012), die ebenfalls Cu(In,Ga)S₂-Partikel verwendeten, und Brown et. al [196] mit 17,1 % (2012), die bei der Firma Nanosolar mit Selenid-Partikel arbeiteten, zu den weltweit besten Wirkungsgraden, die mit auf nanopartikulären Vorstufen basierende CIGS-Solarzellen erreicht werden konnten.

5.4 Referenz-Solarzellen aus gesputterten Schichten

Für die Entwicklung von Selenisierungsprozessen für alternative Precursor-Materialien war es notwendig, eine gut reproduzierbare und einfach herzustellende Referenz zur Prozesskontrolle einzuführen. Die Herstellung und die Eigenschaften der gesputterten Referenz-Precursorschichten wurden in Abschnitt 4.1.5 beschrieben. In diesem Abschnitt soll nun auf die Selenisierung und Fertigstellung zu Solarzellen von gesputterten Precursorschichten eingegangen werden.

5.4.1 Selenisierung von gesputterten Schichten im Transportgas

Bei der Selenisierung von gesputterten Precursorschichten im Transportgas wurden Standard-Bedingungen wie 1 h Selenisierungszeit und 560 °C Prozesstemperatur eingestellt. Der Temperaturgradient in der erhitzten Zone des Rohrofens ist in den Randbereichen größer als im mittleren Bereich (siehe Abbildung 4.9b in Abschnitt 4.2). Deshalb reagiert die Selentemperatur der Selenquelle im äußeren Bereich sensibler auf eine Positionsänderung als die Proben im mittleren, heißeren Bereich. So ist es möglich, für eine Variation der Selentemperatur entweder die Proben an derselben Position zu belassen und den Abstand Proben-Selenquelle zu variieren, oder aber den Abstand Proben-Selenquelle gleich zu lassen und die Position der Proben zu verändern (wobei sich die Proben temperatur nicht ändert).

Zur Optimierung des Selenisierungsprozesses von gesputterten Schichten im Transportgas wurden die Selentemperatur und damit einhergehend der Abstand Proben-Selenquelle betrachtet. Dabei zeigte sich, dass sich die Veränderung der Selentemperatur kritisch auf die Schichtmorphologie und -adhäsion und damit die Solarzellenperformance auswirkt. Der Proben-Selen-Abstand hat hingegen in dem untersuchbaren Bereich von 25,5 cm - 30,5 cm keine signifikanten Auswirkungen auf die Ausbildung der CIGS-Schicht. Für die Selenisierung von gesputterten Precursor-Schichten erwies sich eine niedrigere Selentemperatur von 460°C als sinnvoll.

Ein SNMS-Tiefenprofil einer 60 min selenisierten Schicht ist in Abbildung 5.22 zu sehen. Die Verhältnisse $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{Ga}+\text{In})$, $\text{CGI} = [\text{Cu}]/([\text{Ga}]+\text{In}]$, und $\text{GGI} = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+\text{In}]$ sind zusammen mit den Intensitäten der Elemente aufgetragen. Die Verhältnisse wurden zur besseren Darstellung mit Faktor 1000 multipliziert. Alberts et al. [43] stellte bei im Se-Dampf selenisierten CIGS-Schichten eine unregelmäßige Oberflächenmorphologie mit einer relativ großen Variation des $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnisses und der Se-Konzentration entlang des Probenquerschnitts fest. Die hier vorgestellten CIGS-Schichten zeigen hingegen eine gleichmäßige Oberflächenmorphologie mit einem relativ konstanten Verhältnis von CGI sowie $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+\text{Ga}+\text{In}]$. Der Anstieg des Se-Gehalts am Rückkontakt kann mit der Bildung von MoSe_2 in Verbindung gebracht werden. Zusätzlich lässt sich die Bildung eines erwünschten Ga-Gradienten entlang des Probenquerschnitts beobachten.

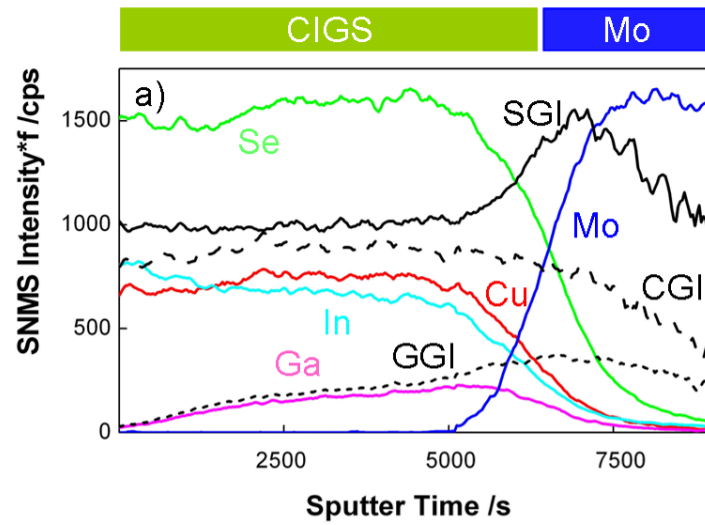
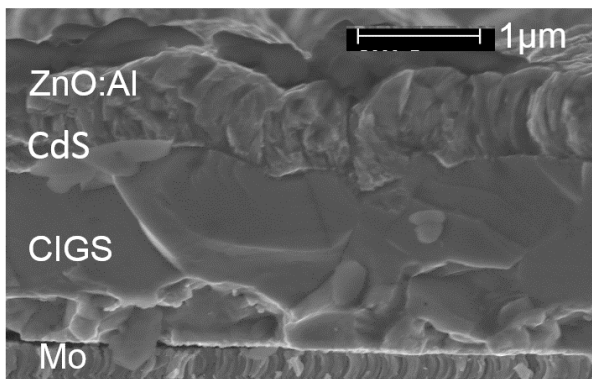
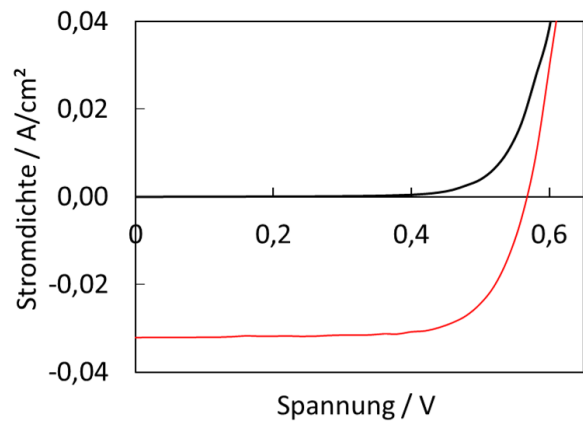


Abbildung 5.22: SNMS-Tiefenprofil einer im Transportgas selenisierten CIGS-Schicht auf Molybdän-beschichtetem Glas, hergestellt aus einer gesputterten Precursorschicht [160]. Die Intensitäten wurden mit Intensitätsfaktoren multipliziert, die mit RFA bestimmt wurden. Die Verhältnisse $[Se]/([Cu]+[Ga]+[In])$, CGI, und GGI wurden zur besseren Darstellung mit Faktor 1000 multipliziert.



(a) REM-Abbildung



(b) j-V-Kennlinie

Abbildung 5.23: (a) REM-Abbildung einer gesputterten, im Transportgas selenisierten Schicht, die zu einer Solarzelle komplettiert wurde. (b) Stromdichte-Spannungs-Charakteristik für die beste Zelle mit $\eta = 13.7\%$; $V_{oc} = 568$ mV, $FF = 72.4\%$, $j_{sc} = 33.3$ mA/cm², $A = 0.24$ cm². Verändert nach [13].

In Abbildung 5.23a) ist die REM-Bruchkanten-Aufnahme einer gesputterten, selenisierten Schicht dargestellt, die zu einer Solarzelle komplettiert wurde. Die Absorberschicht ist ca. 2 μm dick und zeigt eine polykristalline Struktur. In Übereinstimmung mit der erwünschten Zusammensetzung von Cu(In,Ga)Se_2 hat sie eine atomare Zusammensetzung von Cu: 22.1 at.%, In: 20.0 at.%, Ga: 5.4 at.%, and Se: 52.6 at.%, d.h. CGI = 0,87 und GGI = 0,21 (gemessen mit RFA). Gegenüber Standard-CIGS ist hier also der CGI leicht erhöht und der GGI etwas niedriger als der erwünschte Wert von GGI = 0,3. Wie später diskutiert, hat außerdem der Ga-Gradient im Absorber keinen optimalen Verlauf, worin der relativ geringe Wert für V_{oc} begründet sein könnte.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, CIGS-Schichten aus gesputterten Cu-In-Ga-Schichten zu Solarzellen mit über 13 % Wirkungsgrad herzustellen. Abbildung 5.23b zeigt die Stromdichte-Spannungs-Charakteristik für die beste durch Selenisierung im Transportgas hergestellte Zelle.

5.4.2 Selenisierung von gesputterten Schichten in der Se-Kammer

Gesputterte Precursorschichten wurden neben der Selenisierung im Transportgas auch in der Se-Kammer prozessiert. Die Selenisierung in der Se-Kammer wurde in Abschnitt 4.3 beschrieben. Abbildung 5.24 zeigt eine REM-Aufnahme einer CIGS-Schicht, die mit einer Aufheizzeit von 2 min und einer Selenisierungszeit von 5 min im RTA-Ofen selenisiert wurde. Auch hier ist, ähnlich der Selenisierung von anderen Precursorschichten, eine relativ dicke MoSe_2 -Schicht von etwa 0,8 μm zu beobachten.

Trotz der Bildung von polykristallinen CIGS-Schichten konnten mit gesputterten Precursorschichten, die im RTA-Ofen selenisiert wurden, lediglich Wirkungsgrade von bis zu $\eta = 7,5 \%$ realisiert werden. Hier ist zu erwähnen, dass der Prozess für Selenisierung in der Se-Kammer für gesputterte Precursorschichten nicht separat optimiert wurde.

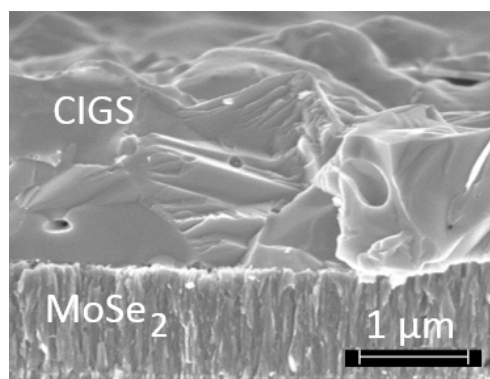


Abbildung 5.24: REM-Bruchkanten-Abbildung einer in der Se-Kammer selenisierten, gesputterten Schicht. Es ist eine polykristalline CIGS-Schicht und eine ca. 0,8 μm dicke MoSe_2 -Schicht zu sehen.

5.5 Diskussion der Leistungsfähigkeit von Solarzellen aus nanopartikulären CIGS-Absorber-Schichten

In den vorigen Abschnitten dieses Kapitels wurden verschiedene alternative Herstellungsmethoden von CIGS- bzw. CIS-Absorbern beschrieben. Für jede Methode wurden dabei die Solarzellen mit der besten Effizienz vorgestellt. Nach einem Überblick über die vorgestellten Solarzellen werden im folgenden Abschnitt elektro-optische Eigenschaften dieser Zellen auf Grundlage der Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken und der externen Quanteneffizienz miteinander verglichen. Dabei werden die vorherrschenden Verlustmechanismen der unterschiedlichen Zelltypen diskutiert. Zum Vergleich werden hier zusätzlich Referenz-Solarzellen aus koverdampftem CIGS mit unterschiedlicher Absorberdicke herangezogen.

5.5.1 Überblick

Die hier ausgewählten Solarzellen sind in Abbildung 5.25 schematisch zur besseren Verdeutlichung der unterschiedlichen Schichtdicken (hier für alle Zellstapel in einheitlichem Maßstab) und in Abbildung 5.26 als REM-Bruchkanten-Aufnahmen (kein einheitlicher Maßstab) dargestellt.

Solarzellen mit Absorberschichten aus **CuInSe₂-Partikeln** (Typ CIGS-NP) wurden in Abschnitt 5.1 beschrieben. Dabei lieferten ca. 200 nm dicke, nicht selenisierte Schichten die beste Effizienz mit 1,1 % (siehe Abschnitt 5.1.1). Dieser Solarzellentyp ist in den Abbildungen 5.25a und 5.26a zu finden.

Solarzellen mit Absorberschichten aus **Cu- und In-Partikeln** (Typ CuIn-NP) wurden in Abschnitt 5.2 beschrieben, welche sowohl im Transportgas (Typ CuIn-NP (1)) als auch in der Se-Kammer (Typ CuIn-NP (2)) selenisiert wurden. Die beste im Transportgas selenisierte Zelle aus Cu- und In-Partikeln erreichte $\eta = 5,6 \%$ Wirkungsgrad (Abschnitt 5.2.1). Wie in den Abbildungen 5.25b und 5.26b gezeigt, besteht die Absorberschicht aus einer 550 nm- 700 nm dicken, polykristallinen CIS-Schicht auf einer 300 nm - 500 nm dicken, porösen und löchrigen Schicht. Die beste in der Se-Kammer selenisierte Zelle aus Cu- und In-Partikeln erreichte $\eta = 3,33 \%$ Wirkungsgrad (Abschnitt 5.2.2). Dieser Solarzellentyp ist in den Abbildungen 5.25c und 5.26c gezeigt. Die Absorberschicht besteht aus einer ca. 1,2 μm dicken, polykristallinen CIS-Schicht ohne Doppelschicht-Struktur. Während der Selenisierung in der Se-Kammer entsteht die typische MoSe₂-Schicht, die hier ca. 1 μm dick ist.

Solarzellen mit Absorberschichten aus **Cu(In,Ga)S₂-Partikeln** wurden in Abschnitt 5.3 beschrieben, die in der Se-Kammer selenisiert wurden (Typ CIGS-NP). Die beste Zelle erreichte, nach Korrektur des Photostroms durch EQE, einen Wirkungsgrad von $\eta = 11,3 \%$ (Abschnitt 5.3.2). Dieser Solarzellentyp ist hier in den Abbildungen 5.25d und 5.26d gezeigt. Die Absorberschicht besteht aus einer unregelmäßigen CIGS-Schicht mit Körnern von 100 nm bis 1 μm Dicke auf einer C-reichen, ca. 200 nm dicken unteren Schicht. Während der Selenisierung in der Se-Kammer entstand hier eine ca. 1,2 μm dicke MoSe₂-Schicht.

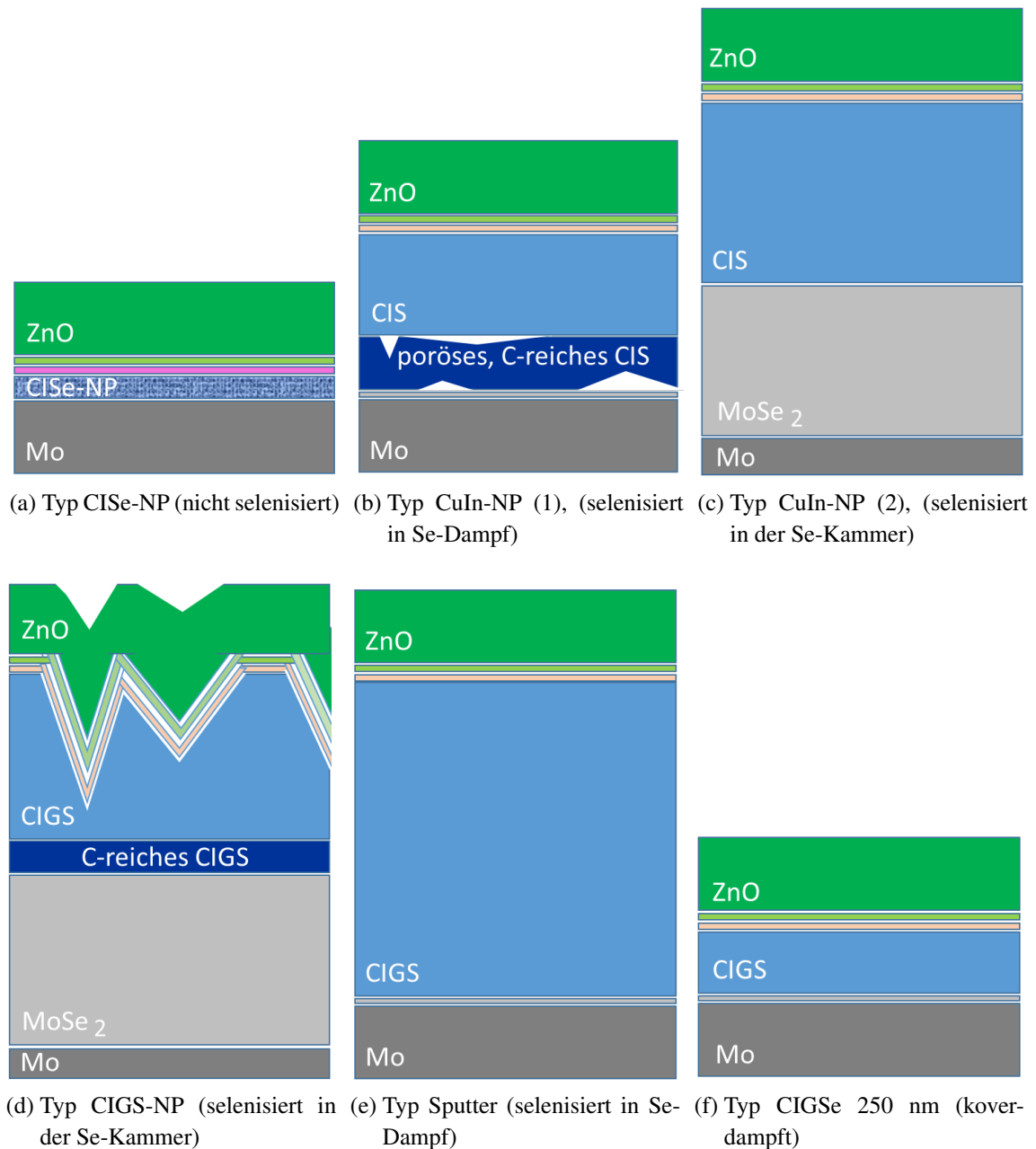
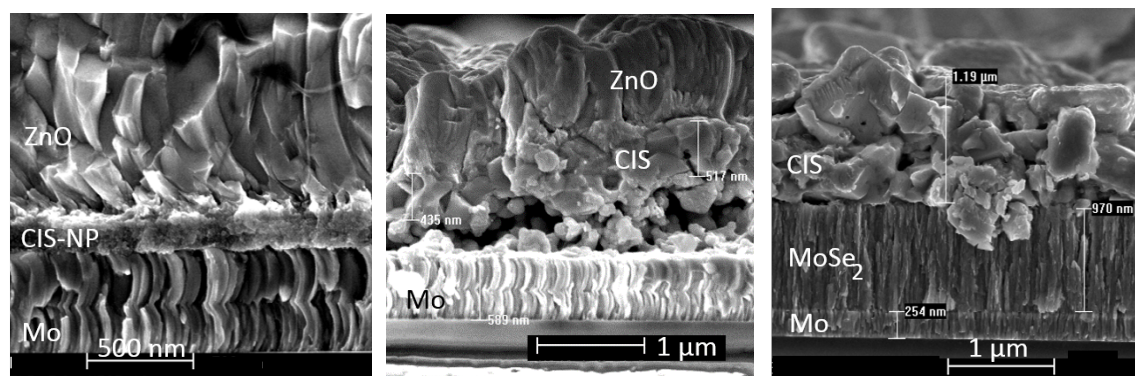
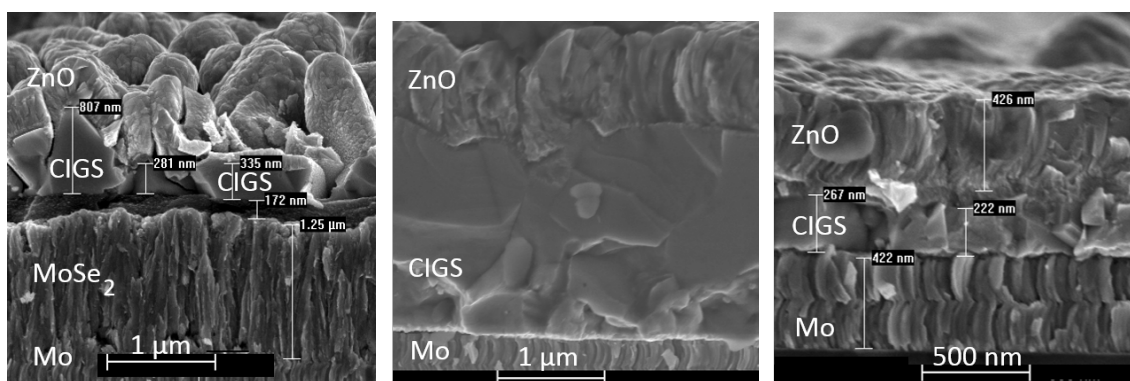


Abbildung 5.25: Schematische Darstellung von Solarzellen mit einer Absorberschicht aus (a) CuInSe_2 -Partikeln, nicht selenisiert (b) Cu- und In-Partikeln, selenisiert im Transportgas (c) Cu- und In-Partikeln, selenisiert in der Se-Kammer (d) Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln, selenisiert in der Se-Kammer (e) gesputterter Precursor-schicht, selenisiert im Transportgas und (f) 250 nm dicker Standard-CIGS-Schicht (Koverdampfung).

5.5 Diskussion der Leistungsfähigkeit von Solarzellen aus nanopartikulären CIGS-Absorber-Schichten



(a) Typ CISe-NP (nicht selenisiert) (b) Typ CuIn-NP (1), (selenisiert in Se-Dampf) (c) Typ CuIn-NP (2), (selenisiert in der Se-Kammer)



(d) Typ CIGS-NP (selenisiert in der Se-Kammer) (e) Typ Sputter (selenisiert in Se-Dampf) (f) Typ CIGSe 250 nm (koverdampft)

Abbildung 5.26: REM-Bruchkanten-Aufnahmen von Solarzellen mit einer Absorberschicht aus (a) CuInSe_2 -Partikeln, nicht selenisiert (b) Cu- und In-Partikeln, selenisiert im Transportgas (c) Cu- und In-Partikeln, selenisiert in der Se-Kammer (d) Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln, selenisiert in der Se-Kammer (e) gesputterter Precursorschicht, selenisiert im Transportgas und (f) 250 nm dicker Standard-CIGS-Schicht (Koverdampfung).

Die Herstellung der **gesputterten Referenz-Solarzellen** (Typ Sputter) wurde in Abschnitt 5.4 beschrieben. Die beste Zelle erreichte $\eta = 13,2 \%$ Wirkungsgrad nach Selenisierung im Transportgas (Abschnitt 5.4.1) und hat eine ca. $2 \mu\text{m}$ dicke CIGS-Absorberschicht. Dieser Solarzellentyp ist in den Abbildungen 5.25e und 5.26e gezeigt.

Die Absorberdicke der hier vorgestellten, alternativ hergestellten Solarzellen liegt prozessbedingt unter der Standard-Dicke von $2 \mu\text{m}$ für CIGS-Solarzellen. Zum Vergleich mit diesen vergleichsweise dünnen, alternativ hergestellten Solarzellen werden hier deshalb Zellen aus koverdampftem CIGS herangezogen, die eine Absorberdicke von 250 nm , 550 nm und 944 nm besitzen (Typ CIGSe 250 nm , CIGSe 550 nm und CIGSe 944 nm). Zusätzlich wird eine Standard-Solarzelle aus koverdampftem CIGS mit $2 \mu\text{m}$ Absorberdicke betrachtet (Typ CIGSe 2000 nm). Der verwendete Koverdampfungsprozess wird in Abschnitt 3.1.4 kurz beschrieben. Die CIGS-Abscheidung wurde bei einer Absorberdicke von 250 nm , 550 nm und 944 nm unterbrochen, wobei die Zusammensetzung der Elemente während der CIGS-Abscheidung nicht der reduzierten Dicke der Absorberschichten angepasst wurde. Über den Bandverlauf der so hergestellten Zellen kann also keine Aussage gemacht werden. Hier ist in Abbildung 5.25f eine schematische Auftragung, in Abbildung 5.26f eine REM-Bruchkanten-Aufnahme der **Zelle mit 250 nm koverdampftem CIGS** zu sehen .

5.5.2 Diskussion der Stromdichte-Spannungs-Kennlinien - Elektrische Verluste

Die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien unter Beleuchtung der oben beschriebenen Solarzellen sind in Abbildung 5.27 dargestellt. Tabelle 5.8 zeigt eine Übersicht über die aus den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien resultierenden Kennlinienparametern Wirkungsgrad η , Leerlaufspannung V_{oc} , Füllfaktor FF und Kurzschlussstromdichte j_{sc} .

Zunächst sollen die **Kennlinien der Solarzellen aus koverdampftem CIGS mit unterschiedlicher Absorberdicke** betrachtet werden. Bei den hier gezeigten Daten verringern sich sowohl die Leerlaufspannung V_{oc} als auch die Kurzschlussstromdichte j_{sc} und der Füllfaktor FF mit abnehmender Absorberdicke. Dies ist typisch für Solarzellen aus dünn abgeschiedenen Absorberschichten, wohingegen sich bei Zellen, deren Absorberschichten durch Ätzen verdünnt wurden, lediglich die Kurzschlussstromdichte reduziert wird und Leerlaufspannung und Füllfaktor konstant bleiben. Dies konnte in der Vergangenheit von anderen Arbeitsgruppen bestätigt werden [197, 198]. Wie auch bei den in der Literatur gezeigten Ergebnissen werden in den hier vorliegenden Charakteristiken für Absorberdicken von 550 nm mit $11,0\%$ relativ hohe Wirkungsgrade im zweistelligen Bereich demonstriert. Für sehr dünne Solarzellen mit $d = 250 \text{ nm}$ verringert sich in den gezeigten Daten wie auch in den Daten in der Literatur die Performance stark. Hier liegt die Absorberdicke in der Größenordnung der Raumladungszone, wie von [199] gezeigt wurde. Des Weiteren konnten Simulationen zeigen, dass die Verringerung der Kurzschlussstromdichte auf eine Kombination von nicht kompletter Absorption und gesteigerter Rückkontakt-Rekombination zurückzuführen ist [200].

5.5 Diskussion der Leistungsfähigkeit von Solarzellen aus nanopartikulären CIGS-Absorber-Schichten

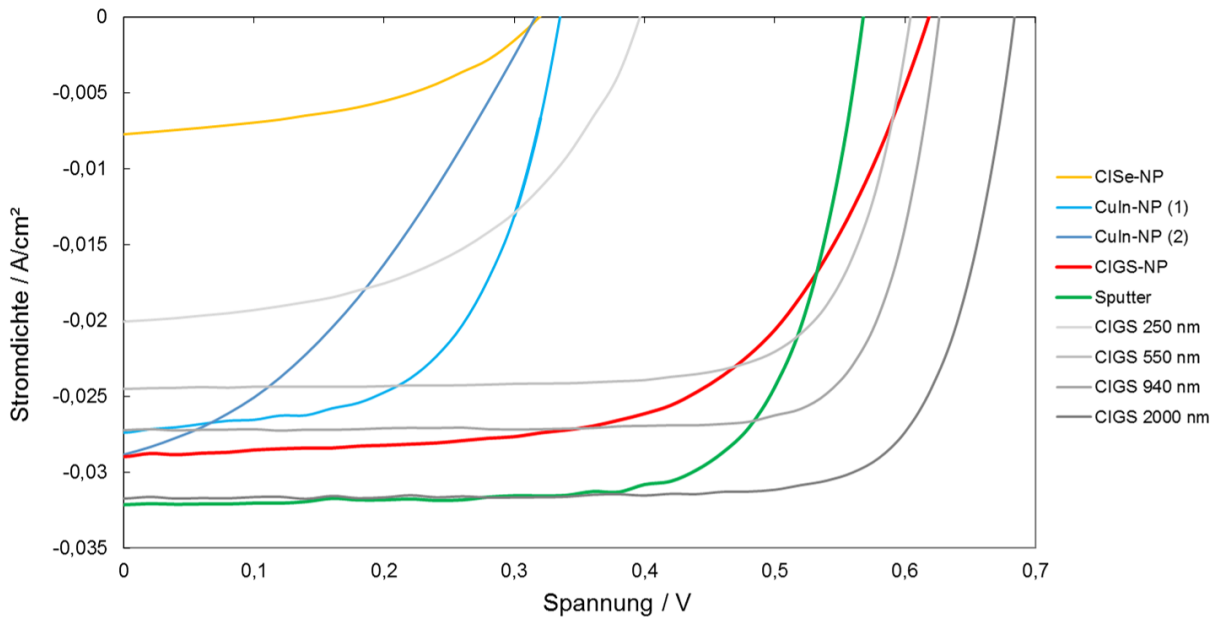


Abbildung 5.27: Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken, gemessen an verschiedenen alternativ hergestellten, nanopartikulären Solarzellen und an Standard-CIGS-Solarzellen mit unterschiedlich dicken Absorberschichten.

Im Folgenden werden die **Kennlinien der alternativ hergestellten Solarzellen und der gesputterten Referenz** betrachtet.

Die Absorberschichten aus CuInSe_2 -Partikeln (Typ CISE-NP) und aus Cu- und In-Partikeln (Typ CuIn-NP (1) und (2)) beinhalten kein Ga. Erwartungsgemäß besitzen sie eine niedrigere Bandlücke und zeigen eine entsprechend geringe Leerlaufspannung V_{oc} zwischen 316 mV und 335 mV. Ga-haltige Solarzellen mit Absorberschichten aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln (Typ CIGS-NP) und aus gesputterten Schichten (Typ Sputter) besitzen dementsprechend höhere Leerlaufspannungen von 618 mV und 568 mV.

Die Solarzelle aus CuInSe_2 -Partikeln (Typ CISE-NP) besitzt eine geringe Absorberdicke von 200 nm. Hier ist die Kurzschlussstromdichte dennoch mit $j_{sc} = 7,7 \text{ mA/cm}^2$ gegenüber der Referenzzelle mit 250 nm koverdampften CIGS ($j_{sc} = 20,1 \text{ mA/cm}^2$) deutlich verringert.

Die Solarzelle aus Cu- und In-Partikeln von Typ CuIn-NP (1) besitzt eine 800 nm - 1,2 μm dicke Absorberschicht, die aus einer geschlossenen, polykristallinen Schicht auf einer löchrigen Schicht besteht. Ihre Kurzschlussstromdichte liegt mit $j_{sc} = 27,4 \text{ mA/cm}^2$ bei dem Wert des Zelltyps CIGSe 944 nm ($j_{sc} = 27,2 \text{ mA/cm}^2$).

Die Solarzelle aus Cu- und In-Partikeln von Typ CuIn-NP (2) besitzt eine homogene, polykristalline Absorberschicht mit ca. 1,2 μm Dicke. Die Werte für Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung sind hier gegenüber Typ CuIn-NP (1) erhöht, jedoch führt ein deutlich verringerter Füllfaktor zu einem verminderten Wirkungsgrad.

Tabelle 5.8: Kennlinien-Parameter aus j-V-Kennlinien, gemessen an verschiedenen alternativ hergestellten, nanopartikulären Solarzellen und an Standard-CIGS-Solarzellen mit unterschiedlich dicken Absorberschichten.

	$\eta / \%$	V_{oc} / mV	$FF / \%$	$j_{sc} / \text{mA/cm}^2$
CIGSe-NP	1,1	319	45,1	7,7
CuIn-NP (1)	5,4	335	58,5	27,4
CuIn-NP (2)	3,3	316	36,5	28,8
CIGS-NP	10,9	618	60,7	29,0
Sputter	13,2	568	72,3	32,1
CIGSe 250 nm	4,0	396	50,0	20,1
CIGSe 550 nm	11,0	604	74,5	24,5
CIGSe 944 nm	13,4	626	78,8	27,2
CIGSe 2000 nm	16,9	684	77,6	31,7

Die Solarzelle aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln (Typ CIGS-NP) hat eine sehr unregelmäßige Absorberdicke von 100 nm - 1 µm Dicke auf einer C-reichen, ca. 200 nm dicken unteren Schicht. Ihre Kurzschlussstromdichte ist bemerkenswert hoch und liegt mit $j_{sc} = 29,0 \text{ mA/cm}^2$ zwischen den Werten der Zelltypen CIGSe 944 nm ($j_{sc} = 27,2 \text{ mA/cm}^2$) und CIGSe 2000 nm ($j_{sc} = 31,7 \text{ mA/cm}^2$). Lediglich der FF ist gegenüber den Referenzzellen verringert. Bei der Solarzelle aus Cu(In,Ga)S₂-Partikeln findet demnach trotz der geringeren und unregelmäßigen Absorberdicke eine hohe Stromsammlung statt.

Die Solarzelle aus einer gesputterten Schicht hat eine Absorberdicke von ca. 2 µm. Verglichen mit der Solarzelle von Typ CIGSe 2000 nm mit $j_{sc} = 31,7 \text{ mA/cm}^2$ besitzt sie mit $j_{sc} = 32,1 \text{ mA/cm}^2$ eine hohe Kurzschlussstromdichte. Die Leerlaufspannung ist jedoch mit $V_{oc} = 568 \text{ mV}$ gegenüber Typ Typ CIGSe 2000 nm mit $V_{oc} = 684 \text{ mV}$ deutlich verringert. Dies wird im nächsten Abschnitt genauer diskutiert.

Die Dunkel- und Hell-Kennlinien der Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken wurden mit dem 1-Dioden-Modell an die Diodengleichung einer realen Solarzelle gefittet (siehe 3.2.4). Dabei erhält man die Fitwerte Diodenfaktor D , Serienwiderstand R_s und Parallelwiderstand R_p . Diese Fit-Werte für die Dunkel- sowie die Hell-Kennlinien sind in Tabelle 5.9 gezeigt.

Der Diodenfaktor D liefert Informationen über den überwiegenden Rekombinationsmechanismus in einem p-n-Übergang (siehe Abschnitt 3.2.4).

Der Parallelwiderstand R_p berücksichtigt den Strom, der intern über Kurzschlüsse abfließt und besitzt idealerweise einen hohen Wert. Der Serienwiderstand R_s berücksichtigt die Widerstände der Zuleitungen, des Rückkontakts und des Frontkontakts und besitzt idealerweise einen niedrigen Wert. Ein negativer Einfluss auf die Solarzellenperformance könnte durch eine dicke MoSe₂-Schicht oder durch einen C-reiche Schicht am Rückkontakt durch einen erhöhten Wert des Serienwiderstand R_s deutlich werden.

Tabelle 5.9: Dunkel- und Hellkennlinien-Fitwerte der verschiedenen alternativ hergestellten Solarzellen und der Standard-CIGS-Solarzellen mit unterschiedlich dicken Absorberschichten.

	D_{dunkel}	$R_{\text{s,dunkel}}$ / Ωcm^2	$R_{\text{p,dunkel}}$ / Ωcm^2	D_{hell}	$R_{\text{s,hell}}$ / Ωcm^2	$R_{\text{p,hell}}$ / Ωcm^2
CISe-NP	2,78	1,88	1061	4,03	1,40	400
CuIn-NP (1)	1,86	0,80	2386	1,87	0,40	301
CuIn-NP (2)	2,75	1,42	178	-	-	-
CIGS-NP	1,89	0,68	2729	3,61	0,32	1272
Sputter	1,54	0,25	2936	1,70	0,17	981
CIGSe 250 nm	2,59	0,08	1493	2,83	0,00	208
CIGSe 550 nm	1,56	0,16	5759	1,49	0,23	1068
CIGSe 944 nm	1,27	0,26	14941	1,21	0,31	1946
CIGSe 2000 nm	1,48	0,29	4214	1,46	0,32	2715

Zunächst sollen die Ergebnisse der **Fits für die Solarzellen aus koverdampfem CIGS** betrachtet werden. Der Diodenfaktor liegt für Absorberdicken von 2000 nm, 944 nm und 550 nm bei Werten zwischen $D \approx 1,2$ und $D \approx 1,5$. Wie oben beschrieben, können Werte zwischen 1 und 2 mit einem thermisch aktivierten Rekombinationsprozess am Interface und/oder über eine Verteilung von Defekt-Zuständen erklärt werden. Für eine Absorberdicke von $d = 250$ nm nimmt er Werte $D > 2$ an. Dies ist ein Indiz dafür, dass eine Rekombinationsbarriere nicht nur durch thermische Energie, sondern auch durch einen Tunnelprozess überwunden wird.

Die Serienwiderstände der Solarzellen aus koverdampfem CIGS nehmen mit der Absorberdicke ab. Sie besitzen verhältnismäßig geringe Werte, wie es für Standard-Solarzellen zu erwarten ist. Eventuell verringert hier die geringere Bildung einer MoSe_2 -Schicht für kürzer abgeschiedene, dünnere Absorber die Serienwiderstände. Die Parallelwiderstände R_p der Zellen aus Koverdampfung nehmen mit der Absorberdicke ebenfalls ab. Dabei besitzen sie bis zu einer Dicke von $d = 550$ nm vergleichsweise hohe Werte. Für die Zelle mit der 250 nm dünnen Absorberschicht nimmt der Wert des Parallelwiderstandes stark ab, was auf eine Erhöhung der Shuntpfade für dünne Zellen hinweist. Dieses Abnehmen des Parallelwiderstandes für sehr dünne Absorberdicken ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Gruppen [201, 202].

Bei den **Fits der Solarzellen mit alternativ hergestellten Absorbern und der gesputterten Referenz** besitzt die Zelle von Typ CISe-NP den höchsten Wert für den Diodenfaktor D . Der große Wert für den Diodenfaktor D ist ein Indiz dafür, dass der vorherrschende Mechanismus in der Zelle Verluste durch Rekombination, unterstützt durch einen Tunnelprozess, darstellt. Unter Beleuchtung verstärkt sich die Nicht-Idealität der Diode. Außerdem besitzt sie mit einer 200 nm dicken Schicht aus CuInSe_2 -Partikeln den dünnsten Absorber. Im Gegensatz zu den Solarzellen aus Koverdampfung, bei denen der Serienwiderstand R_s für dünne Absorberschichten abnimmt, hat der Serienwiderstand hier die höchsten Werte der betrachteten Zellen, obwohl sie nicht sele-

nisiert wurde und deshalb keine MoSe₂-Schicht oder C-reiche Schicht am Rückkontakt besitzt. Der Serienwiderstand R_s und der Parallelwiderstand R_p nehmen beide unter Beleuchtung ab, was auf Photoleitfähigkeit von Zellmaterialien hinweist.

Die Zelle von Typ CuIn-NP (1) hat einen Diodenfaktor von $D \approx 1,9$, der auch unter Beleuchtung konstant ist. Er zeigt damit einen vorherrschenden Verlust über SRH-Rekombination in der Raumladungzone an. Der Serienwiderstand R_s hat einen relativ hohen Wert, wobei der Serienwiderstand R_s und vor allem der Parallelwiderstand R_p beide unter Beleuchtung abnehmen, was auf Photoleitfähigkeit von Zellmaterialien hinweist. Hier scheinen unter Beleuchtung Shuntpfade zu entstehen.

Bei der Solarzelle von Typ CuIn-NP (2) konnte nur die Dunkelkennlinie gefittet werden. Sie hat, verglichen mit der in Se-Dampf selenisierten Probe vom Typ CuIn-NP (1), mit $D > 2$ einen höheren Diodenfaktor. Vergleicht man die Werte für den Serienwiderstand R_s der zwei aus Cu- und In-Partikeln hergestellten Zellen, so besitzt der Wert der in der Se-Kammer selenisierten Zelle mit ihrer 1 μm dicken MoSe₂-Schicht einen deutlich höheren Wert als der Serienwiderstand der in Se-Dampf selenisierten Zelle. Für die Zelle von Typ CuIn-NP (2) zeigt der Parallelwiderstand den niedrigsten Wert der hier vorgestellten Zellen. Hier scheint ein relativ hoher interner Kurzschluss vorzuliegen, was sich auch in dem niedrigen Füllfaktor $FF = 36,5\%$ zeigt. Ob dies auf Risse im Absorber oder eine störende leitende Phase zurückzuführen ist, kann hier nicht nachvollzogen werden.

Die Solarzelle vom Typ CIGS-NP besitzt für die Dunkelkennlinie einen Diodenfaktor im Bereich $1 < D < 2$, der sich unter Beleuchtung auf $D > 3$ stark erhöht. Der Serienwiderstand R_s und der Parallelwiderstand R_p verringern sich leicht unter Beleuchtung und liegen für die Hellkennlinien im Bereich der Werte von koverdampftem CIGS. Trotz der extrem unregelmäßigen CIGS-Schicht mit ihren Körnern von 100 nm bis 1 μm Dicke ist die Entstehung von Shuntpfaden hier nicht erhöht, was vermutlich an der C-reichen, ca. 200 nm dicken unteren Schicht liegt. Des Weiteren sind hier sowohl der Serienwiderstand trotz der C-reichen unteren Schicht als auch die für die Selenisierung in Closed-Space-Konfiguration typische dicke MoSe₂-Schicht nicht signifikant erhöht.

Die Solarzelle vom Typ Sputter besitzt einen Diodenfaktor im Bereich $1 < D < 2$, was mit einem thermisch aktivierten Rekombinationsprozess am Interface und/oder über eine Verteilung von Defekt-Zuständen erklärt werden kann. Sie besitzt einen niedrigen Serienwiderstand R_s . Der Parallelwiderstand R_p liegt für den Fit der Dunkelkennlinie im erwünschten hohen Bereich, nimmt aber für die Hellkennlinie stark ab. Auch hier scheinen unter Beleuchtung Shuntpfade zu entstehen.

Tatsächlich besitzen die mit herkömmlichen Methoden hergestellten Solarzellen mit koverdampften CIGS und insbesondere die mit einer gesputterten Precursorschicht einen niedrigen Serienwiderstand. Den höchsten Serienwiderstand besitzt die Zelle mit einer Absorberschicht aus CuInSe₂-Partikeln. Sie wurde nicht selenisiert und besitzt deshalb keine MoSe₂-Schicht oder C-reiche Schicht am Rückkontakt. Hier könnte der hohe Wert des Serienwiderstandes auf den Einfluss der zahlreichen Korngrenzen und, wie von Korgel et al. gezeigt, auf eine geringe La-

dungsträgermobilität in der nanopartikulären Absorberschicht [56] zurückgeführt werden.

Vergleicht man die Werte der zwei aus Cu- und In-Partikeln hergestellten Zellen, so besitzt der Serienwiderstand der in der Se-Kammer selenisierten Zelle mit ihrer 1 μm dicken MoSe_2 -Schicht einen deutlich höheren Wert als der Serienwiderstand der in Se-Dampf selenisierten Zelle.

Vergleicht man die Zelle aus Cu- und In-Partikeln, deren Absorber in Se-Dampf selenisiert wurde (Typ CuIn-NP (1)), mit den Zellen vom Typ CIGS-NP, Sputter oder mit Zellen mit koverdampftem Absorber, so hat der Serienwiderstand einen leicht erhöhten Wert. Hier könnte die 300 nm -500 nm dicke, poröse untere Schicht des Absorbers den Wert des Serienwiderstandes erhöhen. Die geschlossene, ca. 200 nm dicke untere Schicht des in der Se-Kammer selenisierten Absorbers aus Cu(In,Ga) S_2 -Partikeln (Typ CIGS-NP) zusammen mit der ca. 1,2 μm dicken MoSe_2 -Schicht erhöhen den Serienwiderstand der Zelle jedoch nur gering.

Betrachtet man die Parallelwiderstände der verschiedenen Solarzellentypen, so zeigt sich, dass bei den beiden in Se-Dampf selenisierten Zelltypen CuIn-NP (1) und Typ Sputter die Hellkennlinien-Werte der Parallelwiderstände gegenüber den Werten der Dunkelkennlinien stark verringert sind. Hier bewirkt die Beleuchtung die Ausbildung eines Shunts, eines sogenannten Photoshunts durch photogenerierte Ladungsträger.

Die Solarzelle vom Typ CIGS-NP besitzt einen vergleichsweise hohen Parallelwiderstand. Dabei wirkt sich womöglich die C-reiche Schicht am Rückkontakt der Zelle von Typ CIGS-NP mit ihren extremen Dickschwankungen der Absorberschicht günstig auf das Vermeiden von Shuntpfaden aus.

5.5.3 Diskussion der Externen Quanteneffizienz - Optische Verluste und Rekombination

An einem Großteil der oben genannten Solarzellen wurde eine Messung der externen Quanteneffizienz durchgeführt. Abbildung 5.28 zeigt die spektrale Empfindlichkeit dieser Solarzellen.

Tabelle 5.10 zeigt die optische Bandlücke E_g^{opt} der Absorberschichten der vermessenen Zellen, die durch Extrapolation der EQE-Messung ermittelt werden kann (siehe Abschnitt 3.2.4). Außerdem sind der GGI (soweit verfügbar) und die Leerlaufspannung gezeigt.

Zunächst sollen die Ergebnisse der **EQE-Messungen für die Solarzellen aus koverdampftem CIGS** betrachtet werden. Hier wurden die Solarzellen mit 2000 nm, mit 944 nm und mit 250 nm dicken Absorberschichten vermessen. Dabei verringert sich für die Reduktion der Absorberdicke von 2000 nm auf 944 nm die EQE im langwelligen Bereich stark. Für die Zelle mit 250 nm dünner Absorberschicht ist die Ladungsträgersammlung gegenüber Zellen mit dickeren Absorberschichten im roten sowie im infraroten Bereich reduziert. Des Weiteren zeigen sich neben der typischen Interferenz in der Messung der 250 nm dicken Zelle Verluste durch optische Reflexion, die normalerweise bei glatten Absorberoberflächen zu beobachten ist.

Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen. Lundberg et al. [30] zeigt, dass sich für eine Verringerung der Absorberschichtdicke von 1,8 μm auf 0,8 μm die

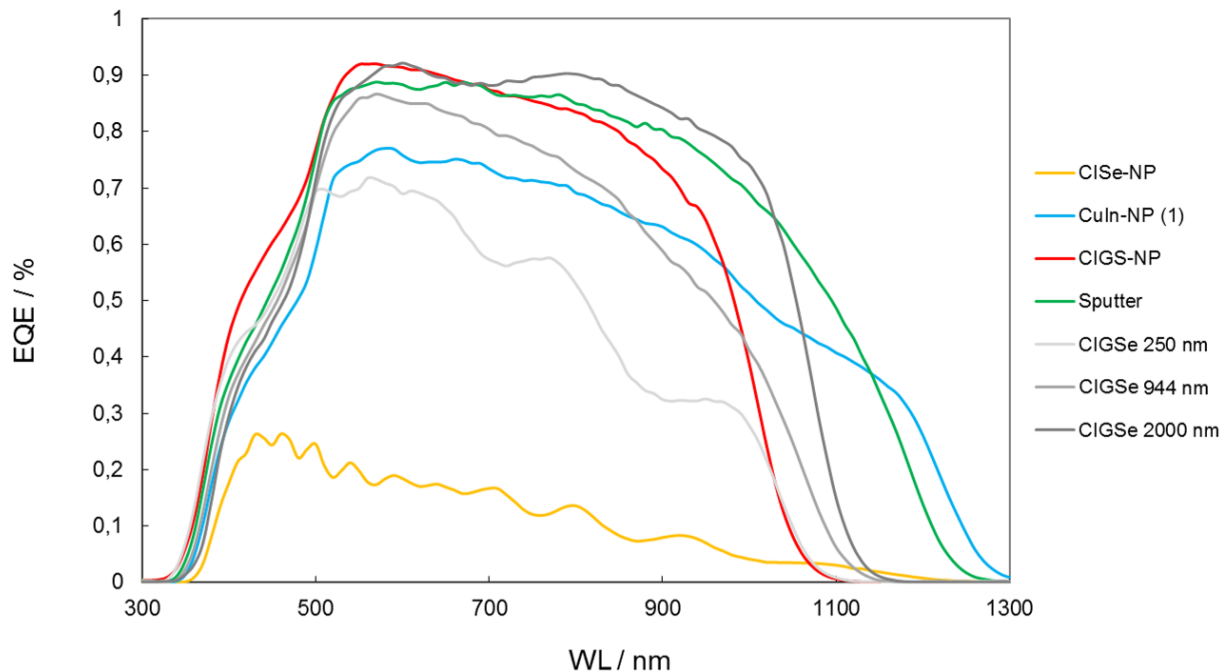


Abbildung 5.28: Externe Quanteneffizienz, gemessen an verschiedenen alternativ hergestellten Solarzellen und an Standard-CIGS-Solarzellen mit unterschiedlich dicken Absorberschichten.

Absorption des einfallenden Spektrums in der CIGS-Schicht nicht signifikant verringern sollte. Trotzdem wird eine Verringerung der EQE im langwelligen Bereich beobachtet. Diese reduzierte Ladungsträgersammlung für niederenergetische Photonen wird mit einer erhöhten Rückkontakt-Rekombination erklärt. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Simulationen von Gloeckler et al. [200]. Nach Rau et al. [203] ist die Reduzierung der EQE im kurzwelligen Bereich in Kombination mit einem erhöhten Diodenfaktor ($D > 2$) ein Hinweis auf Tunnel-Rekombination in der Region nahe des CIGSe/CdS-Übergangs.

Die optische Bandlücke E_g^{opt} der Absorberschichten ist in Tabelle 5.10 aufgeführt. Es sind für die mit EQE vermessenen Zellen mit Absorberdicken von 2000 nm, 944 nm und 250 nm ansteigende Werte zu beobachten. Dies ist auf eine fehlende Bandanpassung bei der Abscheidung der dünneren Schichten aus koverdampftem CIGS zurückzuführen, die Schichtaufbringung wurde wahrscheinlich bei höheren Ga-Werten unterbrochen.

Nun sollen die Ergebnisse der **EQE-Messungen für die alternativ hergestellten Solarzellen und die gesputterte Referenz** betrachtet werden. Hier wurde die externen Quanteneffizienz der Solarzellen von Typ CIGSe-NP, Typ CuIn-NP (1), Typ CIGS-NP und die Referenz Typ Sputter vermessen.

Tabelle 5.10: Übersicht über optische Bandlücken (aus EQE), GGI und Leerlaufspannungen, gemessen an verschiedenen alternativ hergestellten Solarzellen und an Standard-CIGS-Solarzellen mit unterschiedlich dicken Absorberschichten.

	CIGS- NP	CuIn- NP (1)	CIGS- NP	Sputter	CIGSe 250 nm	CIGSe 944 nm	CIGSe 2000 nm
E_g^{opt} (V)	1,050	0,995	1,202	1,023	1,166	1,146	1,134
GGI	0	0	0,25	0,21	-	-	-
V_{oc} / mV	319	335	618	568	396	626	684

In der EQE-Messung der Zelle aus CuInSe_2 -Partikeln (Typ CIGS-NP) ist eine geringe Absorption im roten und im infraroten Bereich zu sehen. Außerdem ist das typische Muster der Interferenz im Absorber mit kurzen Interferenz-Intervallen zu beobachten.

Die Zelle aus Cu- und In-Partikeln (Typ CuIn-NP (1)) mit ihrem Ga-freien Absorber hat eine geringere Bandlücke als die anderen Zellen und zeigt erwartungsgemäß eine Absorption bis zu höheren Wellenlängen. Die Ladungsträgersammlung gegenüber Standard-Zellen ist hier im roten sowie im infraroten Bereich reduziert.

Die Zelle aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln (Typ CIGS-NP) besitzt eine hohe Stromsammlung, die bei höheren Wellenlängen gegenüber der 2000 nm-Standard-CIGS-Zelle leicht verringert ist. Ihr Absorptionsbereich ist aufgrund der höheren Bandlücke verkürzt. Sie zeigt mit $E_g^{\text{opt}} = 1,202$ V den höchsten Wert für die optische Bandlücke dieser Serie. Dies könnte auf die Existenz von S im Absorber zurückzuführen sein. Im Bereich der Verluste durch die CdS-Pufferschicht hat sie gegenüber allen anderen betrachteten Solarzellen eine deutlich erhöhte Stromsammlung. Es ist zu vermuten, dass hier auf der speziellen Absorber-Oberfläche die CdS-Schicht anders aufwächst als auf Standard-CIGS.

Die Zelle vom Typ Sputter besitzt einen breiten Absorptionsbereich. Die Stromsammlung ist vor allem bei höheren Wellenlängen gegenüber einer Standard-Zelle verringert. Die optische Bandlücke hat mit $E_g^{\text{opt}} = 1,023$ V einen vergleichsweise niedrigen Wert, was auf Ga-freie Bereiche in der Absorberschicht schließen lässt. Tatsächlich zeigt das SNMS-Tiefenprofil in Abschnitt 5.4.1 eines gesputterten, in Se-Dampf selenisierten Absorbers einen Anstieg des GGI von $\text{GGI} = 0$ am Frontkontakt zu höheren Werten am Rückkontakt. Damit liegt ein einfacher, monoton ansteigender Ga-Gradient vor. Bei der Referenzprobe aus Koverdampfung wird ein doppelter Ga-Gradient mit höherem GGI am Rück- sowie am Frontkontakt und einem Ga-Minimum innerhalb des Absorbers verwendet. Deshalb liegt bei den Standard-Referenz-Proben aus Koverdampfung ein höherer V_{oc} vor.

5.5.4 Zusammenfassung der Diskussion der Leistungsfähigkeit von Solarzellen aus nanopartikulären CIGS-Absorber-Schichten

Standard-CIGS-Solarzellen mit unterschiedlicher Absorberdicke

Die Referenz-Zellen aus koverdampftem CIGS zeigen eine Verringerung sowohl der Leerlaufspannung als auch der Kurzschlussstromdichte und des Füllfaktors mit abnehmender Absorberdicke. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur [197, 198]. Dabei verringert sich hier der Wirkungsgrad für sehr dünne Solarzellen mit $d = 250$ nm stark. Die Parallelwiderstände der Zellen aus Koverdampfung nehmen mit der Absorberdicke ebenfalls ab, wobei eine starke Abnahme für $d = 250$ nm auf eine Erhöhung der Shuntpfade für dünne Zellen hinweist [201, 202]. Mit der Verringerung der Absorberdicke nehmen die Werte für die optische Bandlücke zu, da hier der Prozess bei höheren Ga-Werten (aufgrund des Ga-Gradienten) unterbrochen wird.

Die Ergebnisse der optoelektronischen Messungen lassen für die sehr dünne Solarzelle ($d = 250$ nm) auf einen vorherrschenden Verlust durch Interface-Rekombination mit Tunneleffekt schließen, bei den restlichen Absorberdicken herrscht nach [179, 180] ein thermisch aktivierten Rekombinationsprozess am Interface und/oder eine Verteilung von Defekt-Zuständen vor.

Solarzellen aus CuInSe_2 -Partikeln (Typ CIGS-NP)

Solarzellen vom Typ CIGS-NP besitzen einen 200 nm dicken Absorber aus CuInSe_2 -Partikeln. Vor allem die Stromsammlung ist gegenüber der Standard-CIGS-Referenzzelle mit 250 nm Absorberdicke verringert. Der Serienwiderstand zeigt einen hohen Wert, obwohl hier keine Doppelschichtstruktur oder vergrößerte MoSe_2 -Schicht am Rückkontakt vorliegen. Korgel et al. [56] konnten zeigen, dass nicht selenisierte Absorberschichten aus CuInSe_2 -Partikeln eine geringe Beweglichkeit der Ladungsträger vorweisen. Auch in der vorliegenden Arbeit lässt sich ein störender Einfluss der in der Schicht enthaltenen und die Nanopartikel umhüllenden Additive auf die Beweglichkeit der Ladungsträger vermuten. Die EQE ist für niedrigere und höhere Wellenlängen reduziert. Die einfallenden Photonen werden am Rückkontakt reflektiert und interferieren im Absorber, was auf eine unvollständige Absorption hinweist.

Des Weiteren können die Ergebnisse der optoelektronischen Messungen mit dem hohen Diodenfaktor nach [179, 180] auf einen vorherrschenden Verlust durch Interface-Rekombination mit Tunneleffekt schließen lassen.

Auch bei der technischen Realisation von Zellen mit dickeren Absorberschichten erweist sich bei diesem Absorber-Typ die Extraktion der Ladungsträger als große Herausforderung. Erwünscht wäre hier eine Verringerung des Serienwiderstandes durch eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit im Absorber. Hierzu ist eine Anpassung der Tintenparameter hinsichtlich der Partikelgröße und der Stabilisatormoleküle notwendig. Des weiteren könnte eine zusätzliche dünne Schicht am Rückkontakt, z.B. aus Kohlenstoff, das Auftreten von Shunts verringern.

Solarzellen aus Cu- und In-Partikeln (Typ CuIn-NP (1))

Solarzellen vom Typ CuIn-NP (1) besitzen eine Absorberschicht aus einer 550 nm - 700 nm dicken, polykristallinen CIS-Schicht auf einer 300 nm - 500 nm dicken, porösen und löchri-gen Schicht mit erhöhtem C-Anteil. Die Stromsammlung ist innerhalb des breiten abgedeckten Spektrums der Ga-freien CIS-Zelle verringert. Der Serienwiderstand R_s zeigt einen relativ hohen Wert, wobei sich ein störender Einfluss der Doppelschichtstruktur mit der porösen und löchri-gen unteren Schicht vermuten lässt.

Zusammenfassend lassen die Ergebnisse der optoelektronischen Messungen auf einen vor-herrschenden Verlust durch über SRH-Rekombination in der Raumladungzone schließen.

Hier könnte die Selenisierungsmethode in Se-Dampf ungünstig sein, da hier die CIS-Schicht auf der Absorberschicht aufwächst und eine löchrige untere Schicht entstehen lässt. Hier wäre ein höherer Se-Partialdruck sinnvoll um das Entstehen der löchri-gen unteren Schicht zu minimieren.

Solarzellen aus Cu- und In-Partikeln (Typ CuIn-NP (2))

Solarzellen vom Typ CuIn-NP (2) besitzen eine Absorberschicht aus einer ca. 1,2 μm dicken, polykristallinen CIS-Schicht ohne Doppelschicht-Struktur. Die 1 μm dicken MoSe_2 -Schicht er-höhrt den Serienwiderstand gegenüber der in Se-Dampf selenisierten Zelle. Des Weiteren ist der Parallelwiderstand durch viele Shuntpfade im Absorber verringert. Die Ergebnisse der optoelek-tronischen Messungen lassen auf einen vorherrschenden Verlust durch Interface-Rekombination mit Tunneleffekt schließen.

Trotz der gelungenen Vermeidung der Doppelschichtstruktur, wie sie nach der Selenisierung von Cu- und In- Partikeln in Se-Dampf entsteht, konnte die Zelleistung hier nicht verbessert werden.

Solarzellen aus Cu(In,Ga) S_2 -Partikeln (Typ CIGS-NP)

Solarzellen vom Typ CIGS-NP besitzen eine Absorberschicht aus einer unregelmäßigen CIGS-Schicht mit Körnern von 100 nm bis 1 μm Dicke auf einer C-reichen, ca. 200 nm dicken un-teren Schicht. Während der Selenisierung in der Se-Kammer entsteht eine ca. 1,2 μm dicke MoSe_2 -Schicht. Bemerkenswert ist hier die hohe Stromsammlung mit Kurzschlussstromdich-te von $j_{sc} = 29,0 \text{ mA/cm}^2$ trotz der teilweise relativ geringen Absorberdicke. Die C-reiche, ca. 200 nm dicke untere Schicht behindert die Solarzellen-Performance nicht, sondern lässt sogar eine Unterdrückung von Shunt-Pfaden vermuten. Des Weiteren wird der Serienwiderstand durch die typische dicke MoSe_2 -Schicht nicht signifikant erhöht. Die Ergebnisse der optoelektroni-schen Messungen lassen auf einen vorherrschenden Verlust durch Interface-Rekombination mit Tunneleffekt schließen.

Eine Verbesserung der Solarzellenperformance könnte hier durch eine Interface-Modifikation, die die Rekombination verringert, gelingen.

Solarzellen aus gesputterten Precursoren (Typ Sputter)

Solarzellen vom Typ Sputter besitzen eine Absorberdicke von ca. 2 μm und zeigen mit $j_{sc} = 32,1 \text{ mA/cm}^2$ eine hohe Stromsammlung und einen breiten Absorptionsbereich. Die Leerlaufspannung ist jedoch gegenüber Standard-CIGS-Zellen deutlich verringert. Des Weiteren zeigt die Messung der EQE eine relativ geringe optische Bandlücke, was auf Ga-freie Bereiche in der Absorberschicht schließen lässt. Tatsächlich zeigen SNMS-Messungen einen Anstieg des GGI von $\text{GGI} = 0$ am Frontkontakt zu höheren Werten am Rückkontakt und damit einen einfachen, monoton ansteigenden Ga-Gradient. Die Ergebnisse der optoelektronischen Messungen lassen auf einen vorherrschenden Verlust durch einen thermisch aktivierten Rekombinationsprozess am Interface und/oder über eine Verteilung von Defekt-Zuständen schließen.

Eine Verbesserung der Zellperformance könnte hier vor allem durch eine Optimierung des Bandverlaufes und eine Erhöhung der Leerlaufspannung erreicht werden. Dazu ist entweder ein doppelter Ga-Gradient mit höherem GGI am Rück- und Frontkontakt und einem Ga-Minimum innerhalb des Absorbers, wie bei den Absorberschichten aus Koverdampfung realisiert, anzustreben, oder es könnte durch eine Nachsulfurisierung (*sulfurisation after selenisation method*), wie sie von der Firma SOLAR FRONTIER realisiert wird, eine erhöhte Bandlücke am Puffer-Interface erreicht werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Vakuumfreie Methoden zur CIGS-Abscheidung benötigen weniger teure Anlagen und versprechen eine bessere Materialausbeute der wertvollen Ausgangsmaterialien als konventionelle vakuumbasierte Verfahren. Deshalb besteht ein anhaltendes Interesse an der Entwicklung dieser alternativen Abscheideprozesse. Ziel dieser Arbeit war es, Verfahren zu entwickeln, die die vakuumfreie Abscheidung von CIGS für photovoltaische Anwendungen verwendbar machen.

Die Selenisierung ist neben der Precursorabscheidung ein zentraler Punkt bei der Herstellung von vakuumbasierten CIGS-Solarzellen. In der Vergangenheit haben sich viele Arbeiten mit der Reaktionskinetik konventionell hergestellter Precursorschichten beschäftigt. Die Reaktionskinetik der Selenisierung von alternativ hergestellten Precursorschichten ist hingegen nur unzureichend bekannt. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war ein Verständnis der Vorgänge während der Selenisierung von auf Suspensionen von Nanopartikeln basierender Precursorschichten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Verfahren zur Herstellung von vakuum-frei abgeschiedenen, auf nanopartikulären Vorstufen basierenden CIGS-Absorber entwickelt. Die Precursorschichten wurden mit einem einfachen Rakelverfahren abgeschieden und in Se-Atmosphäre zum gewünschten Chalkopyrit-Absorber umgesetzt. Für die Precursorherstellung kamen verschiedene Nanopartikel-Typen zum Einsatz: Chalkopyrit-Partikel aus CuInSe_2 , Chalkopyrit-Partikel aus Cu(In,Ga)S_2 und metallische Cu- und In-Partikel. Dabei wurde die CIGS-Kristallisation anhand zweier verschiedener Selenisierungsumgebungen, d.h. in einem offenen System mit niedrigem Se-Partialdruck (Selenisierung im Transportgas) und in einem geschlossenen System mit hohem Se-Partialdruck (Selenisierung in der Se-Kammer) untersucht.

Für die Untersuchung der Reaktionskinetik der Selenisierung von alternativ hergestellten Precursorschichten wurden die Selenisierungsprozesse mehrfach unterbrochen, die Proben analysiert und so die Phasenentwicklung während der Selenisierung für die verschiedenen Materialsysteme betrachtet.

Bei der Selenisierung im Transportgas wurden Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln sowie aus gesputterten Cu-In-Ga-Schichten prozessiert und die Schichten hinsichtlich der Morphologie, der Elementverteilung entlang des Tiefenprofils und der Phasenzusammensetzung mit REM, SIMS/SNMS und (ex-situ-) XRD analysiert. Hier lässt sich während der Selenisierung im

Transportgas eine In-Diffusion in Richtung Probenoberfläche beobachten. Dort reagiert In mit Se zu InSe oder In_2Se_3 . Daraufhin beginnt die Chalkopyrit-Bildung an der Schichtoberfläche, während am Rückkontakt eine Cu-reiche bzw. Ga-reiche Phase zurück bleibt. Nach Ende der Selenisierung ist der Cu-Gradient nicht mehr zu beobachten, der Ga-Gradient verringert sich.

Bei der Selenisierung in der Se-Kammer wurden Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln, aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln sowie aus gesputterten Cu-In-Ga-Schichten prozessiert und die Schichten hinsichtlich der Morphologie und der Phasenzusammensetzung mit REM, Raman und (ex-situ-) XRD analysiert. Hier findet sich im betrachteten Temperaturbereich für nanopartikuläre Precursortypen eine CIS- bzw. CIGS-Bildung ohne das Auftreten weiterer Phasen. Bemerkenswert ist hier die Umsetzung der Schichten aus Cu- und In-Partikeln zu polykristallinen CIS-Schichten ohne das Auftreten der für alternativ hergestellte, nanopartikuläre Precursorschichten bekannte Doppelschichtstruktur.

Für die Vorgänge der CIGS-Bildung während der Selenisierung von nanopartikulären Precursorschichten lassen sich verschiedene *beeinflussende Faktoren* zusammenfassen. In den verschiedenen Selenisierungsumgebungen kommt es, unabhängig vom Precursor-Typ, zu unterschiedlichen *Diffusionsmechanismen*. So ist die verzögerte Cu-Diffusion zur Probenoberfläche hier eine Eigenschaft der Selenisierung im Transportgas. Das verwendete Stabilisator-Molekül und damit die Konfiguration des Kohlenstoffs in der *C-Matrix* behindert die Diffusion der Elemente in verschiedener Weise: Von keiner Behinderung für die mit Natriumcitrat stabilisierten und in der Se-Kammer selenisierten Cu- und In-Partikel, über eine allgemeine Behinderung für in Oleylamin stabilisierte Cu(In,Ga)S_2 -Partikel bis hin zu selektiver Behinderung der Diffusion für Cu, wie von [113] gezeigt. Die Nanopartikel liegen in verschiedenen *Konfigurationen der Elemente* vor. So beinhalten Cu- und In-Partikel kein Ga, und Cu(In,Ga)S_2 -Partikel durchlaufen mit dem zusätzlichen Schwefel einen quaternären Phasenübergang. Cu- und In-Partikel sind reaktiver in Se-Atmosphäre, mit einer CIS-Bildung bei niedrigeren Temperaturen als die Cu(In,Ga)S_2 -Partikel mit stabiler Chalkopyrit-Struktur.

Mit dem Ziel der Verbesserung des Wirkungsgrades vakuum-frei abgeschiedener, auf nanopartikulären Vorstufen basierender CIGS-Solarzellen wurden Solarzellen mit den auf verschiedenen Arten von Nanopartikeln basierenden Absorberschichten hergestellt, charakterisiert und die vorherrschenden Verluste aufgezeigt.

Schichten aus CuInSe_2 -Chalkopyrit-Partikeln konnten direkt und ohne einen Se-Heizschritt zu funktionierenden Solarzellen verarbeitet werden. Diese Absorberschichten sind mit $d = 200$ nm relativ dünn und zeigen eine maximale Effizienz von $\eta = 1,1$ %. Durch eine Strukturierung des Rückkontakts konnte die Lichteinkopplung im roten und infraroten Bereich verbessert und die durchschnittliche Effizienz der Solarzellen um fast 1/5 erhöht werden.

Precursorschichten aus metallischen Cu- und In-Partikeln sind reaktiver in Se-haltiger Atmosphäre als Precursorschichten aus CuInSe_2 -Chalkopyrit-Partikeln. Sie konnten nach Selenisierung im Transportgas zu Solarzellen mit 5,6 % Wirkungsgrad verarbeitet werden. Diese CIS-Schichten besitzen die für alternativ hergestellte Absorberschichten bekannte Doppelschichtstruktur mit einer C-haltigen und löchrigen CIS-Schicht unter einer geschlossenen polykristalli-

nen CIS-Schicht. Nach Selenisierung in der Se-Kammer wurden mit Precursorschichten aus Cu- und In-Partikeln geschlossene CIS-Absorberschichten ohne Doppelschichtstruktur hergestellt.

Während der Selenisierung von Cu(In,Ga)S_2 -Chalkopyrit-Partikeln wird S weitestgehend durch Se ersetzt und es bilden sich geschlossene, polykristalline CIGS-Schichten auf einer kompakten, C-haltigen Schicht. Für diesen Partikeltyp wurde die Precursoraufbringung, Precursornachbehandlung und ein optimierter Prozess für Selenisierung in der Se-Kammer entwickelt. Ein Merkmal dieser Selenisierung in der Se-Kammer mit hohem Se-Partialdruck ist die Bildung von dicken MoSe_2 -Schichten am Mo-Rückkontakt. Durch das Aufbringen einer MoO_3 -Schicht auf den Rückkontakt sowie durch veränderte Mo-Abscheideparameter konnte die Dicke dieser MoSe_2 -Schicht verringert und die Zelleistungen verbessert werden. Unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Optimierungen wurden mit der Selenisierung von Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln die in dieser Arbeit höchsten Effizienzen von 11,3 % gezeigt.

Die opto-elektronischen Eigenschaften der Solarzellen mit den maximalen Wirkungsgraden der verschiedenen Precursor-Systeme wurden mit den Eigenschaften von vergleichbaren Solarzellen aus Vakuum-Herstellung verglichen. Dabei wurde auf Grundlage der Externen Quanteneffizienz und der Werte des Fits an Kennlinien der realen Solarzellen auf die vorherrschenden Verlustmechanismen in den verschiedenen Solarzellen-Typen, die den Wirkungsgrad gegenüber vergleichbaren Solarzellen aus Vakuum-Herstellung verringern, geschlossen.

Bei Solarzellen aus unbehandelten CuInSe_2 -Partikeln ist vor allem die Stromsammlung gegenüber der Standard-CIGS-Referenzzelle verringert. Der Serienwiderstand zeigt einen hohen Wert, obwohl hier keine Doppelschichtstruktur oder vergrößerte MoSe_2 -Schicht am Rückkontakt vorliegen, was auf einen störender Einfluss der in der Schicht enthaltenen und die Nanopartikel umhüllenden Additive auf die Beweglichkeit der Ladungsträger hinweist. Die einfallenden Photonen werden am Rückkontakt reflektiert und interferieren im Absorber, wonach auf eine unvollständige Absorption geschlossen werden kann.

Bei Solarzellen aus Cu- und In-Partikeln, selenisiert im Transportgas, die eine Absorberschicht aus einer polykristallinen CIS-Schicht auf einer porösen und löchrigen Schicht mit erhöhtem C-Anteil besitzen, ist die Stromsammlung innerhalb des breiten abgedeckten Spektrums der Ga-freien CIS-Zelle verringert. Der Serienwiderstand zeigt einen relativ hohen Wert, wobei ein störender Einfluss der Doppelschichtstruktur mit der porösen und löchrigen unteren Schicht vermutet wird.

Bei Solarzellen aus Cu- und In-Partikeln, selenisiert in der Se-Kammer, mit ihrer polykristallinen CIS-Schicht ohne Doppelschicht-Struktur, entsteht während der Selenisierung die typische, ca. 1 μm dicke MoSe_2 -Schicht, welche den Serienwiderstand gegenüber der im Transportgas selenisierten Zelle erhöht. Des Weiteren ist der Parallelwiderstand durch viele Shuntpfade im Absorber verringert.

Solarzellen aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln, selenisiert in der Se-Kammer, besitzen eine Absorberschicht aus einer unregelmäßigen CIGS-Schicht mit Körnern von 100 nm bis 1 μm Dicke auf einer C-reichen unteren Schicht und einer ca. 1,2 μm dicken MoSe_2 -Schicht. Bemerkenswert ist hier die hohe Stromsammlung trotz der relativ geringen Absorberdicke. Die C-reiche unte-

re Schicht behindert die Solarzellen-Performance nicht, sondern lässt sogar eine Unterdrückung von Shunt-Pfaden vermuten.

Insgesamt konnte im Rahmen dieser Arbeit der am ZSW erreichte maximale Wirkungsgrad für vakuum-frei abgeschiedene, auf nanopartikulären Vorstufen basierenden CIGS-Solarzellen von 3,5 % auf 11,3 % gesteigert werden. Des Weiteren ist es gelungen, vakuum-frei abgeschiedene CIS-Solarzellen ohne eine Sinterschritt in reaktiver Se-Atmosphäre, herzustellen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit konnten zum besseren Verständnis der Herstellung von alternativ hergestellten, nanopartikulären CIGS-Absorberschichten beitragen. Aktuell haben diese Schichtsysteme noch nicht die erhofften kommerziellen Vorzüge, da die Herstellungskosten noch zu geringen Wirkungsgraden gegenüber stehen. Prinzipiell ist der Ansatz, mit Vakuumtechnik abgeschiedene Schichten von Dünnschicht-Solarzellen durch aus der Flüssigphase abgeschiedene Schichtsysteme zu ersetzen, ein vielversprechender Ansatz, der in der Zukunft weiterhin von Interesse sein wird.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Phillips, Photovoltaics Report 2018, www.ise.fraunhofer.de (abgerufen 12.08.2018) .
- [2] S. Frontier, Solar Frontier Achieves World Record Thin-Film Solar Cell Efficiency of 22.9 %, Press release, 2017.
- [3] J. Benick, A. Richter, R. Müller, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, S. Riepe, F. Schindler, M. C. Schubert, M. Hermle, A. W. Bett und S. W. Glunz, *IEEE Journal of Photovoltaics* **7**, 1171 (2017).
- [4] M. A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger und A. W. Ho-Baillie, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **25**, 668 (2017).
- [5] C. J. Hibberd, E. Chassaing, W. Liu, D. B. Mitzi, D. Lincot und A. N. Tiwari, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **18**, 434 (2009).
- [6] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, R. Toelle, S. Visbeck, H. Calwer, T. Niesen, H. Vogt, O. Hernández, M. Wendl und F. H. Karg, *Thin Solid Films* **451-452**, 544 (2004).
- [7] K. Zweibel, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **59**, 1 (1999).
- [8] C. J. Stolle, T. B. Harvey und B. A. Korgel, *Current Opinion in Chemical Engineering* **2**, 160 (2013).
- [9] P. Reinhard, S. Buecheler und A. Tiwari, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **119**, 287 (2013).
- [10] J. Ungelenk, V. Haug, A. Quintilla und E. Ahlswede, *Physica Status Solidi RRL* **4**, 58 (2010).
- [11] Q. Guo, S. J. Kim, M. Kar, W. N. Shafarman, R. W. Birkmire, E. A. Stach, R. Agrawal und H. W. Hillhouse, *Nano Letters* **8**, 2982 (2008).
- [12] Q. Guo, G. M. Ford, H. W. Hillhouse und R. Agrawal, *Nano Letters* **9**, 3060 (2009).
- [13] I. Klugius, T. Friedlmeier, V. Haug, A. Quintilla und E. Ahlswede, in *E-MRS Spring Meeting* (EMRS, Nice, 2011).

- [14] V. Haug, A. Quintilla, I. Klugius und E. Ahlswede, *Thin Solid Films* **519**, 7464 (2011).
- [15] B. J. Stanbery, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **27**, 73 (2002).
- [16] R. Herberholz, U. Rau, H. W. Schock, T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, C. Beilharz, K. W. Benz und D. Cahen, *Journal of Applied Physics* **6**, 131 (1999).
- [17] I. V. Bodnar und A. P. Bologna, *Crystal Research and Technology* **17**, 339 (1982).
- [18] W. S. Chen, J. M. Stewart, B. J. Stanbery, W. E. Devaney und R. A. Mickelsen, in *19th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New Orleans, 1987), S. 1445–1447.
- [19] B. Dimmler, H. Dittrich, R. Menner und H. W. Schock, in *19th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, New Orleans, 1987), S. 1454–1460.
- [20] J. E. Jaffe und A. Zunger, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **28**, 5822 (1983).
- [21] P. Nayebi, K. Mirabbaszadeh und M. Shamshirsaz, *Physica B: Condensed Matter* **416**, 55 (2013).
- [22] A. Laemmlle, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2015.
- [23] U. Rau und H. W. Schock, *Solar Cells* (Elsevier Science, Oxford, 2005), S. 303 – 349.
- [24] A. Chirila, S. Buecheler, F. Pianezzi, P. Bloesch, C. Gretener, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, J. Perrenoud, S. Seyrling, R. Verma, S. Nishiwaki, Y. E. Romanyuk, G. Bilger und A. N. Tiwari, *Nature Materials* **10**, 857 (2011).
- [25] S. S. Shafarman, W. N. und L. Stolt, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, hrsg. von A. Luque und S. Hegedus (John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 2010).
- [26] G. Turner, R. Schwartz und J. Gray, in *20th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Las Vegas, 1988), S. 1457–1460 vol.2.
- [27] R. J. Matson, O. Jamjoum, A. D. Buonaquisti, P. E. Russell, L. L. Kazmerski, P. Sheldon und R. K. Ahrenkiel, *Science* **11**, 301 (1984).
- [28] W. N. Shafarman und J. E. Phillips, in *25th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Washington, 1996), S. 917–919.
- [29] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälin, F. V. Kurdesau, A. Tiwari und M. Döbeli, *Thin Solid Films* **480-481**, 433 (2005).
- [30] O. Lundberg, M. Bodegård, J. Malmström und L. Stolt, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **11**, 77 (2003).

-
- [31] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi und A. M. Hermann, *Applied Physics Letters* **65**, 198 (1994).
- [32] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte und M. Powalla, *Physica Status Solidi RRL* **10**, 583586 (2016).
- [33] R. Wuerz, A. Eicke, F. Kessler, P. Rogin und O. Yazdani-Assl, *Thin Solid Films* **519**, 7268 (2011).
- [34] A. Chirila, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler und A. N. Tiwari, *Nature Materials* **12**, 1107 (2013).
- [35] M. Powalla, G. Voorwinden, D. Hariskos, P. Jackson und R. Kniese, *Thin Solid Films* **517**, 2111 (2009).
- [36] Manz AG, 16 Prozent: Manz erzielt neuen Weltrekord bei Wirkungsgrad von CIGS-Dünnschicht-Solarmodulen, Press Release, 2015.
- [37] TSMC Solar, TSMC Solar Commercial-size Modules 1.09 m² Set CIGS 16.5 % Efficiency Record, Press Release, 2015.
- [38] Solibro, 17,52 % efficiency - new world record for solibro's CIGS thin-film panels, Press release, 2018.
- [39] M. Marudachalam, H. Hichri, R. Klenk, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman und J. M. Schultz, *Applied Physics Letters* **67**, 3978 (1995).
- [40] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K.-D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva und F. H. Karg, *Thin Solid Films* **387**, 262 (2001).
- [41] V. Alberts, *Semiconductor Science and Technology* **22**, 585 (2007).
- [42] Y. Goushi, H. Hakuma, K. Tabuchi, S. Kijima und K. Kushiya, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1318 (2009).
- [43] V. Alberts, *Thin Solid Films* **517**, 2115 (2009).
- [44] M. Nakamura, Y. Kouji, Y. Chiba, H. Hakuma, T. Kobayashi und T. Nakada, in *39th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Tampa, 2013), S. 0849–0852.
- [45] A. Laemmle, R. Wuerz und M. Powalla, *Physica Status Solidi RRL* **7**, 631 (2013).
- [46] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann und M. Powalla, *Physica Status Solidi RRL* **8**, 219 (2014).

- [47] K. Kushia, *presented at 5th International Workshop on CIGS Solar Cell Technology* (HZB, Berlin, 2014).
- [48] D. Herrmann, P. Kratzert, S. Weeke, M. Zimmer, J. Djordjevic-Reiss, R. Hunger, L. Bach, P. Lindberg, E. Wallin, O. Lundberg und L. Stolt, *presented at 40th Photovoltaic Specialist Conference* (IEEE, Denver, 2014).
- [49] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier und M. Powalla, *Physica Status Solidi RRL* **9**, 28 (2015).
- [50] Solar Frontier, Solar Frontier Achieves World Record Thin-Film Solar Cell Efficiency: 22.3%, Press Release, 2015.
- [51] W. Liu, D. B. Mitzi, M. Yuan, A. J. Kellock, S. J. Chey und O. Gunawan, **22**, 1010 (2010).
- [52] T. K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen und D. B. Mitzi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **21**, 82 (2013).
- [53] W. Wang, S.-Y. Han, S.-J. Sung, D.-H. Kim und C.-H. Chang, *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 11154 (2012).
- [54] A. R. Uhl, J. K. Katahara und H. W. Hillhouse, *Energy Environmental Science* **9**, 130 (2016).
- [55] R. N. Bhattacharya und W. Batchelor, *Applied Physics Letters* **75**, 1431 (1999).
- [56] V. A. Akhavan, M. G. Panthani, B. W. Goodfellow, D. K. Reid und B. A. Korgel, *Optics Express* **18**, A411 (2010).
- [57] Q. Guo, G. M. Ford, R. Agrawal und H. W. Hillhouse, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **21**, 64 (2013).
- [58] S. M. McLeod, C. J. Hages, N. J. Carter und R. Agrawal, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **23**, 1550 (2015).
- [59] V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le und O. I. Asensio, *Thin Solid Films* **431-432**, 53 (2003).
- [60] G. Norsworthy, C. R. Leidholm, A. Halani, V. K. Kapur, R. Roe, B. M. Basol und R. Matson, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **60**, 127 (2000).
- [61] G. Brown, P. Stone, J. Woodruff, B. Cardozo und D. Jackrel, in *38th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Austin, 2012), S. 003230–003233.
- [62] S. E. Habas, H. A. S. Platt, M. F. A. M. van Hest und D. S. Ginley, *Chemical Reviews* **110**, 6571 (2010).
- [63] T. Todorov und D. B. Mitzi, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 17 (2010).

- [64] H. Azimi, Y. Hou und C. J. Brabec, *Energy Environmental Science* **7**, 1829 (2014).
- [65] Y. E. Romanyuk, H. Hagendorfer, P. Stücheli, P. Fuchs, A. R. Uhl, C. M. Sutter-Fella, M. Werner, S. Haass, J. Stückelberger, C. Broussillou, P.-P. Grand, V. Bermudez und A. N. Tiwari, *Advanced Functional Materials* **25**, 12 (2015).
- [66] D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. Kellock, S. J. Chey, A. Schrott und V. Deline, in *33rd Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, San Diego, 2008), S. 1–5.
- [67] D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, V. Deline und A. G. Schrott, *Advanced Materials* **20**, 3657 (2008).
- [68] D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, L. Gignac und A. G. Schrott, *Thin Solid Films* **517**, 2158 (2009).
- [69] M. Kaelin, D. Rudmann und A. N. Tiwari, *Solar Energy* **77**, 749 (2004).
- [70] S. Ahn, T. H. Son, A. Cho, J. Gwak, J. H. Yun, K. Shin, S. K. Ahn, S. H. Park und K. Yoon, *ChemSusChem* **5**, 1773 (2012).
- [71] A. R. Uhl, C. Fella, A. Chirila, M. R. Kaelin, L. Karvonen, A. Weidenkaff, C. N. Borca, D. Grolimund, Y. E. Romanyuk und A. N. Tiwari, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **5**, 526 (2012).
- [72] W. Zhao, Y. Cui und D. Pan, *Energy Technology* **1**, 131 (2013).
- [73] S. J. Park, J. W. Cho, J. K. Lee, K. Shin, J.-H. Kim und B. K. Min, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **22**, 122 (2014).
- [74] X. Lin, R. Klenk, L. Wang, T. Kohler, J. Albert, S. Fiechter, A. Ennaoui und M. C. Lux-Steiner, *Energy Environmental Science* **9**, 2037 (2016).
- [75] U. Berner und M. Widenmeyer, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **23**, 1260 (2015).
- [76] U. Berner, D. Colombara, J. de Wild, E. V. Robert, M. Schütze, F. Hergert, N. Valle, M. Widenmeyer und P. J. Dale, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **24**, 749 (2016).
- [77] R. N. Bhattacharya, *Journal of the Electrochemical Society* **130**, 2040 (1983).
- [78] G. Hodes, T. Engelhard, C. R. Herrington, L. L. Kazmerski und D. Cahen, *Progress in Crystal Growth and Characterization* **10**, 345 (1984).

- [79] D. Lincot, J. F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Six-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J. P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P. P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen und O. Kerrec, *Solar Energy* **77**, 725 (2004).
- [80] B. M. Basol, M. Pinarbasi, S. Aksu, J. Wang, Y. Matus, T. J. Y. Han, M. Narasimhan und B. Metin, in *23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference* (IEEE, Valencia, 2008), S. 2137.
- [81] A. Duchatelet, G. Savidand, R. Vannier und D. Lincot, *Thin Solid Films* **545**, 94 (2013).
- [82] S. Aksu, S. Pethe, A. Kleiman-Shwarsstein, S. Kundu und M. Pinarbasi, in *38th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Austin, 2012), S. 003092–003097.
- [83] S. Shirakata, T. Murakami, T. Kariya und S. Isomura, *Japanese Journal of Applied Physics* **35**, 191 (1996).
- [84] C.-H. Fischer, H.-J. Muffler, M. Bär, T. Kropp, A. Schönmann, S. Fiechter, G. Barbar und M. C. Lux-Steiner, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 7516 (2003).
- [85] C. Camus, D. Abou-Ras, N. A. Allsop, S. E. Gledhill, T. Koehler, J. Rappich, I. Lauer-mann, M. C. Lux-Steiner und C.-H. Fischer, *physica status solidi (a)* **207**, 129 (2010).
- [86] S. Ahn, C. Kim, J. Yun, M. Kim, J. Lee und K. Yoon, in *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference* (IEEE, Milan, 2007), Band 1, S. 2312.
- [87] S. Ahn, K. Kim und K. Yoon, *Currend Applied Physics* **8**, 766 (2008).
- [88] S. Ahn, K. H. Kim, J. H. Yun und K. H. Yoon, *Journal of Applied Physics* **105**, 113533 (2009).
- [89] A. E. Zaghi, M. Buffiere, G. Brammertz, N. Lenaers, M. Meuris, J. Poortmans und J. Vleugels, *Thin Solid Films* **582**, 18 (2015).
- [90] A. E. Zaghi, M. Buffiere, J. Koo, G. Brammertz, M. Batuk, C. Verbist, J. Hadermann, W. K. Kim, M. Meuris, J. Poortmans und J. Vleugels, *Thin Solid Films* **582**, 11 (2015).
- [91] I. Klugius, R. Miller, A. Quintilla, T. M. Friedlmeier, D. Blázquez-Sánchez, E. Ahlswede und M. Powalla, *Physica Status Solidi RRL* **6**, 297 (2012).
- [92] P. Niyamakom, A. Quintilla, K. Kohler, M. Cemernjak, E. Ahlswede und S. Roggan, *Journals of Materials Chemistry A* **3**, 4470 (2015).
- [93] J. Barbé, J. Eid, E. Ahlswede, S. Spiering, M. Powalla, R. Agrawal und S. Del Gobbo, *Journal of Nanoparticle Research* **18**, 379 (2016).

- [94] M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J. P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P. F. Barbara und B. A. Korgel, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 16770 (2008).
- [95] V. A. Akhavan, B. W. Goodfellow, M. G. Panthani, D. K. Reid, D. J. Hellebusch, T. Adachi und B. A. Korgel, *Energy & Environmental Science* **3**, 1600 (2010).
- [96] V. A. Akhavan, B. W. Goodfellow, M. G. Panthani, C. Steinhagen, T. Harvey, C. J. Stolle und B. A. Korgel, *Journal of Solid State Chemistry* **189**, 2 (2012).
- [97] B. M. Basol, *Thin Solid Films* **361-362**, 514 (2000).
- [98] A. Uhl, M. Koller, A. Wallerand, C. Fella, L. Kranz, H. Hagendorfer, Y. Romanyuk, A. Tiwari, S. Yoon, A. Weidenkaff, T. Friedlmeier, E. Ahlswede, D. VanGenechten und F. Stassin, *Thin Solid Films* **535**, 138 (2013).
- [99] A. R. Uhl, P. Fuchs, A. Rieger, F. Pianezzi, C. M. Sutter-Fella, L. Kranz, D. Keller, H. Hagendorfer, Y. E. Romanyuk, F. LaMattina, S. Yoon, L. Karvonen, T. Magorian-Friedlmeier, E. Ahlswede, D. VanGenechten, F. Stassin und A. N. Tiwari, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **23**, 1110 (2015).
- [100] C. Eberspacher, C. Fredric, K. Pauls und J. Serra, *Thin Solid Films* **387**, 18 (2001).
- [101] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, T. Meyer, H. Zogg und A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* **431-432**, 58 (2003).
- [102] B. M. Basol, V. K. Kapur, G. Norsworthy, A. Halani, C. R. Leidholm und R. Roe, *Electrochemical and Solid-State Letters* **1**, 252 (1998).
- [103] I. Klugius, C. Gemmel, A. Quintilla, V. Haug und E. Ahlswede, in *35th Photovoltaic Specialists Conference (IEEE, Honolulu, 2010)*, S. 003446–003449.
- [104] I. Klugius, R. Miller, A. Quintilla, T. M. Friedlmeier, D. Blázquez-Sánchez, E. Ahlswede und M. Powalla, *Thin Solid Films* **535**, 107 (2013).
- [105] C. Kind, C. Feldmann, A. Quintilla und E. Ahlswede, *Chemistry of Materials* **23**, 5269 (2011).
- [106] F. Roux, S. Amtablian, M. Anton, G. Besnard, L. Bilhaut, P. Bommersbach, J. Braillon, C. Cayron, A. Disdier, H. Fournier, J. Garnier, A. Jannaud, J. Jouhannaud, A. Kaminski, N. Karst, S. NoÛ«l, S. Perraud, O. Poncelet, O. Raccurt, D. Rapisarda, A. Ricaud, D. Rouchon, M. Roumanie, E. Rouviere, O. Sicardy, F. Sonier, K. Tarasov, F. Tardif, M. Tomassini und J. Villanova, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **115**, 86 (2013).
- [107] F. J. Garcia und M. S. Tomar, *Japanese Journal of Applied Physics* **22-1**, 535 (1983).

- [108] J. K. J. van Duren, C. Leidholm, A. Pudov, M. R. Robinson und Y. Roussillon, in *17th International Photovoltaic Solar Energy Conference (PVSEC, Fukoka, Japan, 2007)*, Band 17, S. PL5–3.
- [109] J. K. J. van Duren, B. M. Sager und M. R. Robinson, Solar cell absorber layer formed from metal ion precursors, Patent, 2008.
- [110] R. Marti, L. Oliveira, T. S. Lyubenova, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot und J. Carda, *Journal of Alloys and Compounds* **650**, 907 (2015).
- [111] S. Jeong, B.-S. Lee, S. Ahn, K. Yoon, Y.-H. Seo, Y. Choi und B.-H. Ryu, *Energy Environmental Science* **5**, 7539 (2012).
- [112] Y. Cai, J. C. W. Ho, S. K. Batabyal, W. Liu, Y. Sun, S. G. Mhaisalkar und L. H. Wong, *ACS Applied Materials & Interfaces* **5**, 1533 (2013).
- [113] S. Ahn, S. Rehan, D. G. Moon, Y.-J. Eo, S. Ahn, J. H. Yun, A. Cho und J. Gwak, *Green Chemistry* **19**, 1268 (2017).
- [114] M. Wang und K.-L. Choy, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 16640 (2016).
- [115] R. Steudel und E.-M. Strauss, *Advances in Inorganic Chemistry* **28**, 135 (1984).
- [116] K. Kushiya, A. Shimizu, K. Saito, A. Yamada und M. Konagai, in *1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (IEEE, Hawaii, 1994)*, No. 1, S. 87.
- [117] F. B. Dejene und V. Alberts, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, 22 (2005).
- [118] S. Ahn, C. Kim, J. Yun, J. Lee und K. Yoon, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 1836 (2007).
- [119] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer und A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* **480-481**, 486 (2005).
- [120] K. R. Reddy, I. Forbes, R. Miles, M. Carter und P. Dutta, *Materials Letters* **37**, 57 (1998).
- [121] L. L. Kerr, S. Kim, S. Kincal, M. Ider, S. Yoon und T. J. Anderson, in *29th Photovoltaic Specialist Conference (IEEE, ADDRESS, 2002)*, No. 1, S. 676.
- [122] F. O. Adurodija, J. Song, K. H. Yoon, S. K. Kim, S. D. Kim, S. H. Kwon und B. T. Ahn, *Journal Material Science: Materials in Electronics* **9**, 361 (1998).
- [123] D. Cammack, K. Shahzad und T. Marshall, *Applied Physics Letters* **56**, (1989).
- [124] M. Kawamura, T. Fujita, A. Yamada und M. Konagai, *Journal of Crystal Growth* **311**, 753 (2009).

- [125] S. Kosaraju, I. Repins und C. A. Wolden, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **763**, B8.19 (2003).
- [126] S. Ishizuka, H. Shibata, A. Yamada, P. Fons, K. Sakurai, K. Matsubara und S. Niki, *Applied Physics Letters* **91**, 041902 (2007).
- [127] J. Bekker, V. Alberts und M. J. Witcomb, *Thin Solid Films* **387**, 40 (2001).
- [128] S. Yamanaka, B. E. McCandless und R. W. Birkmire, in *23th Photovoltaic Specialist Conference* (IEEE, ADDRESS, 1993), S. 607–612.
- [129] A. Katsui und T. Iwata, *Thin Solid Films* **347**, 151 (1999).
- [130] F. Hergert, R. Hock, A. Weber, M. Purwins, J. Palm und V. Probst, *Journal of Physics: Conference Series* **66**, 1903 (2005).
- [131] E. Rudigier, J. Djordjevic, C. von Klopmann, B. Barcones, A. Perez-Rodriguez und R. Scheer, *Journal of Physics: Conference Series* **66**, 1954 (2005).
- [132] P. Berwian, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2005.
- [133] M. Purwins, A. Weber, P. Berwian, G. Müller, F. Hergert, S. Jost und R. Hock, *Journal of Crystal Growth* **287**, 408 (2006).
- [134] S. Jost, F. Hergert, R. Hock, J. Schulze, A. Kirbs, T. Voss, M. Purwins und M. Schmid, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91**, 636 (2007).
- [135] S. A. Möckel, A. Hölzing, R. Hock und P. J. Wellmann, *Thin Solid Films* **535**, 133 (2013).
- [136] B. Capon, R. Dierick, Z. Hens und C. Detavernier, *Thin Solid Films* **612**, 208 (2016).
- [137] D. L. Schulz, C. J. Curtis, R. A. Flitton, H. Wiesner, J. Keane, R. J. Matson, K. M. Jones, P. A. Parilla, R. Noufi und D. S. Ginley, *Journal of Electronic Materials* **27**, 433 (1998).
- [138] T. Wada, Y. Matsuo, S. Nomura, Y. Nakamura, A. Miyamura, Y. Chiba, A. Yamada und M. Konagai, *physica status solidi (a)* **203**, 2593 (2006).
- [139] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 2. Ausg. (Oxford University Press, Oxford, 2001).
- [140] H. C. Hamaker, *Physica* **4**, 1058 (1937).
- [141] G. Lagaly, O. Schulz und R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1997).
- [142] B. Derjaguin und L. Landau, *Acta physicochim. URSS* **14**, 633 (1941).

- [143] E. J. W. Verwey und J. T. G. Overbeek, *Journal of Colloid Science* **10**, 224 (1955).
- [144] A. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, R. Hunter, L. Koopal und J. Lyklema, *Journal of Colloid and Interface Science* **309**, 194 (2007).
- [145] J. Swenson, M. V. Smalley und H. L. M. Hatharasinghe, *Physical Review Letters* **81**, 5840 (1998).
- [146] Y. Mao, M. Cates und H. Lekkerkerker, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **222**, 10 (1995).
- [147] H. Schmidt, R. Nass, M. A. S. Schmitt, T. Benthien und S. Albayrak, *Journal de Physique IV France* **03**, C7 (1993).
- [148] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan und M. A. El-Sayed, *Chemical Reviews* **105**, 1025 (2005).
- [149] H. Goesmann und C. Feldmann, *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 1362 (2010).
- [150] E. J. Lavernia, A. Newbery, B. Ahn, P. Pao und S. Nutt, *Advanced Materials and Processing IV* **29**, 21 (2007).
- [151] Q. Zhang, J. Kano und F. Saito, *Handbook of Powder Technology* **12**, 509 (2007).
- [152] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko und C. J. O'Connor, *Chemical Reviews* **104**, 3893 (2004).
- [153] T. Dwars, E. Paetzold und G. Oehme, *Angewandte Chemie* **117**, 7338 (2005).
- [154] U. Jeong, Y. Wang, M. Ibisate und Y. Xia, *Advanced Functional Materials* **15**, 1907 (2005).
- [155] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang und T. Hyeon, *Angewandte Chemie* **119**, 4714 (2007).
- [156] N. Pinna und M. Niederberger, *Angewandte Chemie* **120**, 5372 (2008).
- [157] C. N. R. Rao, A. Müller und A. K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- [158] A. Gutsch, H. Mühlenweg und M. Krämer, *Small* **1**, 30 (2005).
- [159] D. Vollath, *Nanomaterials* (Wiley-VCH, Weinheim, 2008, S. 71).
- [160] V. Haug, I. Klugius, T. M. Friedlmeier, A. Quintilla und E. Ahlswede, *Journal of Photonics for Energy* **1**, 018002 (2011).
- [161] G. Voorwinden, R. Kniese, P. Jackson und M. Powalla, in *22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference* (PVSEC, Milan, 2007), S. 2115–2118.

- [162] M. Powalla und B. Dimmler, *Thin Solid Films* **387**, 251 (2001).
- [163] C. Gemmel, Bachelor's Thesis, FH Bingen, 2010.
- [164] W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **17**, 43 (1913).
- [165] J. Brentano, *Proceedings of the Physical Society of London* **37**, 184 (1924).
- [166] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy; An Introduction* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998).
- [167] H. Tanino, H. Deai und H. Nakanishi, *Japanese Journal of Applied Physics* **32**, 436 (1993).
- [168] W. Witte, Dissertation, Erlangen, 2011.
- [169] H. Tanino, T. Maeda, H. Fujikake, H. Nakanishi, S. Endo und T. Irie, *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **45**, 23 (1992).
- [170] V. Izquierdo-Roca, A. Shavel, E. Saucedo, S. Jaime-Ferrer, J. Álvarez García, A. Cabot, A. Pérez-Rodríguez, V. Bermudez und J. Morante, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 83 (2011).
- [171] G. Lucovsky, A. Mooradian, W. Taylor, G. Wright und R. Keezer, *Solid State Communications* **5**, 113 (1967).
- [172] K. Nagata, K. Ishibashi und Y. Miyamoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **20**, 463 (1981).
- [173] N. Kuroda und Y. Nishina, *Solid State Communications* **28**, 439 (1978).
- [174] M. Zolfaghari, K. Jain, H. Mavi, M. Balkanski, C. Julien und A. Chevy, *Materials Science and Engineering: B* **38**, 161 (1996).
- [175] J. Weszka, P. Daniel, A. Burian, A. M. Burian und A. T. Nguyen, *Journal of Non-Crystalline Solids* **265**, 98 (2000).
- [176] N. M. Gasanly, S. A. El-Hamid, L. G. Gasanova und A. Z. Magomedov, *physica status solidi (b)* **169**, K115 (1992).
- [177] J. Ungelenk, Master's thesis, Universität Kassel, 2009.
- [178] P. Würfel, *Physik der Solarzelle* (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000).
- [179] U. Rau und H. W. Schock, *Applied Physics A* **69**, 131 (1999).
- [180] H. Schock und R. Scheer, *Chalcogenide Photovoltaics* (Wiley-Vch, Singapore, 2011).

- [181] O. Madelung, *Grundlagen der Halbleiterphysik* (Springer, Heidelberg, 1969).
- [182] S. Britting, A. Borkowski, C. Dütsch, R. Simon und K.-U. van Osten, *Plasma Processes and Polymers* **6,1**, 25 (2009).
- [183] M. Schlott, A. Kastner, M. Schultheis, C. Simons, C. Stegmann und M.-L. Goyallon, in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference (PVSEC, Hamburg, 2009)*, S. 2473 – 2477.
- [184] G. S. Chen, J. C. Yang, Y. C. Chan, L. C. Yang und W. Huang, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1351 (2009).
- [185] J.-C. Chang, C.-C. Chuang, J.-W. Guo, S.-C. Hsu, H.-R. Hsu, C.-S. Wu und T.-P. Hsieh, *Nanoscience and Nanotechnology Letters* **3**, 200 (2011).
- [186] M. Purwins, R. Enderle, M. Schmid, P. Berwian, G. Müller, F. Hergert, S. Jost und R. Hock, *Thin Solid Films* **515**, 5895 (2007).
- [187] RTA Bild Annealsys, Retrieved on 27/05/2016 from <http://www.annealsys.com/annealsys-products/rtp-rtcvd/as-one.html>.
- [188] J. H. Han, S. Rehan, D. G. Moon, A. Cho, J. Gwak, K. H. Yoon, S. K. Ahn, J. H. Yun, Y. J. Eo und S. Ahn, *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 6319 (2016).
- [189] R. Mainz, A. Weber, H. Rodriguez-Alvarez, S. Levchenko, M. Klaus, P. Pistor, R. Klenk und H.-W. Schock, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **23**, 1131 (2014).
- [190] S. Rehan, K. Y. Kim, J. Han, Y.-J. Eo, J. Gwak, S. K. Ahn, J. H. Yun, K. Yoon, A. Cho und S. Ahn, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 5261 (2016).
- [191] R. Hünig, Master's thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2012.
- [192] J. Richter, Bachelor's Thesis, FH Aalen, 2012.
- [193] S. Ahn, K. Kim und K. Yoon, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **313-314**, 171 (2008).
- [194] D. Cahen und R. Noufi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **53**, 991 (1992).
- [195] K. Mills, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides* (Butterworths, London, 1974).
- [196] G. Brown, P. Stone, J. Woodruff, B. Cardozo und D. Jackrel, *IEEE Proceedings 38th Photovoltaic Specialists Conference Austin* (2012).

- [197] K. Ramanathan, R. Noufi, B. To, D. Young, R. Bhattacharya, M. Contreras, R. Dhere und G. Teeter, in *4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (IEEE, Hawaii, 2006), S. 380–383.
- [198] Z. Jehl, F. Erfurth, N. Naghavi, L. Lombez, I. Gerard, M. Bouttemy, P. Tran-Van, A. Etcheberry, G. Voorwinden, B. Dimmler, W. Wischmann, M. Powalla, J. Guillemoles und D. Lincot, *Thin Solid Films* **519**, 7212 (2011).
- [199] Z. Jehl, Dissertation, University Paris Sud-Orsay, 2012.
- [200] M. Gloeckler und J. R. Sites, *Journal of Applied Physics* **98**, 103703 (2005).
- [201] T. Negami, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, N. Kohara und T. Wada, in *2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Energy Conversion* (WCPEC, Vienna, 1998), Band 1, S. 1181–1184.
- [202] W. N. Shafarman, R. W. Birkmire, S. Marsillac, M. Marudachalam, N. Orbey und T. W. F. Russell, in *26th Photovoltaic Specialists Conference* (IEEE, Anaheim, 1997), Band 1, S. 331–334.
- [203] U. Rau, *Applied Physics Letters* **74**, 111 (1999).
- [204] W. Witte, R. Kniese, A. Eicke und M. Powalla, in *4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (IEEE, Waikoloa, USA, 2006), S. 553.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Phasendiagramm von CuInSe_2	6
2.2	Einheitszelle der Chalkopyrit-Stuktur und Bandabstand E_g in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten a	7
2.3	REM-Bruchkanten-Aufnahme einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle	8
2.4	Schematischer Bandverlauf einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle	9
2.5	Übersicht über die verschiedenen CIGS-Herstellungsmethoden	10
2.6	Schematische Darstellung der Stabilisierungsmechanismen von Nanopartikeln . .	21
2.7	Darstellung des elektrostatischen Potentialverlaufs Ψ im Bereich der elektrochemischen Doppelschicht einer geladenen Oberfläche und der Darstellung der Gesamtwechselwirkungsenergie W_{np}	22
2.8	TEM-Bild von CuInS_2 -Nanopartikeln	24
3.1	Präparative Methoden zur precursorbasierten Solarzellenherstellung	26
3.2	Schematische Darstellung des Rakelvorgangs	27
3.3	Abbildung einer fertig prozessierten Solarzelle	30
3.4	Stromdichte-Spannungs-Charakteristik einer idealen Solarzelle	35
3.5	Elektrisches Ersatzschaltbild einer Solarzelle	36
4.1	Schematische Übersicht der verwendeten Precursorschicht-Typen	40
4.3	Raman-Spektrum einer Schicht aus CuInSe_2 -Partikeln	43
4.4	Tintenherstellung mit Cu- und In-Partikeln, sowie REM-Bruchkanten-Aufnahme einer Precursorschicht aus Cu- und In-Partikeln	45
4.5	SNMS-Tiefenprofile einer Precursorschicht aus Cu- und In-Partikeln	46
4.7	REM-Bruchkantenaufnahme und 3-D-Mikroskop-Messung der Schichtoberfläche einer gesputterten Referenz-Precursorschicht	50
4.8	Phasendiagramm Cu-Ga-In, XRD-Diffraktogramm und schematische Darstellung einer gesputterten Precursorschicht	51
4.9	Schematische Darstellung der Selenisierung im Transportgas, und der Rohrofen der Marke CARBOTITE	53
4.10	Verlauf der Proben- und Selenquellen-Temperatur bei der Selenisierung im Transportgas	55

4.11	Temperaturprofile der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas	58
4.12	REM-Aufnahmen der Proben der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas	59
4.13	SNMS-Tiefenprofile der Proben aus Cu- und In-Partikeln der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas 1	61
4.14	SNMS-Tiefenprofile der Proben aus Cu- und In-Partikeln der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas 2	63
4.15	SNMS-Tiefenprofile der gesputterten Proben der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas	64
4.16	XRD-Daten der Proben der Abbruchserie der Selenisierung im Transportgas . . .	66
4.17	EQE-Messungen an Cu- und In-Partikel-Solarzellen mit unterschiedlich lange im Transportgas selenisierten Absorberschichten	69
4.18	Schematische Darstellung der Phasenentwicklung während der Selenisierung in Se-Dampf für Proben aus Cu- und In-Partikeln und für gesputterte Proben	70
4.19	Schematische Darstellung der Selenisierung in der Se-Kammer, und Reaktor-kammer des RTA-Ofens im Originalzustand	73
4.20	Verlauf der Suszeptor-Temperatur bei einer Selenisierung in der Se-Kammer . . .	74
4.21	Schematische Darstellung der verwendeten Suszeptor-Unterteile und Oberteile für die Selenisierung in der Se-Kammer	75
4.22	REM-Aufnahmen der verschiedenen Mo-Rückkontakte, mit Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln beschichtet und in der Se-Kammer selenisiert	78
4.23	Fehlerbalkendiagramme der Solarzellenparameter Cu(In,Ga)S_2 -Proben der Mo-Rückkontaktvariation, selenisiert in der Se-Kammer	79
4.24	Temperaturprofile der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer	81
4.25	XRD- und Raman-Daten der Proben der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer	86
4.26	REM-Aufnahmen der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer	87
4.27	Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken der Proben der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer	87
4.28	Schematische Darstellung der Phasenentwicklung während der Selenisierung in der Se-Kammer für Proben aus Cu- und In-Partikeln, Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln und gesputterten Precursorschichten	90
4.29	Maximale Wirkungsgrade für Proben aus Cu- und In-Partikeln, Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln und gesputterten Precursorschichten der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer	91
4.30	Schematische Darstellung der Diffusion der Elemente für Precursoren aus Cu- und In-Partikeln während der Selenisierung im Transportgas und der Selenisierung in der Se-Kammer	95
4.31	Schematische Darstellung der Diffusion der Elemente für Precursoren aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln mit erhöhtem C-Gehalt und mit reduziertem C-Gehalt während der Selenisierung in der Se-Kammer	96

5.2	REM-Abbildung sowie Stromdichte-Spannungs-Charakteristik der besten Zelle aus nicht selenisierten CuInSe_2 -Partikeln	102
5.3	Schema des Strahlengangs von Licht und Absorption eines zentral eingetroffenen Wellenpakets im CIGS-Absorber	104
5.4	REM-Aufnahme der Bruchkante einer Zelle mit strukturiertem Rückseitenkontakt, sowie eine schematische Abbildung der Rückkontaktstrukturierung	105
5.5	EQE mehrerer Solarzellen aus CuInSe_2 -Partikeln mit strukturiertem und unstrukturiertem Mo-Rückkontakt	105
5.6	REM-Aufnahmen von CuInSe_2 -Partikel-Schichten, die im Transportgas selenisiert wurden	107
5.7	REM-Aufnahmen von CuInSe_2 -Partikel-Schichten, die in der Se-Kammer selenisiert wurden	108
5.8	REM-Bruchkanten-Aufnahmen einer im Transportgas selenisierten Probe aus Cu- und In-Partikeln	109
5.9	SNMS-Tiefenprofile einer im Transportgas selenisierten Probe aus Cu- und In-Partikeln	111
5.10	Stromdichte-Spannungs-Charakteristik und REM-Bruchkanten-Abbildung der besten im Transportgas selenisierten Schicht aus Cu- und In-Partikeln	111
5.11	REM-Bruchkanten-Abbildung einer in der Se-Kammer selenisierten Schicht aus Cu- und In-Partikeln	112
5.12	SNMS-Tiefenprofil einer in der Se-Kammer selenisierten Probe aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln	115
5.13	Stromdichte-Spannungs-Charakteristik, Kennwerte und EQE für Solarzellen aus CuInS_2 - bzw. Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln	117
5.14	REM-Aufnahmen von in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S_2 - Precursorschichten, und Boxplots der Strom-Spannungs-Charakteristiken	118
5.15	Wirkungsgrade für die verschiedenen Precursor-Behandlungen der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S_2 -Precursorschichten	119
5.16	Wirkungsgrade für verschiedene Suszeptorunterteil- / Suszeptordeckelkombinationen der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S_2 -Precursorschichten	121
5.17	Verteilung des Wirkungsgrades für verschiedene Suszeptorunterteil- / Suszeptordeckelkombinationen der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S_2 - Precursorschichten	122
5.18	Wirkungsgrade für verschiedene Aufheizzeiten der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S_2 -Precursorschichten	126
5.19	REM-Aufnahmen der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S_2 - Precursorschichten mit verschiedenen Aufheizzeiten	127
5.20	REM-Aufnahme einer Solarzelle mit $\eta > 10 \%$, hergestellt aus Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln und selenisiert in der Se-Kammer	128

5.21	Stromdichte-Spannungs-Charakteristik, Kenngrößen und externe Quanteneffizienz für die beste, mit Cu(In,Ga)S ₂ -Partikeln hergestellten Zelle, selenisiert in der Se-Kammer.	129
5.22	SNMS-Tiefenprofil einer im Transportgas selenisierten CIGS-Schicht, hergestellt aus einer gesputterten Precursorschicht	131
5.23	REM-Abbildung einer gesputterten, im Transportgas selenisierten Schicht mit Stromdichte-Spannungs-Charakteristik der Rekordzelle	131
5.24	REM-Abbildung einer im RTA-Ofen selenisierten, gesputterten Schicht	132
5.25	Schematische Darstellung von Solarzellen mit verschiedenen hergestellten Absorberschichten, eine Übersicht	134
5.26	REM-Aufnahmen von Solarzellen mit verschiedenen hergestellten Absorberschichten, eine Übersicht	135
5.27	Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken, gemessen an verschiedenen hergestellten Solarzellen	137
5.28	Externe Quanteneffizienz, gemessen an verschiedenen alternativ hergestellten Solarzellen und an Standard-CIGS-Solarzellen mit unterschiedlich dicken Absorberschichten	142
6.1	XRD- und Raman-Daten der gesputterten Proben der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer	172
6.2	REM-Aufnahmen der gesputterten Proben der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer	173
6.3	Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken der gesputterten Proben der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer	174

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über alternative Verfahren zur CIGS-Herstellung mit den jeweiligen maximal erreichten Wirkungsgraden	13
2.2	Einteilung kolloidaler Dispersionen nach den Aggregatzuständen der beteiligten Phasen	19
4.1	Tinten mit Cu(In,Ga)S_2 -Partikeln (Typ CIGS-NP) im Überblick	48
4.2	Atomare Konzentrationen und Element-Verhältnisse der gesputterten Precursor-schichten	52
4.3	Abschätzung des Se-Partialdrucks während der Selenisierung im Transportgas . .	56
4.4	RTA serie Vergleich Fit	68
4.5	Abschätzung des Se-Partialdrucks während der Selenisierung in der Se-Kammer	77
4.6	Kennlinien-Parameter und Hellkennlinien-Fitwerte für die Proben der Abbruch-serie der Selenisierung in der Se-Kammer	88
4.7	Gegenüberstellung der Merkmale der Selenisierung im Transportgas und der Se-lenisierung in der Se-Kammer	92
5.1	Kenngrößen von Solarzellen aus CuInSe_2 -Partikeln auf unstrukturiertem und auf strukturiertem Mo-Rückkontakt	106
5.2	Atomare Konzentration einer Precursorschicht aus Cu(InGa)S_2 -Partikeln und ei-ner entsprechenden selenisierten Schicht)	114
5.3	Element-Verhältnisse einer Precursorschicht aus Cu(InGa)S_2 -Partikeln und einer entsprechenden selenisierten Schicht	114
5.4	RTA-Prozessparameter für die Variation der Suszeptorgeometrie der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S_2 -Precursorschichten	121
5.5	RTA-Prozessparameter für die Variation des Prozessdrucks der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S_2 -Precursorschichten	124
5.6	RTA-Prozessparameter für die Variation der Aufheizzeit der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S_2 -Precursorschichten	125
5.7	RTA-Prozessparameter für die Variation der Selenmenge der in der Se-Kammer selenisierten Cu(In,Ga)S_2 -Precursorschichten	126

5.8	Kennlinien-Parameter der verschiedenen alternativ hergestellten Solarzellen und der Standard-CIGS-Solarzellen mit unterschiedlich dicken Absorberschichten . .	138
5.9	Dunkel- und Hellkennlinien-Fitwerte der verschiedenen alternativ hergestellten Solarzellen und der Standard-CIGS-Solarzellen mit unterschiedlich dicken Absorberschichten	139
5.10	Übersicht über optische Bandlücken, GGI und Leerlaufspannungen, gemessen an verschiedenen alternativ hergestellten Solarzellen und an Standard-CIGS-Solarzellen mit unterschiedlich dicken Absorberschichten	143
6.1	Kennlinien-Parameter und Hellkennlinien-Fitwerte für die gesputterten Proben der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer	174

Anhang

Zu Abschnitt 4.3.3:

Die **Phasenzusammensetzung der gesputterten Schichten im Verlauf der Selenisierung in der Se-Kammer** kann mithilfe der XRD-Diffraktogramme in Abbildung 6.1a und der Raman-Spektren in Abbildung 6.1b bestimmt werden. Betrachtet man die in Abbildung 6.1a gezeigten XRD-Diffraktogramme der gesputterten Proben so ist zu erkennen, dass gesputterte Precursor-schichten aus den binären Phasen $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ und/oder $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ sowie elementarem Indium bestehen (siehe Abschnitt 5.4). Nach Prozessunterbrechungen bei 400 °C und bei 450 °C findet sich zusätzlich eine InSe-Phase¹. Nach der Prozessunterbrechung bei 400 °C sind prominente Peaks zu sehen, die hier leider nicht eindeutig identifiziert werden können. Nach der Prozessunterbrechung bei 500 °C können die drei Chalkopyrit-Peaks der Beugungsebenen (112), (220)/(204) und (116)/(312) identifiziert werden². Zusätzlich dazu tritt bei Prozessunterbrechungen bei 500 °C und 550 °C eine Phase auf, die als In_2Se_3 identifiziert werden kann³. Die Beiträge der In_2Se_3 -Phase verschwinden nach einer Selenisierung bei 550 °C, während die Chalkopyrit-Peaks der Beugungsebenen (101), (103) und (211) auftreten. Auch hier wird MoSe_2 nach der Prozessunterbrechung bei 550 °C nachgewiesen.

In Abbildung 6.1b sind die entsprechenden Raman-Spektren zu sehen. Wie erwartet ist für den gesputterten metallischen Precursorfilm kein Raman-Signal zu sehen. Die bei 400 °C und 450 °C unterbrochenen Proben haben Beiträge bei 116 cm^{-1} , 179 cm^{-1} und 228 cm^{-1} , die als die nicht-polaren Moden von InSe identifiziert werden können⁴. Der zusätzliche Peak bei 152 cm^{-1} , der bei der bei 450 °C unterbrochenen Probe gefunden wird, könnte als eine In_2Se_3 -Mode identifiziert werden⁵. In Übereinstimmung mit den XRD-Messungen ist die Chalkopyrit-Phase mit ihrem typischen Raman-Spektrum ab einer Selenisierungstemperatur von 500 °C zu sehen. Das Erscheinen der binären Selenide deckt sich mit früheren Publikationen [132, 130, 133]. Nach Berwian formt sich In_4Se_3 bei 190 °C und InSe und In_2Se_3 bei 240 °C während der Selenisierung von gesputtertem Indium.

¹InSe: 10.5°, 21°, 43° (PDF # 00-034-1431)

² $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (101), (112), (103), (211), (220)/(204), (116)/(312): 17°, 26.5°, 27.5°, 35.5°, 44°, 52° (PDF # 01-085-1575)

³ In_2Se_3 : 16.5°, 25° (PDF # 00-030-1407)

⁴InSe: 116 cm^{-1} , 179 cm^{-1} , 228 cm^{-1} [173, 174]

⁵ In_2Se_3 : 152 cm^{-1} [175]

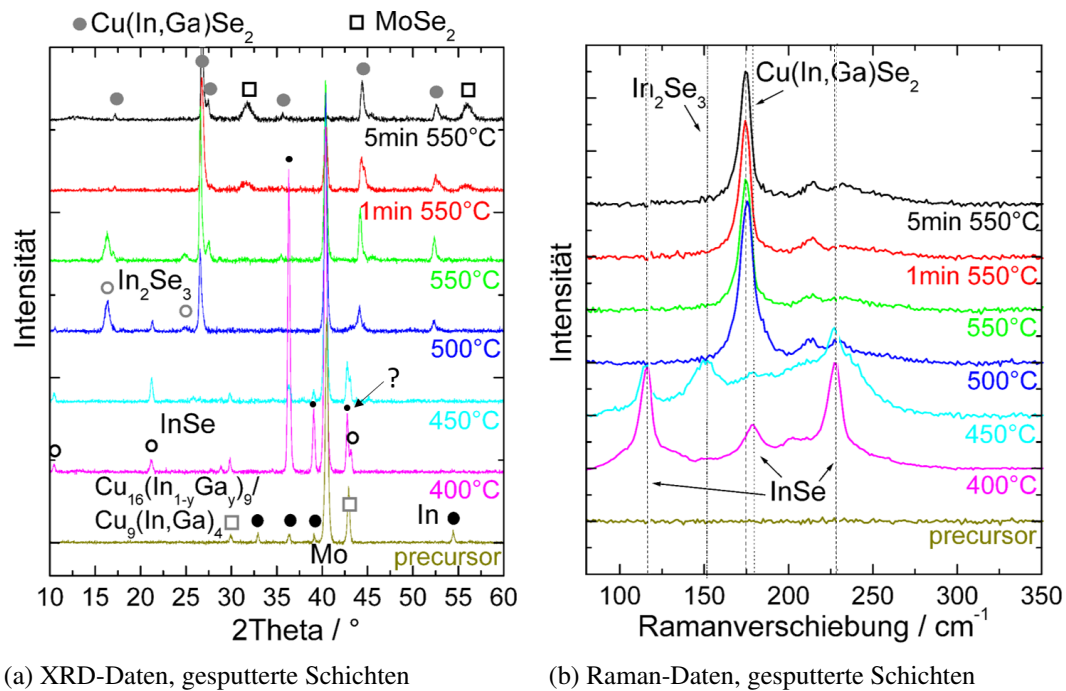


Abbildung 6.1: XRD- und Raman-Daten der gesputterten Proben der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer, verändert nach [104].

Zu Abschnitt 4.3.3:

Die **Morphologie-Entwicklung von gesputterten Schichten während der Selenisierung in der Se-Kammer** ist in Abbildung ?? zu sehen. Die Precursorschicht hat eine Dicke von etwa 1 μm . In Übereinstimmung mit den XRD- und Raman-Daten ist ein mehrphasiges System für die Proben der Aufheiztemperaturen von 400 °C und 450 °C zu sehen. Ab einer Temperatur von 500°C sind homogene Strukturen mit großen CIGS-Körnern im oberen Bereich und kleineren Körnern im unteren Bereich sichtbar. Nach 5 min Selenisierungszeit zeigt sich die CIGS-Schicht homogen mit großen Körnern. Die sichtbare MoSe₂-Bildung beginnt hier bei 1 min bei 550 °C mit einer fast 1 μm dicken Schicht. Nach 5 min bei 550 °C ist die MoSe₂-Schicht über 1 μm dick und die Selenisierbarkeit der Mo-Schicht hat ihre Grenze erreicht.

Zu Abschnitt 4.3.3:

Die **optoelektronischen Eigenschaften der Solarzellen aus gesputterten Schichten, selenisiert in der Se-Kammer**, wurden mithilfe der in Abbildung (Abbildung ??) gezeigten Stromdichte-Spannungs-Kennlinien charakterisiert. Die Kennlinien der Solarzellen zeigen kein Diodenverhalten, bevor eine Temperatur von 500°C erreicht ist. Nach dieser Temperatur ist die Kurzschlussstromdichte fast konstant bei ca. 30 mA/cm². Dabei nimmt die Leerlaufspannung mit der Selenisierungszeit zu. Berwian [132] zeigte, dass schon in einem frühen Stadium des Selenisierungsprozesses Ga am Rückkontakt akkumuliert. Eine längere Selenisierungsdauer würde also zu einem erhöhten Ga-Gehalt am CIGS/CdS Übergang führen, was die hier beobachtete erhöhte

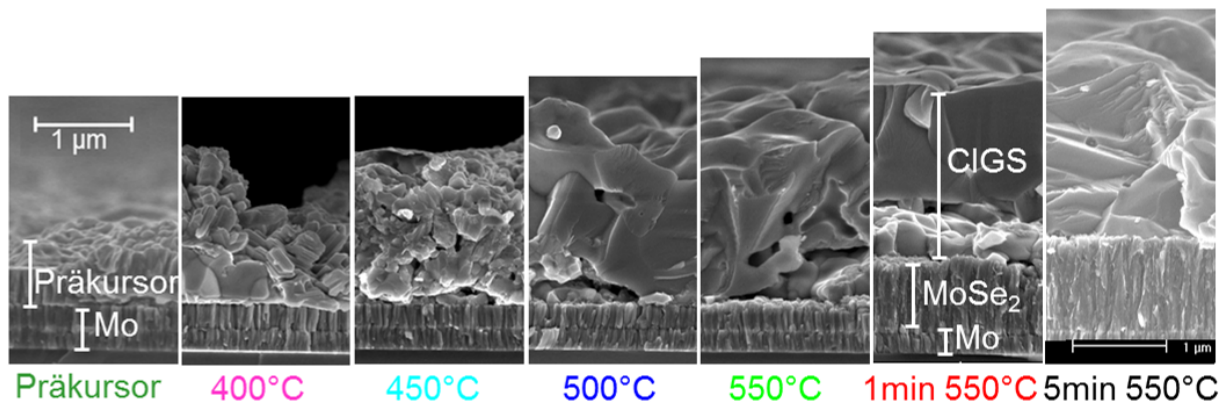


Abbildung 6.2: REM-Bruchkanten-Aufnahmen der gesputterten Proben der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer.

Leerlaufspannung erklären könnte. Andererseits zeigen die entsprechenden Raman-Messungen keine Verschiebung der A_1 -Mode zu höheren Wellenzahlen, wie es für einen erhöhten Ga-Gehalt am Frontkontakt zu erwarten wäre [167, 204]. Der höchste Wirkungsgrad für Solarzellen aus gesputterten Precursorschichten der Serie liegt hier bei $\eta = 6,1\%$ für Prozessabbruch bei 550°C . Bei den gesputterten Proben konnten die Kennlinien der Solarzellen ab 500°C Selenisierungstemperatur gefittet werden. Dabei zeigt sich deutlich eine Erhöhung des Serienwiderstandes R_s mit dem Fortschreiten der Selenisierung, was mit der Bildung der für die Selenisierung in der Se-Kammer typischen dicken MoSe₂-Schicht in Verbindung gebracht werden kann. Der Parallelwiderstand ist hier nach einem Prozessabbruch bei 500°C mit $R_p = 45\ \Omega\text{cm}^2$ relativ niedrig. Wahrscheinlich führen hier die mit XRD und Raman-Messungen nachgewiesenen Metallselenid-Phasen zu unerwünschten Shuntpfaden durch den Absorber. Ab 550°C Selenisierungstemperatur zeigt sich ein Anstieg des Parallelwiderstandes.

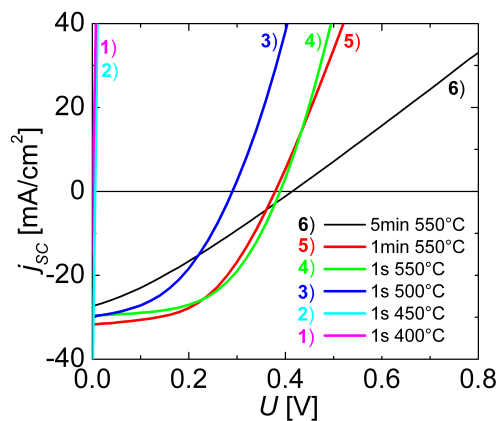


Abbildung 6.3: Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken der gesputterten Proben der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer [104]

Tabelle 6.1: Kennlinien-Parameter und Hellkennlinien-Fitwerte für die gesputterten Proben der Abbruchserie der Selenisierung in der Se-Kammer. Gelistet wird die Zelle mit dem besten Wirkungsgrad aus jeweils 10 Zellen. Dabei steht K.S. für Kurzschluss, n.m. für nicht messbar und n.f. für nicht fitbar.

	$\eta / \%$	V_{oc} / mV	$FF / \%$	$j_{sc} / \text{mA/cm}^2$	$R_s / \Omega\text{cm}^2$	$R_p / \Omega\text{cm}^2$
Sputter						
1s 400 °C	K.S.	-	-	-		
1s 450 °C	K.S.	-	-	-		
1s 500 °C	3,77	290	44	29,8	0,96	45
1s 550 °C	6,12	389	53	29,6	1,17	121
1min 550 °C	5,95	379	49	31,8	2,57	106
5min 550 °C	3,35	414	30	27,4	10,58	135

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

- **CIS low-cost thin-film solar cells made from elemental metallic nanoparticles: Comparison of selenization thin film solar cells**
Ines Klugius, Catherin Gemmel, Aina Quintilla, Veronika Haug, Erik Ahlswede
Proceedings 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2010
- **Influence of an additional carbon layer at the back contact–absorber interface in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells**
Veronika Haug, Aina Quintilla, Ines Klugius, Erik Ahlswede
Thin Solid Films, 2011, Vol. 519, 7464
- **Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells based on a simple sputtered alloy precursor and a low-cost selenization step**
Veronika Haug, Ines Klugius, Theresa Magorian Friedlmeier, Aina Quintilla, Erik Ahlswede
Journal of Photonics for Energy, 2011, Vol. 1, 018022
- **Growth mechanism of thermally processed Cu(In,Ga)S₂ precursors for printed Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells**
Ines Klugius, Rebekah Miller, Aina Quintilla, Theresa M. Friedlmeier, David Blázquez-Sánchez, Erik Ahlswede, Michael Powalla
Physica Status Solidi RRL, 2012, Vol. 6, 297
- **Rapid thermal processing for printed Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells: comparison of precursor materials**
Ines Klugius, Rebekah Miller, Aina Quintilla, Theresa Magorian Friedlmeier, David Blázquez-Sánchez, Erik Ahlswede, Michael Powalla
Thin Solid Films, 2013, Vol. 535, 107
- **Optoelectronic characterization of co-evaporated and low-cost CIGS solar cells, a comparison**
Theresa Magorian Friedlmeier, Paola Mantilla Pérez, Ines Klugius, Philip Jackson, Oliver

Kiowski, Erik Ahlswede, Michael Powalla
Thin Solid Films, 2013, Vol. 535, 92

- **CIGS Cells and Modules with High Efficiency on Glass and Flexible Substrates**

Michael Powalla, Wolfram Witte, Philip Jackson, Stefan Paetel, Erwin Lotter, Roland Wuerz, Friedrich Kessler, Carsten Tschamber, Wolfram Hempel, Dimitrios Hariskos, Richard Menner, Andreas Bauer, Stefanie Spiering, Erik Ahlswede, Theresa Magorian Friedlmeier, David Blázquez-Sánchez, Ines Klugius, and Wiltraud Wischmann
IEEE Journal of Photovoltaics, 2014, Vol.4, 1

Konferenzteilnahme mit Vortrag:

- **Influence of an additional carbon layer at the interface Mo-back contact / absorber in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells**

Veronika Haug, Ines Klugius, Aina Quintilla, Erik Ahlswede
EMRS Spring Meeting, Strasbourg, 2010

- **Influence of the selenization duration in a sequential process on properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells**

Zhenhao Zhang, Veronika Haug, Ines Klugius, Manuel Reinhard, Aina Quintilla, Theresa Magorian Friedlmeier, Erik Ahlswede, Alexander Colsmann, Michael Powalla, Uli Lemmer
EMRS Spring Meeting, Nice, 2011

- **Rapid thermal processing for printed Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells: comparison of precursor materials**

Ines Klugius, Rebekah Miller, Aina Quintilla, Theresa Magorian Friedlmeier, David Blázquez-Sánchez, Erik Ahlswede, Michael Powalla
EMRS Spring Meeting, Strasbourg, 2012

- **Optoelectronic characterization of coevaporated and low-cost CIGS solar cells, a comparison**

Theresa Magorian Friedlmeier, Paola Mantilla Pérez, Ines Klugius, Philip Jackson, Oliver Kiowski, Erik Ahlswede, Michael Powalla
EMRS Spring Meeting, Strasbourg, 2012

Konferenzteilnahmen mit Posterpräsentation:

- **CIS low-cost thin-film solar cells made from elemental metallic nanoparticles: Comparison of selenization parameters**

Ines Klugius, Catherin Gemmel, Aina Quintilla, Veronika Haug, Erik Ahlswede
35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, 2010

- **High efficiencies of CIGS solar cells with non-vacuum selenisation of precursors sputtered from a single ternary target using elemental selenium**
Ines Klugius, Aina Quintilla, Veronika Haug, Erik Ahlswede
EMRS Spring Meeting, Strasbourg, 2010
- **CuInSe₂ thin-film solar cells from solution processed nanoparticle-based precursors**
Aina Quintilla, Ines Klugius, Veronika Haug, Erik Ahlswede
EMRS Spring Meeting, Strasbourg, 2010
- **Influence of an additional carbon layer at the back contact-absorber interface in Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell**
Veronika Haug, Aina Quintilla, Ines Klugius, Erik Ahlswede
EMRS Spring Meeting, Strasbourg, 2010
- **Sputtering of Metallic Alloy Precursors for CIGS Solar Cells from a Single Ternary Target**
Ines Klugius, Theresa Magorian Friedlmeier, Veronika Haug, Aina Quintilla, Erik Ahlswede
EMRS Spring Meeting, Nice, 2011
- **Flexible CIGSSe Solar Cell by a Vacuum Free Printing Method and a Cost-efficient Selenization Reaction**
David Blázquez Sánchez, Rebekah Miller, Ines Klugius, Theresa M. Friedlmeier, Erik Ahlswede
MRS Spring Meeting, San Francisco, 2013

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen herzlich danken, die auf vielfältige Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein erster Dank gilt Herr Prof. Dr.-Ing. Michael Powalla für die Übernahme der Doktorvaterschaft und den vielen Anregungen während der letzten Jahre. Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans-Werner Schock danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Sehr großer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Erik Ahlswede für die Einführung in die Welt der gedruckten CIGS-Solarzellen, für seine Anregungen und Ideen und für seine immer offene Tür. Ebenso danke ich ihm für das mehrfache Korrekturlesen des Manuskripts und die konstruktive Kritik. Ohne seine Unterstützung wäre die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Ein besonderer Dank gilt allen Kollegen am ZSW für die schöne Zeit. Hierbei möchte ich mich speziell bei den Personen bedanken, die mich bei der Probenherstellung unterstützt haben. Daniela Müller und Christine Böhmerle für die Cadmiumsulfidabscheidungen, Frank Nauerz für die Molybdänbeschichtungen und Andreas Nowitzki für die Abscheidung des ZnO-Frontkontaktes. Dr. Wolfram Witte danke ich für die Einweisung in die Raman-Spektroskopie und für Ratschläge darüber. Dr. Axel Eicke danke ich für die Einweisung in die Röntgenfluoreszenzanalyse, Stefanie Spiering für die Einweisung in die Röntgendiffraktometrie und Dr. Oliver Kiowski für die Unterstützung bei optoelektronischen Messungen. Dr. Andreas Bauer danke ich für die zahlreichen Dioden-Fits und die vielen lustigen Stunden als Zimmernachbar. Dr. Theresa Magorian-Friedlmeier danke ich für die Korrektur der während dieser Arbeit entstandenen englischsprachigen Veröffentlichungen und die wertvolle fachliche Diskussion.

Den Kollegen der Nema-Gruppe danke ich besonders für die gute Zusammenarbeit und den kollegialen Zusammenhalt. In diesem Sinne bedanke ich mich bei Dr. Aina Quintilla für die Einarbeitung in der Anfangszeit. Ebenso will ich mich bei Dr. Andreas Bauer, Dr. Jonas Hanisch, Dr. Cordula Wessendorf, Dr. Thomas Schnabel, Dr. Theresa Magorian-Friedlmeier, Dr. Anke Lämmle und Dr. Veronika Haug bedanken, die mir immer wieder Mut gemacht und viele Tipps rund um die Doktorarbeit gegen haben.

Insbesondere bedanke ich mich für die Unterstützung durch meine Familie während der letzten Jahre, ohne die eine Fertigstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Hiermit will ich meinen Eltern Irmgard und Klaus und meinen Schwiegereltern Gisela, Günther, Wolfgang und Gudrun für die vielen schönen Stunden und Tage danken, die die Kinder bei ihnen verbringen dürfen, und die mir so oft den Rücken frei halten. Besonders meinen Eltern danke ich für

DANKSAGUNG

ihre manchmal sehr spontane Hilfe und die bedingungslose und liebevolle Unterstützung meiner Vorhaben.

Der größte Dank geht an meinen Mann Gunther, für dessen Zutrauen, Unterstützung und Geduld. Und an Tom und Luis, weil ihr das Leben schöner macht.