

## Abschlussbericht

<b>ZE:</b> Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, D-14109 Berlin	<b>Förderkennzeichen:</b> 0327589B
<b>Laufzeit:</b> 1.1.2007 – 30.4.2010	

### Verbundvorhaben: Kontrollierte Dotierung im CuInS<sub>2</sub>-System

**Untertitel:** Kontrollierte prozessabhängige Eigen- (intrinsische) sowie durch Fremdstoffe bedingte (extrinsische) Defektbildung und Dotierung im Kupfer-Indium-Sulfid System.

#### Autoren des vorliegenden Berichts:

R. Mainz, D. Greiner, B. Johnson, J. Klaer, R. Klenk, I. Lauer mann, M.Ch. Lux-Steiner, S. Merdes, H. Rodriguez-Alvarez, H.W. Schock

Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, D-14109 Berlin

**„Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit unter dem Förderkennzeichen 0327589B gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt bei den Autoren.“**

## I Einleitung

### I.1 Aufgabenstellung

Das Projekt hatte zum Ziel, durch eine deutliche Leistungssteigerung von Solarmodule aus Kupfer-Indium-Sulfid ( $\text{CuInS}_2$ , kurz „CIS“) die CIS-Dünnschichttechnologie für den Photovoltaikmarkt auch bei reduzierter Subventionierung der Photovoltaik wettbewerbsfähig zu machen. Dazu war ein Technologiesprung auf Zellfläche für CIS nötig. Der Rekordwirkungsgrad für CIS sollte von zuvor erreichten zertifizierten 11,4 % (0,5  $\text{cm}^2$  CIS-Zellen) auf 13 % gesteigert werden. Dies sollte durch eine enge Kooperation und einen schnellen Wissenstransfer mit Sulfurcell Solartechnik GmbH (SCG) sowie der exzellenten Grundlagenforschung der Universität Oldenburg an Chalkopyrit-Materialien im Rahmen dieses F&E-Verbundprojektes erreicht werden.

Die Arbeiten am HZB haben sich dabei auf drei Hauptgebiete aufgeteilt:

#### **Prozessentwicklung:**

Mit Hilfe von in-situ energie-dispersiver Röntgendiffraktometrie (EDXRD) sowie ex-situ Strukturuntersuchungen sollte die Reaktionskinetik während des Herstellungsprozesses und der Zusammenhang zwischen Prozessparametern und Schichtstruktur von Absorberschichten untersucht werden. Die Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen unterstützten die gezielten Prozessoptimierungen zur Steigerung des Rekordwirkungsgrades der Solarzellen.

#### **Bandstrukturuntersuchungen:**

Die Auswirkungen von Dotierungen des Absorbermaterials CIS auf die Bandstruktur der Solarzelle (insbesondere an Grenzflächen) sollte mit Hilfe von Synchrotron unterstützter Röntgenspektroskopie untersucht werden, um ein grundlagenorientiertes Verständnis des Zusammenhangs zwischen Materialänderungen und Leistungsänderungen der Solarzellen zu erreichen.

#### **Verbesserung der Degradationsstabilität:**

Eine wichtige Eigenschaft von Solarzellen ist deren Lebensdauer. Die Fensterschicht aus  $\text{ZnO}$ , die die Oberfläche bildet, ist hier der empfindlichste Teil der Solarzelle. Mit Hilfe verschiedener Methoden sollten Degradationsmechanismen analysiert und verstanden werden, um diese gezielt unterdrücken zu können.

### I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das HZB sowie die SCG sind weltweit führend in der Entwicklung und technologischen Umsetzung von schnellen, thermischen Herstellungsprozessen (RTP) von CIS-Absorberschichten für Solarzellen. Zu Projektbeginn konnte das HZB auf eine breites Vorwissen auf dem Gebiet der Materialanalyse und der Prozessentwicklung für CIS-Solarzellen aufbauen. Das HZB hielt zu Projektbeginn sowohl den zertifizierten Weltrekord für CIS-Solarzellen mit Absorberschichten, die im RTP-Verfahren hergestellt wurden (Projektbeginn 11.4 % [1], jetzt 12.8 %) als auch für solche, die im langsameren PVD-Verfahren hergestellt wurden (12.3 % [2]).

- 
- 1 Siemer, K.; Klaer, J.; Luck, I.; Bruns, J.; Klenk, R. & Bräunig, D. (2001), 'Efficient  $\text{CuInS}_2$  solar cells from a rapid thermal process (RTP)', *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67**, 159.
  - 2 Kaigawa, R.; Meisser, A.; Klenk, R. & Lux-Steiner, M. (2002), 'Improved Performance of Thin Film Solar Cells Based on  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ ', *Thin Solid Films* **415**, 266-271.

Das junge Technologieunternehmen Sulfurcell hat die Technologie lizenziert und in Berlin Adlershof in 2003 eine Pilotproduktion für großflächige Solarmodule (65 x 125 cm<sup>2</sup>) aufgebaut [1]. Der Übergang von der Entwicklungs- zur Produktionsphase konnte zum Jahreswechsel 2005/2006 erfolgreich und vorzeitig vollzogen werden. Seit 2006 sind die weltweit ersten CIS-Solarmodule der Firma Sulfurcell auf dem Markt erhältlich.

Trotz dieser Erfolge ist eine weitere Steigerung der Wirkungsgrade essentiell, um einen langfristigen Erfolg der Technologie zu sichern.

### I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Folgende Arbeitspakete wurden am HZB im Rahmen des Projektes bearbeitet:

AP 1.3 Aufbau und Nutzung einer Prozesskammer für Insitu-Messungen am HMI

AP 1.4 Strukturuntersuchungen und (photo-)elektrische Analysen der Absorber und Zellen am HMI

AP 1.5 Oberflächen- und interne Grenzflächenanalyse am Absorbermaterial und an den Zellen am BESSY (HMI)

AP 2.1 Herstellung von Referenzproben mit gezielten Verunreinigungen am HMI

AP 2.2 Strukturuntersuchungen, (photo-)elektrische Analysen der Absorber und Zellen am HMI

AP 2.5 Synchrotronanalysen am Absorbermaterial und an den Zellen bei BESSY (HMI)

AP 3.1 ZnO-Beschichtung, Alterungstests und Analytik an ZnO-Schichten, Zellen und Modulen

AP 3.2 Grenzflächenanalysen an gealterten Zellen bei BESSY/HMI

Die Meilensteine, die diese Arbeitspakete betrafen, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

---

1 N. Meyer, I. Luck, U. Rühle, J. Klaer, R. Klenk, M.C. Lux-Steiner, R. Scheer, in: W. Hoffmann, J.L. Bal, H. Ossenbrink, W. Palz, P. Helm (Eds.), 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Proceedings of the International Conference, Paris, June 7-11, 2004, p. 1698.

Monat	Arbeitspaket	Meilenstein
14	1	Inbetriebnahme einer Prozesskammer für InSitu-Messungen am HMI
18	2	Identifizierung der wesentlichen Fremdelemente zur Beeinflussung der CIS-Halbleitereigenschaften und der IV-Parameter von CIS-Zellen
27	1 + 2	Prozessfindung mit zertifizierter Effizienzsteigerung von HMI-CIS auf Zellfläche (0,5 cm <sup>2</sup> ) auf > 13 %
12	3	ZnO Prozesse eingefahren (RF, DC, DC reaktiv)
36	3	Physikalisch-chemisches Modell der Degradation von ZnO

Alle oben aufgeführten Arbeitspakete wurden bearbeitet und alle Meilensteine wurden erreicht.

### I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Für die Erreichung des gesteigerten Wirkungsgrades von CIS-Solarzellen wurde das am HZB entwickelte RTP-Verfahren zur Sulfurisierung von gesputterten, metallischen Vorläuferschichten verwendet.

Zur Bearbeitung der Projektvorhaben konnte großteils auf Wissen zurückgegriffen werden, das am HZB selbst erarbeitet wurde. Darüber hinaus wurde auf den verschiedenen, bearbeiteten Feldern eine kontinuierliche Literaturrecherche betrieben sowie Fachkonferenzen besucht, um Stand und Fortschritt anderer Stellen zu erfassen. Ein Teil der als Informationsquelle verwendeten Veröffentlichungen werden im Abschnitt „Wissenschaftlich-technische Ergebnisse“ zitiert. Zur Literatursuche wurden verschiedene Literaturdienste verwendet (u.a. ISI Web of Science).

### I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projektes wurden zur Untersuchung von Valenzbandlagen IPES-Messungen an der Universität Kaiserslautern durchgeführt.

## II Eingehende Darstellung

### II.1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Es folgen die Zusammenfassungen der erzielten Ergebnisse zu den einzelnen Arbeitspaketen.

#### AP 1.3 Aufbau und Nutzung einer Prozesskammer für Insitu-Messungen am HMI

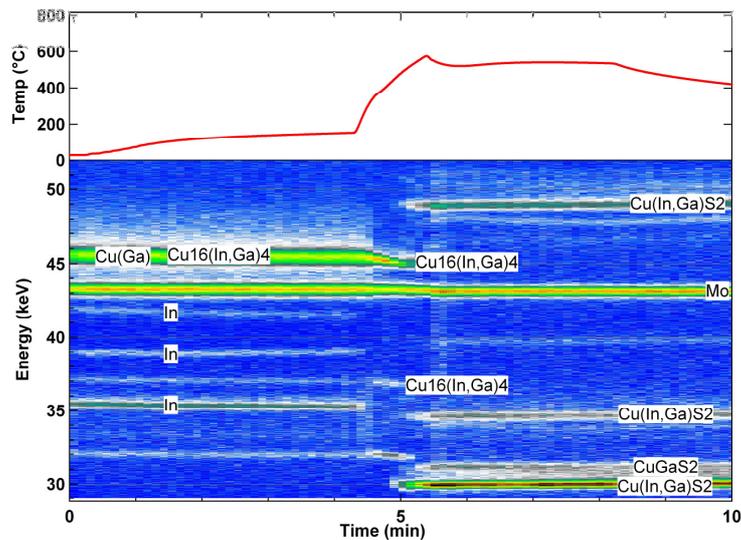
Zur Untersuchung des Wachstums von Absorberschichten von CuInS<sub>2</sub> (CIS) wurde im Rahmen des Projektes eine mobile Sulfurisierungskammer entwickelt und gebaut (**Meilenstein „Inbetriebnahme einer Prozesskammer für Insitu-Messungen am HMI“**). Diese Kammer erlaubte weltweit erstmalig die Analyse schneller, industrie-ähnlicher Schichtwachstumsprozesse mittels Röntgenbeugung am Synchrotron. Die Kammer konnte zu Beginn der Projektlaufzeit fertig gestellt werden und erfolgreich für die Projektziele eingesetzt werden. In insgesamt fünf Strahlzeiten am Berliner Synchrotron

BESSY II wurde damit die Synthese von CIS und Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> (CIGS) in-situ untersucht. Es wurde zusammen mit den Arbeitspaketen 1.4 und 2.2 der Zusammenhang zwischen Prozessführung, Reaktionsverlauf sowie strukturellen und elektronischen Eigenschaften der fertigen Absorberschichten untersucht. Zwischen den Strahlzeiten wurde die Sulfurierungskammer genutzt, um vorbereitende Prozesse für die Strahlzeiten durchzuführen und um CIS- und CIGS-Schichten herzustellen, die in AP 1.4 und 2.2 ex-situ analysiert wurden.

Durchgeführte Arbeiten:

- Planung und Aufbau der mobilen Sulfurierungskammer für die in-situ Reaktionsanalyse mittels Synchrotronstrahlung am BESSY II
- Inbetriebnahme der mobilen Sulfurierungskammer. Bestätigung der Eignung der Kammer zur Prozessanalyse und -entwicklung für hochwertige Absorberschichten durch Erreichen eines Wirkungsgrades von knapp 10% mit CIS. Durchführung und Auswertung erster in-situ Versuchsreihen zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf den Reaktionsverlauf während der Sulfurierung.
- Identifikation von Prozessparametern zur erfolgreichen Synthese von CIGS Schichten. Es konnte ein Wirkungsgrad von 11,5% mit CIGS-Schichten aus der mobilen Sulfurierungskammer erreicht werden. Der Zeitpunkt der Schwefelverdampfung konnte als kritischer Parameter für die vollständige Reaktion während der Sulfurierung identifiziert werden.
- Der Bereich des experimentell realisierbaren Prozessfensters wurde durch ein kontrolliertes S-Angebot mittels externer S-Quelle erweitert. Es konnte gezeigt werden, dass ein sequentieller Prozess, bei dem Schwefel erst nach aufheizen der Cu-In-Ga-Vorläuferschichten auf 500 °C in die Reaktionsbox eingelassen wird, zu einer schnellen und vollständigen CIGS-Synthese führt. Des weiteren wurden erstmalig isolierte Untersuchungen des Rekristallisationsprozesses in CIS in-situ mit Hilfe der mobilen Sulfurierungskammer durchgeführt. Diese Untersuchungen geben Aufschluss über den Einfluss der Prozessbedingungen während der Sulfurierung auf die Morphologie – insbesondere die Korngröße.
- Verwendung eines neuartigen Cu-In-Ga-Mischtargets zum Sputtern von homogenen 1-Schicht-Precursoren. Vergleich der Reaktionen in 1-Schicht- und 2-Schicht-Precursoren. Die erwartete Verbesserung der Schichthaftung hat sich nicht erfüllt. Daher wurde die Anpassung des CIGS-Prozesses für 1-Schicht-Precursoren nicht weiter verfolgt.
- Es wurden weitere Untersuchungen der Rekristallisation in CIS durchgeführt. Es wurde unter anderem der Einfluss von S-Druck und Cu-Gehalt auf das Kornwachstum untersucht. Abschließend wurde ein Modell des Rekristallisationsprozesses in CIS ausgearbeitet. Des weiteren wurde erste in-situ Analysen des Rekristallisationsprozesses in CuGaS<sub>2</sub> durchgeführt.

Aus den aufgeführten Arbeiten konnten wichtige Erkenntnisse für die Umsetzung der CIGS-Prozesse in der CIGS-Baseline am HZB sowie in der Produktionslinie von SCG gewonnen werden. Abbildung 1 zeigt die Umwandlung einer In/Cu-Ga Vorläuferschicht zu CIGS in einem RTP Sulfurierungsprozess. Um den Effekt einer unvollständigen Sulfurierung zu vermeiden, wurde ein Zwei-Stufen-Prozess entwickelt, in dem in einer ersten Stufe vor dem Verdampfen des Schwefels das Substrat auf eine Temperatur von 200 °C gebracht wurde. In einer zweiten, schnellen Aufheizphase wurde das Substrat in einer Minute auf 550 °C aufgeheizt. Während dieser Heizphase verdampft der Schwefel vollständig. Die unsulfurierten Metalle in Form von Cu<sub>16</sub>(In,Ga)<sub>9</sub> werden kurz nach Erreichen der maximalen Temperatur vollständig in die Chalkopyritphase CIGS umgewandelt. Eine Haltezeit von 3 Minuten dient der Interdiffusion von Ga und In innerhalb der CIGS-Schicht. Der zeitliche Verlauf der Phasenbildung während eines solchen Prozesses ist in **Abbildung 1** dargestellt. Weitere Details zum Schichtwachstumsmodell werden im Zusammenhang mit AP 2.1 weiter unten beschrieben.



**Abbildung 1:** (oben) Temperaturprofil während der schnellen thermischen Sulfurisierung eines In/Cu-Ga Precursors als Funktion der Zeit. (unten) Farbkodierte Darstellung der auftretenden Phasen während des Sulfurierungsprozesses. Die Energieskala gibt die Energie der in einen festen Raumwinkel gebeugten Photonen an.

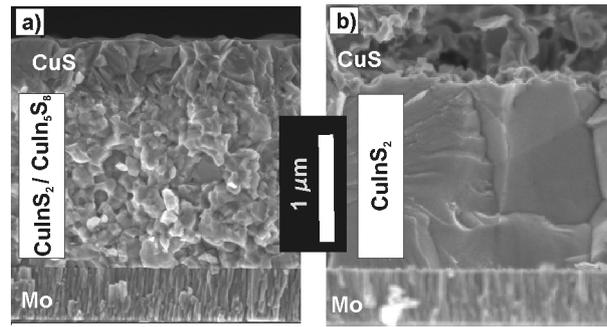
Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Rekristallisation im Cu-In-S-System zusammengefasst.

In CIS-Schichten von SCG konnte in AP 1.4 die Ausbildung einer feinkörnigen unteren Schicht und einer grobkörnigen oberen Schicht beobachtet werden. Diese Beobachtung gab Anlass dazu, den Kornwachstumsvorgang in CIS-Schichten genauer zu untersuchen. In Schichten, die am HZB mittels PVD (physical vapour deposition) abgeschieden wurden, konnte der Übergang von feinkristallinen CIS-Schichten zu grobkristallinen CIS-Schichten isoliert vom Schichtwachstumsprozess in-situ untersucht werden (siehe Abbildung 2). Die Cauchy-Breite des 112-Reflexes von CIS korreliert mit der Korngröße in den Schichten. So konnte die Entwicklung der Korngröße während des Heizens von CIS/CuS-Schichtstapeln in-situ mit Hilfe von EDXRD beobachtet werden. Es wurde untersucht, wie die Zusammensetzung und die Schwefelaktivität in der Schicht das Kornwachstum beeinflusst und welche Bedingungen die Bildung grobkörniger CIS-Schichten begünstigt (Abbildung 3).

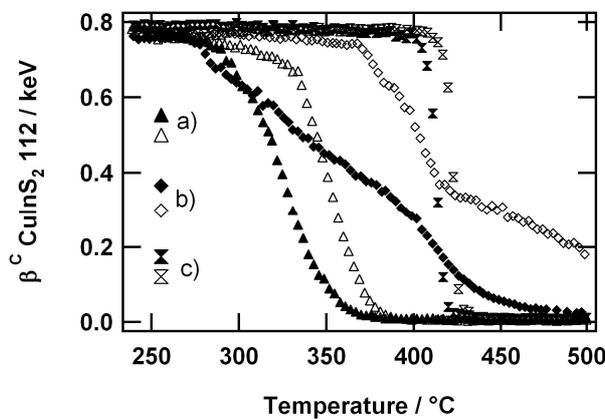
Es wurde ein Modell zur Beschreibung der Rekristallisation von Cu-armen Cu-In-S-Schichten in Anwesenheit von Cu-S entwickelt. Danach setzt sich die Rekristallisation aus drei Schritten zusammen:

1. Umwandlung von  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  zu  $\text{CuInS}_2$ .
2. Wachstum der CIS-Körner
3. Übergang von der Cu-Au-Ordnung zur Chalkopyrit-Ordnung im  $\text{CuInS}_2$ .

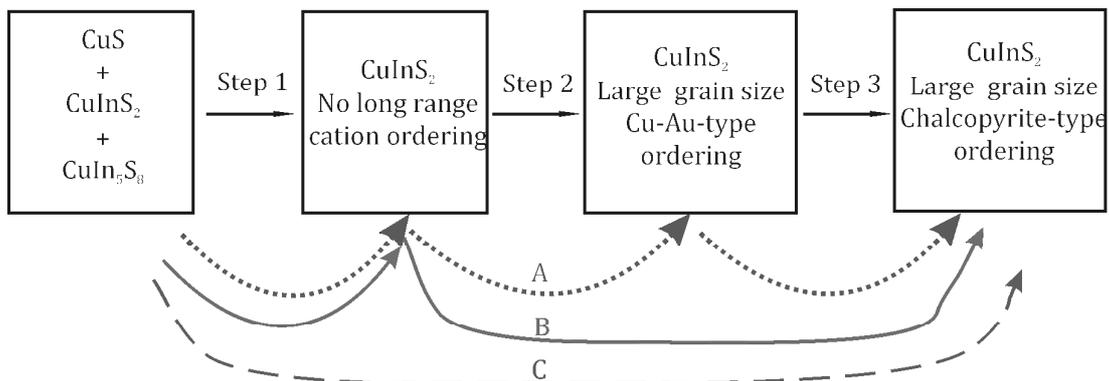
Die Schwefelaktivität in der Schicht kontrolliert die Temperatur, bei der der Übergang von CuS zu  $\text{Cu}_2\text{S}$  und das Kornwachstum stattfindet. Eine graphische Darstellung des Modells ist in Abbildung 4 wiedergegeben. Die Pfeile repräsentieren verschiedene mögliche Prozesspfade der Rekristallisation. Weitere Details des Modells finden sich in der Veröffentlichung „H. Rodriguez-Alvarez et al., *Recrystallization of Cu-In-S thin films studied in situ by energy-dispersive X-ray diffraction*, in Journal of Applied Crystallography“



**Abbildung 2:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Querschnitten des Schichtstapels Cu-armes-CIS + CuS mit  $[Cu]/[In] \sim 1.4$  vor (a) und nach (b) einem Temperexperiment unter geschlossenem Volumen.



**Abbildung 3:** Entwicklung der Cauchy-Breite des 112-Reflexes der Phase  $CuInS_2$  während der Temperexperimente unter Vakuum (offene Symbole) und unter geschlossenem Volumen (volle Symbole) von drei Schichtstapeln: a) Cu-armes-CIS + CuS mit  $[Cu]/[In] \sim 1.4$ , b) Cu-armes-CIS + Cu mit  $[Cu]/[In] \sim 1.1$  und c) Cu-armes-CIS + Cu mit  $[Cu]/[In] \sim 1.9$ .



**Abbildung 4:** Modell für die Rekristallisation von Cu-armen Cu-In-S-Schichten in Anwesenheit von Cu-S. Die Pfeile repräsentieren verschiedene mögliche Prozesspfade der Rekristallisation: A) Heizen im geschlossenen Volumen; B) reduzierte Schwefelaktivität; C) erhöhte Schwefelaktivität. Letzteres stabilisiert die CuS-Phase, wodurch die  $CuIn_5S_8$ -Phase erst bei höheren Temperaturen verbraucht wird, so dass der Zustand mit Cu-Au-Ordnung übersprungen wird.

### **AP 1.4 Strukturuntersuchungen und (photo-)elektrische Analysen der Absorber und Zellen am HMI und**

### **AP 2.2 Strukturuntersuchungen, (photo-)elektrische Analysen der Absorber und Zellen am HMI**

Die Arbeitspakete 1.4 und AP 2.2 dienen der Unterstützung der Untersuchungen in anderen Arbeitspaketen, insbesondere den AP 1.1, 1.3 und 2.1. Erkenntnisse aus diesen Arbeitspaketen fließen direkt in die Ergebnisse der anderen Arbeitspakete mit ein und werden hier nicht gesondert zusammengefasst. Folgende Arbeiten wurden durchgeführt:

- Identifikation einer Zweischichtstruktur in SCG Absorbern mittels TEM. Die Zweischichtstruktur besteht aus einer porösen, kleinkristallinen unteren Schicht und einer kompakten, großkristallinen oberen Schicht.
- Untersuchung der Verluste durch die poröse Schicht in SCG Absorbern. Durch Simulationen konnte gezeigt werden, dass die poröse Schicht nicht zur Ladungsträgersammlung der Solarzelle beiträgt.
- Zn-Dotierung: Analyse der Tiefenverteilung von Zn in CIS mittels EDX.
- Untersuchungen zur Ursache der schlechten Haftung zwischen Absorberschicht und Rückkontakt mittels TEM und REM.
- Untersuchen der sulfurisierten 1-Schicht-Cu-In-Ga-Precursoren aus AP 1.3 und 2.1 mittels REM an polierten Querschnitten.
- Ex-situ Messungen an Proben mit verschiedenen Korngrößen aus AP 1.3 mittels REM und EBSD

### AP 2.1 Herstellung von Referenzproben mit gezielten Verunreinigungen am HMI

Wie in allen betroffenen Arbeitspaketen hat sich früh im Projekt abgezeichnet, dass eine konsistente Verbesserung des Wirkungsgrades am ehesten durch die Beimischung von Gallium zu erreichen ist (**Meilenstein „Identifizierung der wesentlichen Fremdelemente zur Beeinflussung der CIS-Halbleitereigenschaften und der IV-Parameter von CIS-Zellen“**). Die Entwicklung der  $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ -Zelle am HZB wurde in diesem AP vorangetrieben, unterstützt durch die in-situ Analyse der Reaktionskinetik in AP 1.3, die Ober- und Grenzflächenanalyse in AP 1.5, und der spektroskopischen Analyse in AP 1.6. Im Laufe des Projektes wurde die HZB Baseline von CIS auf CIGS umgestellt und bildete damit auch die Grundlage des Technologietransfers zu SCG. Die Zertifizierung der Wirkungsgrade der neu entwickelten Zellen gestaltete sich schwierig, der **Meilenstein „Prozessfindung mit zertifizierter Effizienzsteigerung von HMI-CIS auf Zellfläche (0,5 cm<sup>2</sup>) auf > 13%“** konnte zu Projektende im wesentlichen noch erreicht werden.

Zu Projektbeginn war bereits bekannt, dass der Wirkungsgrad von CIGS Solarzellen höher sein kann als der von CIS. Dies wurde für verschiedene Syntheseverfahren wie Koverdampfung, Sulfurisierung aufgedampfter metallischer Vorläufer in  $\text{H}_2\text{S}$  oder elementarem Schwefel gezeigt. Angesichts dessen war die Übertragung auf den an die industrielle Produktion angelehnten Baseline-Prozess (RTP Sulfurisierung gesputterter Vorläuferschichten) unerwartet schwierig. Die ersten guten Zellen aus diesem Prozess zeigten eine stark ausgeprägte  $\text{CuInS}_2/\text{CuGaS}_2$  Segregation und daher zwar gute Stromsammlung aber unbefriedigende Leerlaufspannung. Typisch waren außerdem Haftungsprobleme und unvollständige Umsetzung der metallischen Vorläufer.

Aus den In-situ Analysen war bekannt, dass Vorläufertemperatur und Schwefeldruck sehr genau aufeinander abgestimmt sein müssen. Prinzipiell verläuft der Prozess in drei Phasen:

1. Legierung der metallischen Vorläufer
2. Direkte Umsetzung der Vorläufer zu  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuGaS}_2$
3. Rekristallisation und Interdiffusion von  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuGaS}_2$  (unterstützt durch  $\text{Cu}_x\text{S}$ )

Der Durchbruch wurde mit einer Änderung des Temperaturprofils erreicht bei dem zunächst bei mittlerer Temperatur und minimalem Schwefeldruck die Vorläufer legiert werden. Danach wird die Temperatur schnell angehoben um mit vergleichbaren Raten  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuGaS}_2$  zu wachsen. Die Interdiffusion wird durch eine hohe Endtemperatur unterstützt. Weitere Varianten dieses Temperaturprofils wurden untersucht um die thermische Belastung des Substratglases zu verringern und funktionieren ähnlich gut. Ursprünglich wurde auch die Stapelfolge der Vorläufer im Vergleich zum CIS-Prozess invertiert. Neueste, zu Projektende erzielte Ergebnisse lassen vermuten, dass dies nicht erforderlich und hinsichtlich höchster Wirkungsgrade evtl. sogar nachteilig ist.

Der modifizierte Prozess liefert im Labormaßstab Zellen (Tabelle 1) mit vernünftiger Reproduzierbarkeit und Ausbeute bei immer noch nicht vollständig befriedigender Haftung. Die Bandlücke im aktiven Bereich des Absorbers ist in einem Bereich von 1.5 bis >1.6 eV einstellbar und die Leerlaufspannung folgt der Bandlücke. Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung erreichen sehr gute Werte (relativ zur Bandlücke erheblich besser als mit den vor Projektbeginn verwendeten Syntheseverfahren). Der Füllfaktor sollte angesichts der Leerlaufspannung höher sein.

Probe	AR	Fläche	$E_g$ (eV)	$V_{oc}$ (mV)	$j_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	ff (%)	$\eta$ (%)
1717-68-6	J	A	1,54	870	22,4	71	<b>13,9</b>
1582-22-6	J	A	1,56	864	<b>23,4</b>	64	13,0
1526-46-3	J	G	1,59	865	20,0	69	12,0
1689-38-5	J	G	1,53	814	22,7	69	12,8
1712-4-20	N	A	1,59	843	20,1	<b>73</b>	12,4
1582-21-4	J	A	1,65	<b>890</b>	20,0	64	11,5

**Tabelle 1:** Kenndaten von ausgewählten Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>-Solarzellen (AR = Anti-Reflexschicht, G = bezogen auf Gesamtfläche, A = bezogen auf aktive Fläche mit Stromdichte berechnet aus Quantenausbeute und Normspektrum)

Wegen des unbefriedigenden Füllfaktors waren Untersuchungen zur Ausbildung des Heteroüberganges ein weiteres Thema im Arbeitspaket. Insbesondere wurden die Parameter der nasschemischen Pufferschichtabscheidung variiert. Die Ergebnisse zeigen deutlich den Einfluss der Fensterprozesse, waren aber wegen der im Labormaßstab beschränkten Probenzahl und der noch verbleibenden Schwankung der Absorbereigenschaften bezüglich der optimalen Parameter noch nicht statistisch signifikant. Im Einzelfall wurde auch mit Cd-freien Pufferschichten ein sehr guter Wirkungsgrad (12.9% bezogen auf die aktive Fläche) erreicht.

Insgesamt rechtfertigen die aktuellen Ergebnisse die Annahme, dass Wirkungsgrade im Bereich von 14% mit CIGS erreichbar sein sollten. Es ist damit das beste Chalkopyrit-Absorbermaterial mit hoher Bandlücke und für hohe Leerlaufspannungen. Einzelheiten zu den hier angesprochenen Punkten finden sich in den entsprechenden Veröffentlichungen (siehe Abschnitt „Veröffentlichungen“).

**Meilenstein: Prozessfindung mit zertifizierter Effizienzsteigerung von HMI-CIS auf Zellfläche (0,5 cm<sup>2</sup>) auf > 13%**

Zertifizierendes Institut	Datum	Fläche (cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$j_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	ff (%)	$\eta$ (%)
NREL	07.09.09	0,54	865	20,01	69,2	12,0
NREL	29.07.10	0.56	879	20,44	70,1	12,6
ISE Freiburg	16.04.10	0,54	814	22,74	69,1	12,8

**Tabelle 2:** Unabhängig bestätigte Kenndaten von Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>-Solarzellen.

Drei Zellen wurden erfolgreich zertifiziert (Tabelle 2). Das Wirkungsgradziel wurde bei der letzten Zertifizierung knapp (im Rahmen der spezifizierten Messgenauigkeit) erreicht.

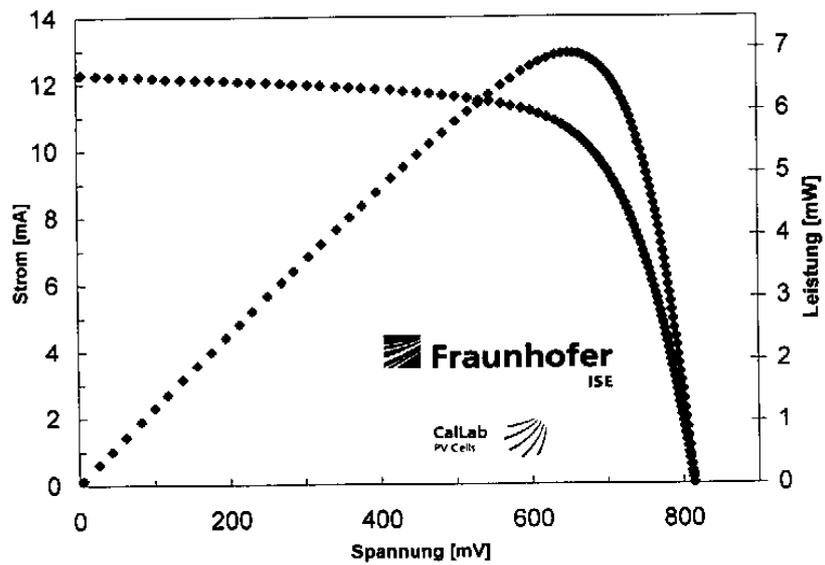


Abbildung 5: Kennlinie einer  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Solarzelle mit Wirkungsgrad 12.8% (Messung ISE Freiburg).

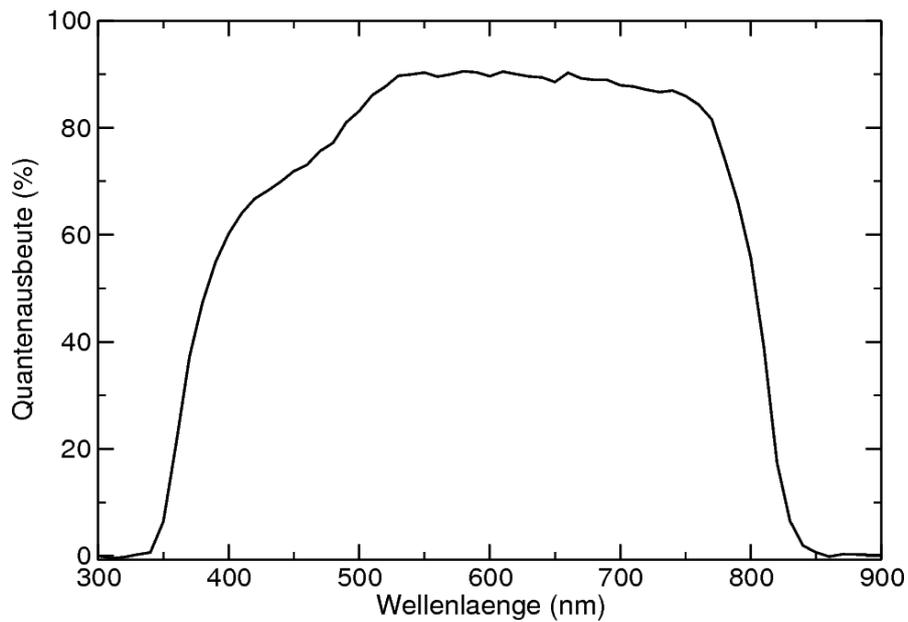


Abbildung 6: Quantenausbeute einer  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Solarzelle (Messung ISE Freiburg).

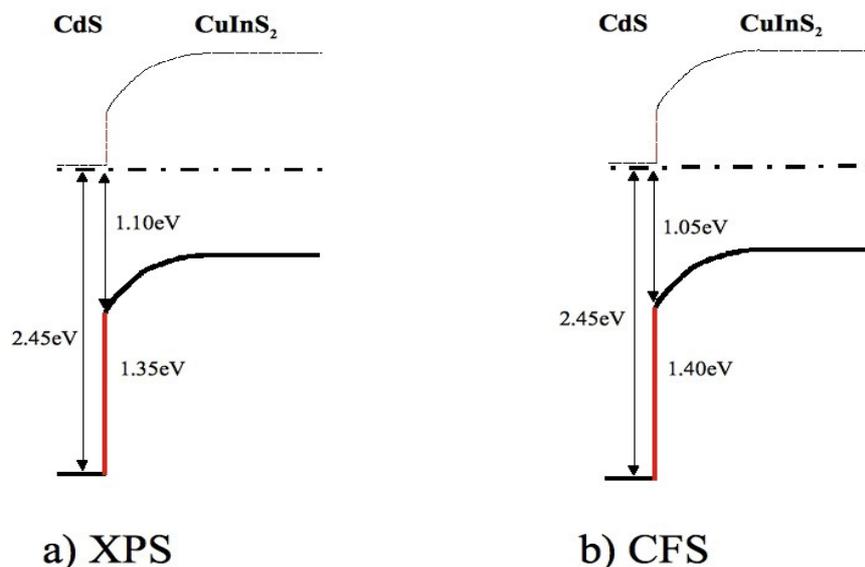
## AP 1.5 Oberflächen- und interne Grenzflächenanalyse am Absorbermaterial und an den Zellen am BESSY (HMI) und

## AP 2.5 Synchrotronanalysen am Absorbermaterial und an den Zellen bei BESSY (HMI)

Die CISSY-Arbeitsgruppe im Institut für Heterogene Materialsysteme des HZB ist für die Oberflächen- und Grenzflächenanalytik im Projekt verantwortlich. Dazu werden unterschiedliche spektroskopische Verfahren, z.T. mit Hilfe von Synchrotronstrahlung am Berliner Synchrotron BESSY II eingesetzt. Die im Folgenden für diese Methoden verwendeten Abkürzungen sind: XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie), UPS (Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie), CFS (Constant Final State Yield Spektroskopie) und NEXAFS (Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie), UV/VIS (optische Absorptionsspektroskopie im UV und im Bereich sichtbaren Lichtes).

### Valenzbänder und die Valenzbanddiskontinuität

Die Hauptaufgabe der CISSY-Gruppe in diesem Projekt war die Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität zwischen  $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{S}_2$  (CIGS) und  $\text{CdS}$ . Dazu wurde sowohl die gängige, indirekte, XPS/UPS Methode, als auch die hier zum ersten Mal mit diesem Material angewandte CFS eingesetzt, die eine direkte Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität ermöglicht. Die Ergebnisse beider Methoden wurden dann gegenübergestellt. Die CFS Messungen haben gezeigt, dass diese Methode für die Bestimmung von Valenzbandenergien in Dünnschicht solarzellenabsorbern aus Chalkopyrit geeignet ist. Ein Vergleich der indirekten XPS/UPS Methode mit der direkten Methode (CFS) zeigt sehr ähnliche Ergebnisse, wie in Abbildung 7 anhand des Systems  $\text{CuInS}_2$  (CIS)/ $\text{CdS}$  dargestellt ist.



**Abbildung 7:** Banddiskontinuitäten im System  $\text{CuInS}_2$ - $\text{CdS}$  gemessen mit a) der indirekten (XPS/UPS) Methode und b) der direkten (CFS) Methode. Der Verlauf des Leitungsbandes wurde hier nicht gemessen und wird nur der Vollständigkeit halber gezeigt.

Die Abweichungen könnten von kleinen Unterschieden in der Kalibrierung mit einer Goldprobe herrühren, die zur Bestimmung des Fermi-Niveaus ( $E_F$ ) benutzt wird. Eine weitere Quelle für Unterschiede sind chemische Änderungen an der CIS Oberfläche, die durch die CdS-Abscheidung verursacht werden. Diese können bei der indirekten XPS/UPS Methode nicht berücksichtigt werden, zeigen sich aber bei der direkten Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität. Der Abstand zwischen Fermi-Niveau und Valenzbandkante (VB) des CdS in Abbildung 7 wurde, wie bei der indirekten Methode, mit UPS gemessen, weil die Anregungsenergie der für CFS eingesetzten Xenon Hochdrucklampe (max 6.5 eV) nicht ausreichend war, um die Elektronen von der CdS Valenzbandkante ins Vakuum anzuregen.

Beide Messmethoden haben auch gezeigt, dass die Abscheidung von CdS eine zusätzliche Bandverbiegung im CIS Absorber verursachen kann, was dazu führt, dass die CIS-Oberfläche invertiert ist. Die geringe CdS Abscheidezeit, die nötig ist, um die neue Oberflächenbandposition hervorzurufen, lässt darauf schließen, dass dieser Effekt möglicherweise schon durch Wechselwirkungen des adsorbierten Cadmiums mit der CIS Oberfläche verursacht wird, und nicht durch Diffusion von  $Cd^{2+}$  in das CIS Volumen.

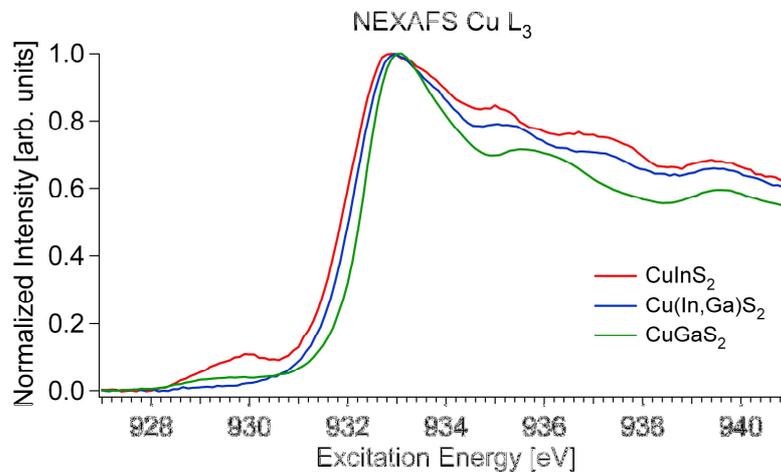
Weitere Experimente haben jedoch gezeigt, dass obwohl die Diffusion des Cd in das CIS-Volumen nicht ausgeschlossen werden konnte, das Cd weder die CIS Oberfläche dotiert, noch das Fermi Niveau im CIS/CdS Übergang an einer Position fixiert, die in der vollständigen Solarzelle erhalten bleibt. Letzteres wurde dadurch gezeigt, dass die oben genannte Bandverbiegung an der CIS Oberfläche von unterschiedlichen CdS Abscheidungen nicht reproduzierbar war, während die Valenzbanddiskontinuitäten in Abbildung 7 jedoch von Abscheidung zu Abscheidung gleich blieben. Dies lässt darauf schließen, dass erst das hochdotierte ZnO der Fensterschicht für die Bandverbiegung und damit auch für die Solarzellenparameter in der vollständigen Zelle verantwortlich ist.

### Das CIGS Leitungsband

Die Leitungsbanddiskontinuität einer auf CIGS basierenden Solarzelle ist wichtiger für die Funktion der Zelle als die Diskontinuität der Valenzbänder, weil der Absorber p-dotiert ist. In diesem Fall sind die Elektronen im Leitungsband die Minoritätsladungsträger, die ja für die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle verantwortlich sind. Weil Ga vermutlich eine Verschiebung der Leitungsbandkante verursacht, liegt es nah, dass die Leitungsbanddiskontinuität vom Ga-Gehalt abhängig ist. Weiterhin führt die Beimischung von Ga ins CIS innerhalb bestimmter Grenzen zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung der Solarzelle (bei der untersuchten Probe mit ca. 8% Ga an der Oberfläche betrug diese ca. 100 meV), wobei die Ursache dafür noch nicht bekannt ist. Obwohl eine erste Näherung für die Leitungsbanddiskontinuität dadurch zustande kommt, dass man die Positionen der jeweiligen Leitungsbander über die Positionen der Valenzbänder unter Berücksichtigung der Volumenbandlücken bestimmt, wird eine direkte Messung der Leitungsbander wegen möglicher Unterschiede zwischen Volumen- und Oberflächenbandlücken bevorzugt. Daher wurde zuerst versucht, die *absolute* Position der CIGS und CdS Leitungsbander mittels Röntgenabsorptionsmessungen im Nahkantenbereich (NEXAFS) zu messen. Dies erwies sich als schwierig, weil Faktoren wie Bandverzerrung, Exitonabsorption, Auswahlregeln von Dipolübergängen und Signalstärke eine absolute Bestimmung der Bandkantenpositionen sehr schwierig und unzuverlässig machen. Deswegen wurde in einem zweiten Experiment eine *relative* Änderung der Leitungsbandkante in  $CuInS_2$ ,  $Cu(In,Ga)S_2$  (CIGS) und  $CuGaS_2$  (CGS) gemessen. Zunächst waren Messreihen mit Proben mit unterschiedlichem integralen Ga-Gehalt geplant; wegen mangelnder Haftung der Absorberschichten am Mo-beschichteten Substratglas konnte aber nur eine CIGS-Probe näher untersucht werden. Diese wies einen mit XPS bestimmten oberflächlichen Gehalt von 8% Ga auf. Im Folgenden wird diese Probe als  $Cu(In,Ga)S_2$  bzw. CIGS bezeichnet.

Unsere Messungen haben gezeigt, dass die VB-Kanten von  $CuInS_2$  und  $Cu(In,Ga)S_2$  energetisch an derselben Stelle liegen ( $E_F - VB = 0.7$  eV), während die erhöhte Cu-Konzentration an der  $CuGaS_2$  Oberfläche zu einer stärkeren Ausprägung der Cu 3d Zustände im VB führt, was in einer Erniedrigung des Abstandes des VB zum Fermi-Niveau in diesem Material resultiert ( $E_F - VB = 0.45$  eV). Diese Messungen sind durch die Bestimmung des oberflächlichen Cu-Gehaltes mit XPS bestätigt worden. Die Position der Leitungsbandkanten (LB) unterscheidet sich dagegen, wie erwartet, in allen drei

Materialien. Obwohl kein absoluter Betrag dieser Verschiebung mit der hier angewandten Messmethode (NEXAFS) angegeben werden kann, unterstützen die betrachteten Verschiebungen qualitativ die optischen Messungen. Diese waren Quantenausbeute- und UV/VIS Messungen an Absorbern mit und ohne Ga anhand derer eine Verschiebung des Leitungsbandes von 30-100 meV erwartet wurde.



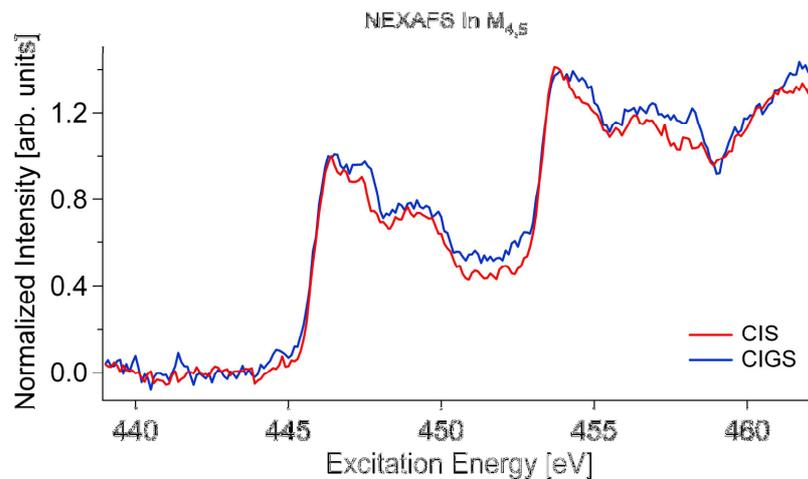
**Abbildung 8:** Cu L<sub>3</sub> Absorptionskante von CuInS<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> und CuGaS<sub>2</sub>. Siehe Erklärung im Text.

In den Abbildungen 8, 9 und 10 sind Ergebnisse der NEXAFS-Messungen gezeigt. Es zeigt sich bei den Cu L<sub>3</sub> Absorptionskanten in Abbildung 8 eine Verschiebung von etwa 150 meV zu höherer Photonenenergie von CIS zu CIGS mit ungefähr 8% Ga an der Oberfläche. Dies deutet auf eine Verschiebung der Leitungsbandkante zu niedrigeren Bindungsenergien hin, allerdings unter der Annahme, dass sich das Cu 2p Rumpfniveau in beiden Proben bei der gleichen Energie befindet. Dies wurde bereits gezeigt und ist auch in der Literatur zu finden [1]. Unter Berücksichtigung der Valenzbandmessungen, die keine Abhängigkeit der Valenzbandlage vom Ga-Gehalt zeigten, kann eine Vergrößerung der Bandlücke beim Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> im Vergleich zum CuInS<sub>2</sub> aufgrund der Leitungsbandverschiebung eindeutig festgestellt werden.

Die Cu L<sub>3</sub> Absorptionskante von CuGaS<sub>2</sub> zeigte eine Verschiebung von etwa 200 meV zu höheren Anregungsenergien. Aus der optisch bestimmten Änderung der Volumenbandlücken hätte man jedoch eine Verschiebung von ~1 eV erwartet. Der Grund der Abweichung ist möglicherweise auf eine Bandverzerrung durch das im Endzustand des Photoemissionsprozesses vorhandene Rumpfloch zurückzuführen, dessen Effekt im CGS größer ist als in CIS und CIGS.

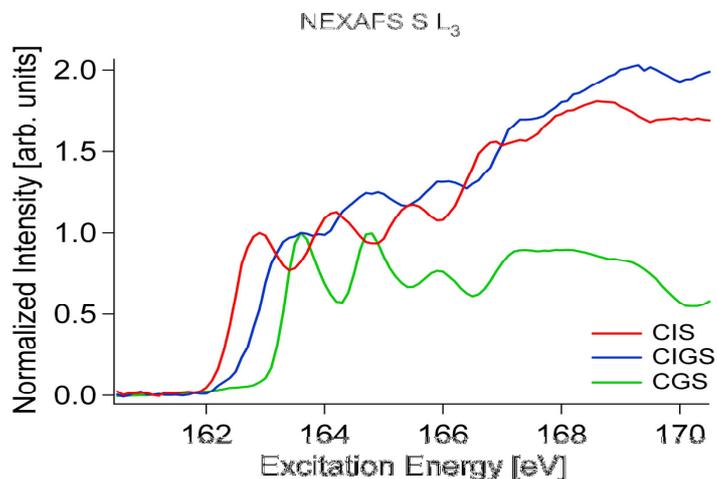
---

1 T. Abe, S. Kohiki, K. Fukuzaki, M. Oku, T. Watanabe, Appl. Surface Science 174, 40-42 (2001)



**Abbildung 9:** In  $M_{4,5}$  Absorptionskanten von  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ . Siehe Erklärung im Text.

In Abbildung 9 sind die In  $M_{4,5}$  Absorptionskanten gezeigt. Im Gegensatz zu den Cu  $L_3$  Kanten weisen die In  $M_{4,5}$  Kanten keine Verschiebung auf. Dies bedeutet, dass die Energie zwischen dem In 3d Rumpfniveau und dem ersten, erlaubten, freien Zustand in CIS und CIGS die gleiche ist. Daher können zwei hypothetische Fälle unterschieden werden: Entweder verschieben sich Rumpfniveau und unbesetzter Leitungsbandzustand parallel mit erhöhtem Ga-Gehalt, oder beide Niveaus bleiben vom Ga unbeeinflusst. Der zweite Fall ist wahrscheinlicher, weil eine Änderung der Stöchiometrie sich stärker auf Valenzzustände als auf Rumpfzustände auswirkt, was eine parallele Verschiebung eher ausschließt.



**Abbildung 10:** S  $L_3$  Absorptionskante von  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$  und  $\text{CuGaS}_2$ . Siehe Erklärung im Text.

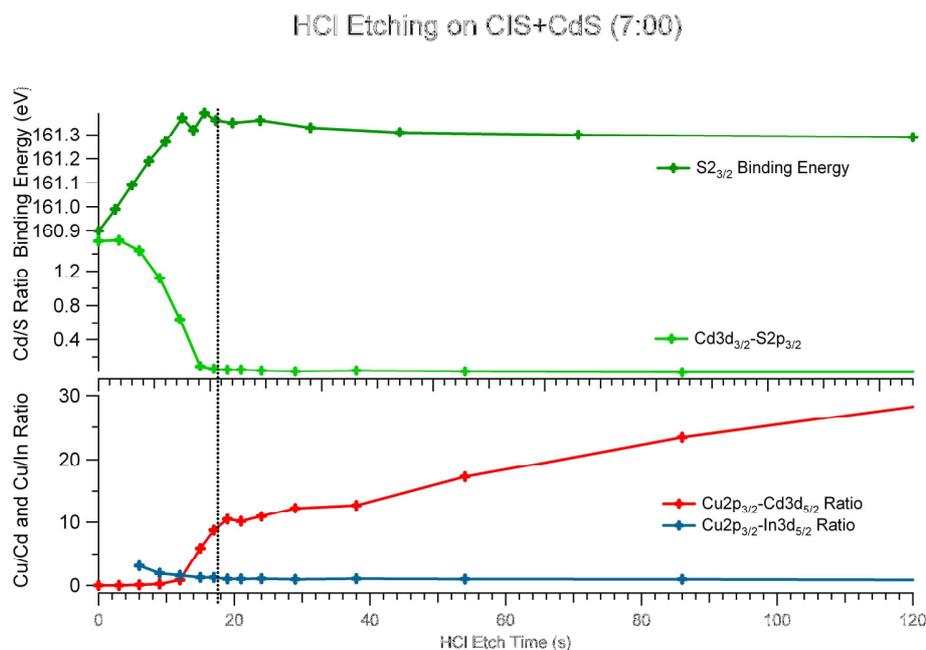
In Abbildung 10 sind die S  $L_3$  Absorptionskanten zu finden. Hier weisen die Kanten der drei Materialien wieder eine deutliche Verschiebung auf. Während die Größe der Verschiebung zwischen CIS und CIGS wegen der unterschiedlichen Steigung der Absorptionskante und wegen der Schwankungsbreite in der Energiekalibrierung schwer festzustellen ist, ist die Verschiebung zwischen CIGS und CGS sehr eindeutig und liegt im Bereich von 1 eV, wie auch aus der Volumenbandlückennäherung zu erwarten wäre. Dies bedeutet, dass der Effekt des Rumpfloches bei den S  $L_3$  Kanten möglicherweise reduziert wird. Eine Betrachtung aller Absorptionskanten gleichzeitig zeigt, dass die Öffnung der CIGS Bandlücke mit zunehmendem Ga-Gehalt eine Folge einer Verschiebung

bestimmter Zustände im Leitungsband ist, weil andere Zustände, nämlich diejenigen, die mit der Messung der In  $M_{4,5}$ , Absorptionskante detektiert werden, unverschoben bleiben.

### Cu und Cd Diffusion während der CdS Abscheidung

Die Diffusion von Cu in das CdS und Cd in das CIS wurden nach der Abscheidung des CdS-Puffers untersucht. Nach der Abscheidung eines Standardpuffers (Dicke~40nm), wurde die Schicht schrittweise mit einer HCl-Lösung abgeätzt und mit XPS untersucht.

Abbildung 11 zeigt einen deutlichen Anstieg im Cu/Cd Verhältnis, während die CdS-Schicht reduziert und das Cu vom  $CuInS_2$  messbar wird. Interessanterweise befindet sich nach 2 Minuten immer noch messbares Cd an der Oberfläche, wobei das Cu zu Cd Verhältnis sehr groß wird. Weitere Messungen (hier nicht gezeigt) zeigen, dass Cd auch nach mehr als 6 Stunden Ätzeit immer noch vorhanden ist. Gleichzeitig findet man, dass das Cu/In Verhältnis nach 6 Sekunden Ätzeit (davor war ja kein Cu zu sehen) viel höher ist als im  $CuInS_2$ , was darauf hindeutet, dass Cu, im Gegensatz zum In, in das CdS diffundiert. Daneben sind das Verhältnis von Cd zu S und die Bindungsenergie des S  $2p_{3/2}$  Peaks in Abhängigkeit von der Ätzeit dargestellt. Beide zeigen eine ähnliche Entwicklung. Das Cd- zu S-Verhältnis fängt an bei einem Wert, der CdS mit S Fehlstellen entspricht und sinkt dann rapide auf einen sehr Cd-armen Zustand. Der Grund für den während der ersten Sekunden linearen Anstieg der S  $2p_{3/2}$  Bindungsenergie ist bislang unbekannt. Vielmehr würde man einen Verlauf erwarten, der in den anderen Kurven zu sehen ist.



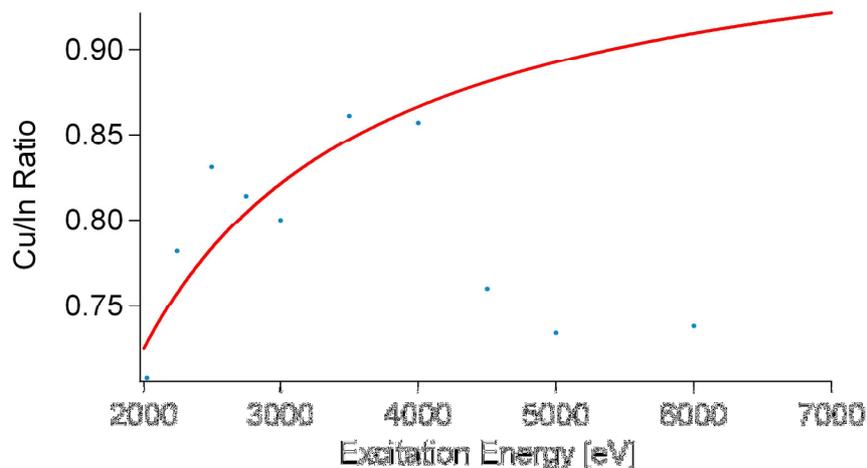
**Abbildung 11:** HCl-Ätzreihe an  $CuInS_2$  mit ~40nm CdS. Die obere Kurve zeigt die Bindungsenergie des  $S_{2p_{3/2}}$  Peaks. Darunter befindet sich das Verhältnis Cd  $3d_{3/2}$  zu S  $2p_{3/2}$ . Ganz unten sind die Verhältnisse Cu  $2p_{3/2}$  zu Cd  $3d_{5/2}$  sowie Cu  $2p_{3/2}$  zu In  $3d_{5/2}$ .

Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, dass die Cd Bindung an der CIS Oberfläche eine andere ist als im CdS und dass das Cd wahrscheinlich während der Abscheidung des Puffers eine sehr dünne (Atomlagenbereich) Deckschicht bildet. Die exakte Rolle dieser Schicht und ihr Einfluss auf den fertigen Übergang sind noch unbekannt.

### Photoelektronenspektroskopische Bestimmung der Oberflächennahen Stöchiometrie mit hohen Anregungsenergien

Während die meisten bisherigen Experimente den elektronischen Eigenschaften des  $\text{CuInS}_2$  bzw. des  $\text{CdS}$  gewidmet waren, liegt eine andere Stärke der Photonenspektroskopie darin, atomare Konzentrationen zu bestimmen. Besonders auffällig bei den  $\text{CuInS}_2$  Solarzellen ist der Kupfergradient zur Oberfläche hin, der aufgrund des Herstellungsprozesses zustande kommt. Sehr viele Untersuchungen an  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  sind von unserer Gruppe und anderen Gruppen schon durchgeführt worden, mit unterschiedlichen Ergebnissen. Manche berichten von einer „Ordered Vacancy Compound,“ die eine Kupfer-verarmte Phase darstellt, nämlich  $\text{CuIn}_3\text{Se}_8$ . Andere berichten aber von einer komplett Kupfer-verarmten, rekonstruierten Oberfläche, die nur die oberste Atomlage betrifft. Kenntnisse über den Cu-Gradienten und die Beschaffenheit der Oberfläche tragen viel zum Verständnis der Wirkungsweise der Solarzelle bei.

Wir haben diese für das  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  entwickelten Modelle auch bei  $\text{CuInS}_2$  als Ausgangspunkt genommen, um entsprechende Untersuchungen durchzuführen. Dabei ist Vorsicht angebracht, da die beiden Materialien, obwohl sie sich chemisch und strukturell ähnlich verhalten, in mancher Hinsicht sehr unterschiedlich sein können. Unter Verwendung von Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie (HIKE) bei BESSY II wurden energieabhängige XPS-Messungen durchgeführt und dabei mit zunehmender Energie tiefer in das Material hineinschaut. Bei jeder Energie wurden die Rumpfniveaus der zu untersuchenden Elemente gemessen, und die Konzentration bei jeder Energie quantitativ ausgewertet und in einem Diagramm gegen die Energie aufgetragen (Abbildung 12). Anschließend daran wurden die resultierenden Kurven mit einem Computerprogramm modelliert, das ein Zwei- oder Dreischichtsystem berücksichtigen kann [1].



**Abbildung 12:** Cu/In Verhältnis einer KCN geätzten, Cd-behandelten  $\text{CuInS}_2$  Probe. Höhere Anregungsenergien entsprechen einer erhöhten Informationstiefe. Die Abweichung der Messpunkte oberhalb von 4000 eV kann zurzeit nicht erklärt werden. Die Messung deutet auf eine sehr dünne, Cu-verarmte Oberfläche hin.

1 Dissertation H. Mönig, FB Physik, Freie Universität Berlin 2009

In Abbildung 12 sieht man das Cu/In Verhältnis eines KCN-geätzten Absorbers mit 7:00 Minuten Cd Behandlung gegen die Anregungsenergie aufgetragen. Eine berechnete Kurve, die bis 4500 eV Anregungsenergie sehr gut zu den gemessenen Punkten passt, ist ebenfalls dargestellt. Die Abweichung ab 4500 eV können wir zurzeit nicht erklären. Wir vermuten allerdings, dass sie an den Kupfer-Messungen liegt, weil alle Verhältnisbildungen mit Kupfer einen ähnlichen, plötzlichen Abfall bei 4500 eV zeigen. Dass ein Material einen solchen Gradienten aufweist, ist sehr unwahrscheinlich. Daher handelt es sich vermutlich um ein Artefakt der Messung.

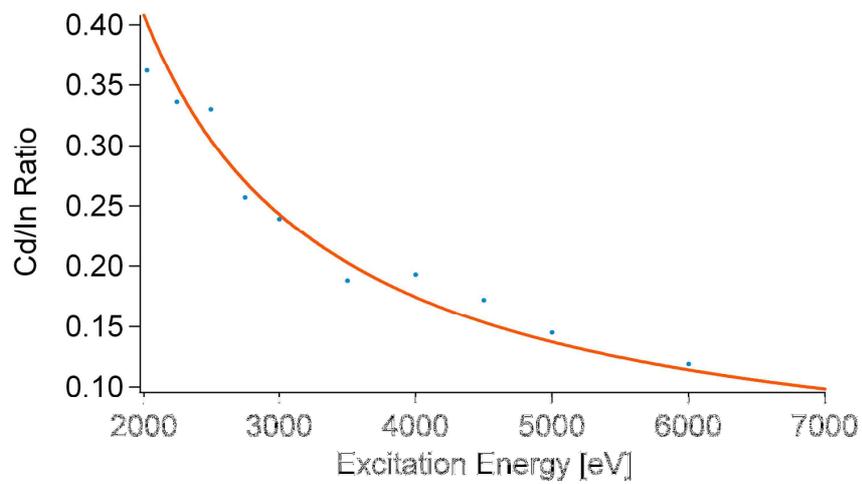
In Abbildung 13 sieht man die Messung für das Verhältnis Cd/In von derselben Probe. Die durchgehenden Kurven in beiden Abbildungen wurden mit einem Modellierungsprogramm [2] für ein Dreischichtsystem generiert, und zwar mit denselben Parametern. Dies ist wichtig, weil die beiden Kurven von einer Probe stammen und es sollte möglich sein, beide Kurven mit demselben Modell zu untersuchen. Das setzt allerdings voraus, dass das Dreischichtmodell die Probe hinreichend beschreibt.

Die eingegebenen Parameter für die gerechneten Kurven waren:

	Dicke (nm)	Cu-Gehalt (%)	Cd-Gehalt (%)	In-Gehalt (%)
Oberste Schicht	0.00-0.42	0	100	0
Zweite Schicht	0.42-0.78	0	0	100
Dritte Schicht	0.78-800	50	0	50

Das Modell soll also ein System darstellen, das in den ersten 0.42nm nur Cd enthält, in den nächsten 0.36nm nur In, und ab 0.78 nm stöchiometrisch ist. In beiden Schichten liegt auch Schwefel vor. Man kann allerdings nicht ohne weiteres zwischen S in  $\text{CuInS}_2$  und S in CdS unterscheiden. Wir sind aber davon ausgegangen, dass S in seinem stöchiometrischen Verhältnis vorliegt.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Cu-verarmte Teil der Probe sehr nah an der Oberfläche ist, und dass er nur ein paar Atomlagen dick ist. Dazu wird deutlich, dass eine Diffusion von Cd in den Absorber hier aufgrund der Daten nicht nachweisbar ist. Dies wird unterstützt durch andere aktuelle Experimente und durch die Tatsache, dass nach dem Ätzen der Cd-behandelten Probe in etwa 8% HCl für 10 Minuten anschließend mit der HIKE-Anlage kein Cd mehr zu sehen war, weder bei 2030 eV noch bei 6000 eV Anregungsenergie.



**Abbildung 13:** Cd/In Verhältnis einer KCN geätzten, Cd-behandelten  $\text{CuInS}_2$  Probe. Höhere Anregungsenergien entsprechen einer erhöhten Informationstiefe. Die Messung deutet auf eine sehr dünne, Cd-reiche Oberflächenschicht hin. Eine Diffusion von Cd lässt sich hier nicht nachweisen.

### AP 3: Untersuchung der fundamentalen Voraussetzungen für die Langzeitstabilität

#### AP 3.1 und AP 3.2

Schwerpunkt des Arbeitspaketes waren Untersuchungen zu den bisher unbekanntem fundamentalen Ursachen eingeschränkter Stabilität. Dazu wurden ZnO-Schichten auf zwei verschiedenen Sputteranlagen hergestellt (**Meilenstein: „ZnO Prozesse eingefahren (RF, DC, DC reaktiv)“**). Deren Mikrostruktur, Zusammensetzung und opto-elektronischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Hall-Effekt, Lumineszenz, Transmission) wurden vor und nach beschleunigter Alterung gemessen. Als Substrat wurden insbesondere Modellsubstrate mit genau definierter Rauigkeit (angerautes Quarzglas, texturgeätzte Silizium-Wafer, photolithographisch strukturierte Silizium-Wafer) verwendet. Aus den gewonnenen Daten wurde ein Modell formuliert (Meilenstein zu Projektende: Physikalisch-chemisches Modell der Degradation von ZnO, s.u.)

Durchgeführte Arbeiten:

- Präparation verschiedener ZnO-Schichten auf Quarzglas für die elektrisch/optische Charakterisierung, Test Mikrowellenreflektion als kontaktloses Messverfahren, Vorbereitung Photolithographie für strukturierte Modellsubstrate, Reaktivprozess vom metallischen Target
- Optische Messung bei variiertem Schichtdicke und Rauigkeit des Substrates, numerische Modellierung zur Extraktion von Bandlücke, Ladungsträgerdichte und Beweglichkeit, Vergleich mit elektrischer Leitfähigkeit. Optimierung des Reaktivprozesses.
- Texturanalyse, Silizium-Substrate mit photolithographisch erzeugten Linienstrukturen, Hall-Messungen, Untersuchung der Reversibilität der Degradation.
- Leitfähigkeitsänderung bei künstlicher Alterung > 1000h, Reversibilität. Hall-Messungen (Luxemburg). Beschichtung, Alterung, Messung auf Substraten mit Linienstrukturen. XPS, RAMAN, Kathodolumineszenz (Jena), Scanning Thermal Microscopy (Oldenburg), SNOM (FU Berlin), Präparation von TEM Proben.
- Berechnung der Leitfähigkeit einer „extended grain boundary“ aus den makroskopischen Daten. Hall-Messungen (Luxemburg). SEM und EDX, Thermographie
- Hall-Messungen (HZB)
- Berechnungen, Modellbildung

#### Meilenstein: Physikalisch-chemisches Modell der Degradation von ZnO

Im folgenden sind Ergebnisse und Modell in Zusammenfassung beschrieben. Weitere Details finden sich in den vorangegangenen Berichten und in den Veröffentlichungen.

Für die Langzeitstabilität von unverkapselten Chalkopyrit-basierten Dünnschicht-Solarmodulen ist eine konstant hohe laterale Leitfähigkeit des hoch-dotierten Zinkoxid-Frontkontakts (ZnO:Al) erforderlich. Deshalb wurde der Einfluss feuchter Wärme (damp heat (DH), 85°C, 85% relative Luftfeuchtigkeit) auf die Leitfähigkeit der hochfrequenz-magnetrongesputterten ZnO:Al-Schichten im Arbeitspaket 3.1 isoliert von sekundären Modul-Alterungseffekten zu untersuchen. Ausgehend von den im Folgenden beschriebenen Untersuchungen konnte erstmals ein quantitatives Transportmodell erstellt werden, das den Ladungsträgertransport durch die inhomogene ZnO:Al-Schicht beschreibt und den Alterungseffekt aufklärt (Erfüllung des Meilensteins „Modell der Degradation von ZnO“).

Zur Nachahmung der Pufferschicht-/Absorberunterlage mit einer  $\mu\text{m}$ -Rauheit wurde das ZnO:Al auf polierten und angerauten Quarzglas- sowie auf polierten, texturgeätzten und zweidimensional-strukturierten Siliziumsubstraten mit unterschiedlicher Oberflächentextur abgeschieden. Dadurch konnte eine Auswahl an Substraten mit einer Rauheit zwischen 1nm -750nm für die strukturelle, optische und elektrische Charakterisierung bereit gestellt werden. Die Untersuchung der ZnO:Al-Schichten vor und nach künstlicher Alterung erfolgte mit Röntgenbeugungsspektroskopie, REM/TEM, XPS/UPS, Transmissions- und Reflexionsspektroskopie sowie Hall- und Leitfähigkeitsmessungen.

In den strukturellen Messungen wurde nachgewiesen, dass sich das ZnO:Al polykristallin und fasertexturiert auf allen Quarzglas- und Siliziumsubstraten abscheidet. Es setzt seine Textur selbst. Es wurde gezeigt, dass sich die strukturelle und kristallografische Mikrostruktur der ZnO:Al-Schicht auf diesen Substraten nicht von der auf der Puffer-/Absorberunterlage unterscheidet, d. h. die rauen Substrate standen Modell für die Chalkopyritoberfläche.

Ausgehend von Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM und TEM) wurde ein Strukturmodell für den inhomogenen ZnO:Al-Schichtaufbau in Abhängigkeit der Substratrauheit aufgestellt: Auf einer - verglichen mit der lateralen Ausdehnung von mehreren ZnO-Körnern (bei ca. 30nm ZnO-Korndurchmesser) - lokal glatten Unterlage wachsen die ZnO:Al-Körner kompakt mit zur Substratoberfläche senkrecht ausgerichteter c-Achse und nahezu parallel ausgerichteten Korngrenzen; auf einer lokal rauen Unterlage weist das ZnO:Al eine weniger kompakte Struktur mit kleineren und unregelmäßig orientierten c-Achsen sowie einem größeren Flächenanteil von Korngrenzen auf. Ein solches Gebiet wurde als *Makrokorngrenze* bezeichnet.

Durch REM- und hochaufgelöste TEM-Aufnahmen vor und nach 1000 stündiger Exposition in feuchter Wärme konnte nachgewiesen werden, dass die ZnO:Al-Schicht keine strukturelle Veränderung in den Körnern und Korngrenzen sowie in den Makrokorngrenzen aufweist.

In Zusammenarbeit mit I. Lauer mann und AP3.2 wurden XPS/UPS-Messungen mit der Röntgenröhre und PES/XES-Untersuchungen am BESSY-Synchrotron an ZnO, i-ZnO und CdS-Schichten auf verschiedenen Substraten durchgeführt. Tendenziell beobachtet man bei allen Proben eine Abnahme des Zink-Gehalts, einen Anstieg des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalts. Vorläufig interpretieren lässt sich das durch eine Einlagerung von Wasser und die Bildung von Zinkhydroxid und Carbonat.

Zur Untersuchung der Transparenz und der elektronischen Intrakorneigenschaften wurden Transmissions- und Reflexionsspektren an sukzessiv gealterten ZnO:Al-Schichten auf glattem und angerautem Quarzglas gemessen. Die Spektren ließen sich unter Berücksichtigung der Mehrschichtoptik an planparallelen Schichten (Transfermatrixmethode) für verschiedene optische Stapel mit ZnO:Al, i-ZnO, CdS auf glattem und rauem Quarzglas modellieren. Es wurden verschiedene Ansätze für die dielektrische Funktion zur Beschreibung der Bandlücke und Intrabandabsorption durch freie Ladungsträger in der ZnO:Al-Schicht diskutiert. Die genauesten Anpassungen an die Transmissions- und Reflexionsmesswerte wurden mit der dielektrischen Funktion bestehend aus dem Lengoszillator für die Bandkantenbeschreibung und einer Erweiterung des Drudemodells zur Beschreibung der Absorption freier Ladungsträger erzielt.

Im Bereich der Absorption durch freie Ladungsträger wurde die Amplitude der kollektiven Elektronenschwingung bei Photonenanregungen auf der Skala von Femtometern abgeschätzt. Demnach ist die aus der Spektrenanpassung ermittelte Ladungsträgerkonzentration (Plasmafrequenz) und Drudebeweglichkeit (Dämpfung des Oszillators) sensitiv auf die Intrakorneigenschaften der ZnO:Al-Schicht und nicht auf die Korngrenzen und Makrokorngrenzen.

Durch künstliche Alterung veränderte sich die Transmission und Reflexion der ZnO:Al-Schichten im Wellenlängenbereich zwischen der ZnO:Al- und Absorberbandlücke nur um wenige Prozent. Die Transparenz der ZnO:Al-Schicht im Wellenlängenbereich für die Fotovoltaikanwendung bleibt über 80%. Die Auswertung der ZnO:Al-Serien mit unterschiedlicher Schichtdicke, Substratmorphologie und Sputterdrücken im nahen Infrarotbereich ergab lediglich einen Abfall der Drudeleitfähigkeit um den Faktor 1,2-1,9.

Im Solarmodul fließt der gesammelte Photostrom lateral durch die ZnO:Al-Schicht. Die Messung mit Gleichstrom durch die inhomogene ZnO:Al-Schicht spiegelt diesen Ladungstransport wider und die

Leitfähigkeit ist eine gemittelte Größe, in die der Beitrag der Körner, Korngrenzen und Makrokorngrenzen eingeht. Diese „Gleichstromleitfähigkeit“ nimmt in feuchter Wärme um bis zu zwei Größenordnungen in Abhängigkeit der Substratmorphologie ab. Es konnte die Korrelation zwischen zunehmender Degradation der Leitfähigkeit und größerer Substratrauheit gezeigt werden.

Durch Gegenüberstellung der Drudeleitfähigkeit und Vergleich der Gleichstromleitfähigkeit auf glattem und rauem Substrat konnte der hohe Widerstandsanstieg auf die strukturelle Besonderheit der Makrokorngrenzen zurückgeführt werden. Diese reduzieren den elektrischen Ladungstransport in der ZnO:Al-Schicht bereits vor, aber insbesondere auch nach der künstlichen Alterung. Das Absinken der Leitfähigkeit ist nach den Hallmessungen maßgeblich auf den Rückgang der Ladungsträgerbeweglichkeit zurückzuführen. So sinkt die ZnO:Al-Leitfähigkeit auf rauem Quarzglas nach 1000h in feuchter Wärme um etwa den Faktor 70, die Ladungsträgerdichte um den Faktor 1,4 und die Beweglichkeit um den Faktor 50.

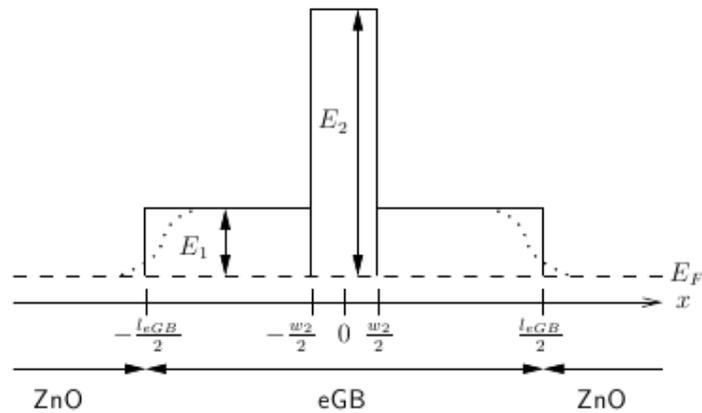
Daneben wurde der Einfluss weiterer Faktoren auf die Stabilität der ZnO:Al-Schicht untersucht. Eine höhere Stabilität der Gleichstromleitfähigkeit wurde generell bei dickerer (800nm) ZnO:Al-Schicht und bei dynamisch abgeschiedenen Schichten (das Substrat bewegt sich während der Abscheidung vor dem Sputtertarget hin und her) gemessen. Befindet sich unter dem ZnO:Al eine CdS-Schicht nimmt die Degradation zu, eine wie beim Aufbau der Chalkopyritsolarzelle dazwischen liegende undotierte ZnO-Schicht wirkt sich positiv auf das Stabilitätsverhalten aus.

Die Makrokorngrenzen wurden als Ursache der abnehmenden Leitfähigkeit lokalisiert. Für ein quantitatives Verständnis des Ladungstransports über die Makrokorngrenze wurden temperaturabhängige Hall- und Leitfähigkeitsmessungen an ZnO:Al auf zweidimensional strukturierten Siliziumsubstraten durchgeführt. Ihre periodische Oberflächenstruktur induzierte gleichmäßige Makrokorngrenzen, die sich über die ganze Breite des Substrats erstrecken. Beim Stromfluss über die Siliziumzinnen war keine Stromperkulation um die Makrokorngrenzen herum möglich. An diesem Probenaufbau wurde die niedrigste ZnO:Al-Leitfähigkeit vor und nach der künstlichen Alterung gemessen. Die Leitfähigkeit parallel zu den Makrokorngrenzen war in etwa so groß wie auf den glatten Substraten. Dieses Resultat bestätigte die Makrokorngrenzehypothese. Ausgehend davon erfolgte die elektronische Charakterisierung der Makrokorngrenzen von zwei Grenzfallbetrachtungen aus.

Im ersten Grenzfall wurde die Makrokorngrenze als flächenhafte Barriere für den Ladungstransport aufgefasst. Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen zwischen 110-340K zeigten thermische Aktivierungsenergien beim Stromfluss über die Makrokorngrenzenbarrieren bis maximal 45meV nach der Alterung. Diese Energiebarrieren waren allerdings zu klein, um den Leitfähigkeitabfall über die Makrokorngrenzen vollständig zu erklären.

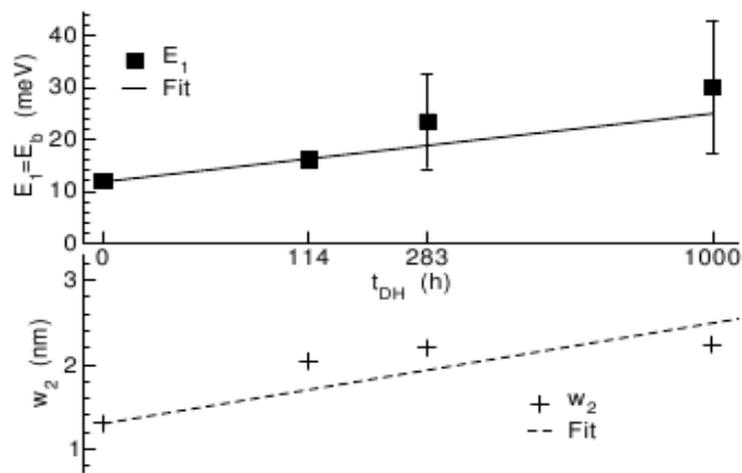
Im anderen Grenzfall wurde die Makrokorngrenze als ausgedehnter homogener Bereich aufgefasst, der keine Wechselwirkung mit dem ZnO:Al auf dem glatten Substratabschnitt hat. Aus dem gemessenen Probenwiderstand wurde unter Berücksichtigung der Anzahl der Zinnen und der Probengeometrie der einzelnen Substratabschnitte der Widerstand der Makrokorngrenze berechnet. Um daraus die Leitfähigkeit des Makrokorngrenzenbereichs zu bestimmen, wurde das stationäre Strömungsproblem für den Stromfluss entlang einer rechtwinkligen Ecke - wie er in der Makrokorngrenze auftritt - gelöst. Die Leitfähigkeiten der Makrokorngrenzen betragen schon vor der Alterung nur ca. 10S/cm und nahmen nach 1000h in feuchter Wärme um knapp zwei Größenordnungen ab.

Um die Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit innerhalb der Makrokorngrenzen bestimmen zu können, wurde die Theorie für den Halleffekt an einer heterogenen Schicht mit gebietsweise unterschiedlichen elektrischen Größen Leitfähigkeit, Ladungsdichte und Beweglichkeit für die Anwendung auf die Siliziumzinnen weiterentwickelt. Die Anwendung auf die ZnO:Al-Schicht auf den Siliziumzinnen war mit Unsicherheiten wegen der geringen Ausdehnung und Leitfähigkeit der Makrokorngrenzen behaftet und zeigte, dass die Makrokorngrenzen nicht als homogenes Gebiet aufzufassen sind.

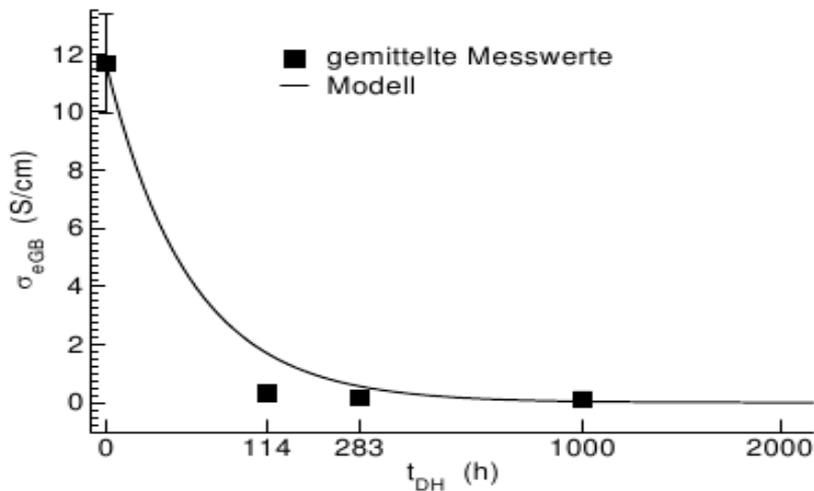


**Abbildung 14:** Barrierenmodell für den Ladungstransport über eine Makrokongrenze (eGB): zwei Rechteckbarrieren  $E_1$  und  $E_2$  können durchtunnelt werden. An den eGB-Bereich schließt sich das ZnO:Al auf glatter Unterlage an (ZnO).

Aus den beiden Grenzfallbetrachtungen wurde ein eindimensionales Degradationsmodell für den Ladungstransport über die Makrokongrenzen abgeleitet. Dieses beschreibt den Stromfluss durch thermisch-unterstütztes Tunneln durch zwei rechteckförmige Potenzialbarrieren (Abb. 14). Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wird dabei durch die Höhe und Länge der niedrigeren Energiebarriere modelliert. Die zweite Energiebarriere stellt ein zusätzliches Streupotenzial für den Ladungstransport dar und beschreibt die verminderte Beweglichkeit gegenüber rein thermionischer Emission über die erste Barriere. Das Zeitverhalten der Leitfähigkeitsabnahme in feuchter Wärme wird durch die Erhöhung der ersten Barrierenenergie und der Zunahme der Tunnellänge der zweiten Barriere beschrieben. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass diese Barrierenenergie und die Tunnellänge etwa wurzelförmig mit der Alterungszeit anstiegen (Abb. 15). Durch die Parametrisierung der Barrierenhöhe und der Tunnellänge mit der Alterungszeit wurde das Zeitverhalten der Leitfähigkeit in feuchter Wärmeatmosphäre simuliert (Abb. 16). Damit konnte quantitativ die Abnahme der Leitfähigkeit vor und nach künstlicher Alterung sowie ihre Temperaturabhängigkeit beschrieben werden.



**Abbildung 15:** Energiebarrieren und Tunnelbreiten in Abhängigkeit der Alterungszeit.



**Abbildung 16:** Leitfähigkeit der Makrokorn Grenzen und Modellvorhersage mit Extrapolation bis 2000h DH.

Aus technologischer Sicht lassen sich die gewonnenen Stabilitätsaspekte dieser Arbeit wie folgt zusammenfassen: Die elektrische Leitfähigkeit der ZnO:Al-Schicht hängt schon nach der Abscheidung von der Morphologie der Unterlage ab. Daher ist die Optimierung ihrer Schichteigenschaften auf Substraten mit ähnlicher Oberflächenbeschaffenheit wie die Anwendungssubstrate zu empfehlen. ZnO:Al ist nicht generell instabil in feuchter Wärme. Erst durch die Makrokorn Grenzen wird die Degradation signifikant.

Mögliche weiterführenden chemische und elektrische Untersuchungen dieser Stellen mit Mikrosonden mit einer lateralen Auflösung im Bereich der Makrokorn Grenzen sind daher besonders interessant. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde beispielsweise die Untersuchung an den Makrokorn Grenzen durch Rasterkraftmikroskopie-basierte Scanning Thermal Microscopy und Scanning Joule Expansion Microscopy vom Projektpartner (U. Wischnath, Universität Oldenburg) aufgegriffen. Andere Messverfahren sind Raman- oder Kathodolumineszenzmessungen, bei denen die Anregung der ZnO:Al-Schicht mit dem Elektronenstrahl eines REM erfolgt.

### II.2 Vorrussichtliche Verwertbarkeit der Ergebnisse

Der innerhalb dieses Projektes am HZB weiterentwickelte Herstellungsprozess von Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>-Schichten wird zur Zeit von der SCG auf große Flächen übertragen und soll zur Herstellung von CIS-Solarzellen mit gesteigerten Wirkungsgraden dienen.

Die neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse, die innerhalb des Projektes am HZB in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern erlangt wurden, wurden/werden in Form von wissenschaftlichen Veröffentlichungen in internationalen Fachjournalen veröffentlicht (siehe Abschnitt „Veröffentlichungen“).

### II.3 Fortschritt bei anderen Stellen

Nach unserer Kenntnis ist der innerhalb dieses Projektes erzielte, zertifizierte Wirkungsgrad von 12.8 % der weltweit höchste Wirkungsgrad für Solarzellen auf Basis von selenfreien Chalkopyrit-Absorbern (CuInS<sub>2</sub> und Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>),

Es sind uns keine Ergebnisse bei anderen Stellen bekannt, die die Führungsrolle des HZB auf diesem Gebiet streitig machen.

### II.4 Veröffentlichungen

#### II.4.1 Erfolgte Veröffentlichungen

R. Mainz, R. Klenk, M.Ch. Lux-Steiner, Sulphurisation of gallium-containing thin-film precursors analysed in-situ, Thin Solid Films 515 (2007) 5934

H. Rodriguez-Alvarez, I.M. Kötschau, H.W. Schock. Pressure-dependent real-time investigations on the rapid thermal sulfurization of Cu–In thin films. Journal of Crystal Growth 310 (2008) 3638– 3644

H. Rodriguez-Alvarez, I.M. Koetschau, C. Genzel, H.W. Schock. Growth paths for the sulfurization of Cu-rich Cu/In thin films. Thin Solid Films 517 (2009) 2140–2144

H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, B. Marsen, A. Weber, H.W. Schock. Copper Sulfide Assisted Recrystallization of Cu-poor CuInS<sub>2</sub> Observed In-Situ by Polychromatic X-ray Diffraction. (2009). Proceedings of the Materials Research Society Spring Meeting 2009, Symposium M 1165-M02-07. San Francisco: MRS Press.

H. Rodriguez-Alvarez, PhD-Thesis, Technische Universität Berlin, 2010.

H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, B. Marsen, D. Abou-Ras, H.W. Schock. Recrystallization of Cu-In-S thin films studied in situ by energy-dispersive X-ray diffraction. Journal of Applied Crystallography, 2010 (in press).

S. Merdes, R. Mainz, J. Klaer, A. Meeder, H. Rodriguez-Alvarez, H. W. Schock, M. Ch. Lux-Steiner and R. Klenk, High efficiency CdS/Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> solar cells with open circuit voltages exceeding 850 mV prepared by a rapid thermal process, Sol. En. Mat. Sol. Cells (in press)

S. Merdes, R. Mainz, H. Rodriguez-Alvarez, J. Klaer, R. Klenk, A. Meeder, H. W. Schock, M. Ch. Lux-Steiner, Influence of Precursor Stacking on the Absorber Growth in Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> Based Solar Cells Prepared by a Rapid Thermal Process, E-MRS 2010 Spring Meeting, June 7-11 2010, Strasbourg, France. To be published in Thin Solid Films

R. Mainz, J. Klaer, R. Klenk, N. Papathanasiou, Solar cells based on Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> prepared by a two-step process, Proc. 22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy

S. Merdes, R. Kaigawa, J. Klaer, R. Klenk, R. Mainz, A. Meeder, N. Papathanasiou, D. Abou-Ras, S. Schmidt, Increased open circuit voltage in Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> based solar cells prepared by rapid thermal processing of metal precursors, Proc. 23<sup>rd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., 1-5 September 2008, Valencia, Spain, 2588

R. Mainz, F. Streicher, D. Abou-Ras, R. Klenk, M.Ch. Lux-Steiner, Combined analysis of spatially resolved electronic structure and composition on a cross-section of a thin film Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)S<sub>2</sub> solar cell, Phys. Status Solidi A, 1– 4 (2009) / DOI 10.1002/pssa.200881216

R. Klenk, J. Klaer, R. Mainz, M. Schmid, S. Merdes, R. Kaigawa, A. Meeder, Wide-gap chalcopyrites for single and double junction solar cells, 34<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conf., June 7-12 2009, Philadelphia, U.S.A.

R. Kaigawa, A. Morimoto, K. Funahashi, R. Fujie, T. Wada, S. Merdes, R. Klenk, Preparation of wide gap Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> films on ZnO coated substrates, Thin Solid Films 517 (2009) 2395

R. Kaigawa, A. Morimoto, K. Funahashi, R. Fujie, T. Wada, M. Sasaki, S. Merdes, and R. Klenk, Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> films prepared by two-stage evaporation on ZnO coated substrates, Phys. Status Solidi C 6 (2009) 1051

A. Krysztopa, M. Igalson, N. Papathanasiou, Persistent phenomena in the electrical characteristics of solar cells based on Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>, Phys. Status Solidi C 6 (2009) 1291

Saoussen Merdes, Benjamin Johnson, Rodrigo Sáez-Araoz, Ahmed Ennaoui, Joachim Klaer, Iver Lauermann, Roland Mainz, Alexander Meeder and Reiner Klenk, Current Transport in Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> Based Solar Cells with High Open Circuit Voltage - Bulk vs. Interface, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1165 (2009) 1165-M05-15

S. Merdes, R. Sáez-Araoz, A. Ennaoui, J. Klaer, M. Ch. Lux-Steiner, and R. Klenk, Recombination mechanisms in highly efficient thin film Zn(S,O)/Cu(In, Ga)S<sub>2</sub> based solar cells, Applied Physics Letters 95 (2009) 213502

F. Heidemann, L. Gütay, R. Brüggemann, S. Merdes, A. Meeder and G.H. Bauer, Characterization of the locally fluctuating absorbance and quasi-Fermi level splitting of Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> thin films by spatially resolved photoluminescence measurements, Proc. 24<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., 21-25 September 2009, Hamburg, Germany, 3016

Heidemann, F.; Gütay, L.; Brüggemann, R.; Merdes, S.; Meeder, A.; Bauer, G.H.: Spatially resolved photoluminescence measurements for a comparative analysis of CuInS<sub>2</sub> and Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> thin films. DPG Frühjahrstagung Dresden, 22.03.2009 - 27.03.2009 (2009)

S. Merdes, N. Allsop, A. Ennaoui, A. Grimm, D. Kieven, J. Klaer, I. Lauermann, M.C. Lux-Steiner, R. Mainz, P. Pistor, R. Saez-Araoz, H.-W. Schock & R. Klenk, Junction Formation on Wide Gap CuIn(Ga)S<sub>2</sub> Absorbers Prepared by Rapid Thermal Processing, 25<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conf., 6-10 September 2010, Valencia, Spain Poster 3BV.2.16

B. Johnson, L. Korte, T. Lußky, J. Klaer, I. Laueremann, J. Appl. Phys. 106 073712 (2009)

D. Greiner, Ursache der Leitfähigkeitsabnahme nach künstlicher Alterung in feuchter Wärme bei hochdotierten Zinkoxid-Schichten für die Dünnschichtphotovoltaik, Dissertation eingereicht im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, April 2010, wird veröffentlicht.

D. Greiner, N. Papathanasiou, A. Pflug, F. Ruske und R. Klenk, „Influence of damp heat on the optical and electrical properties of Al-doped zinc oxide“, Thin Solid Films 517 (2009), Nr. 7, 2291–2294. Thin Film Chalogenide Photovoltaic Materials (EMRS 2008, Symposium L).

C. Köble, D. Greiner, J. Klaer, R. Klenk, A. Meeder und F. Ruske, „DC reactive sputtering of aluminium doped zinc oxide films for solar modules controlled by target voltage“, Thin Solid Films 518 (2009), Nr. 4, 1204–1207.

F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, B. Szyszka, D. Greiner und B. Rech, „Optical modeling of free electron behavior in highly doped ZnO films“, Thin Solid Films 518 (2009), Nr. 4, 1289–1293.

C. Köble, D. Greiner, I. Laueremann und R. Klenk, „The role of undoped ZnO in CuInS<sub>2</sub> based thin film solar modules“, in Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 21-25 September 2009, Hamburg, Germany, 2924–2927.

3<sup>rd</sup> International Symposium on Transparent Conductive Materials, 17 - 21 October, 2010 Analipsi / Hersonissos, Crete, Greece (TCM 2010):

D. Greiner, S. E. Gledhill, Ch. Köble, J. Krammer, R. Klenk, „Damp heat stability of Al-doped zinc oxide films on smooth and rough substrates“

Ch. Köble, D. Greiner, J. Klaer, R. Klenk, F. Ruske, „Reactive sputtering of ZnO/ZnO:Al contacts for chalcopyrite solar modules“ (Vortrag)

A. Meeder, P. Schmidt-Weber, U. Hornauer, D. Förster, T. Schubert, T. Taubert, A. Neisser, S. Merdes, R. Mainz, R. Klenk, “High voltage Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> (CIGS) solar modules“, E-MRS 2010 Symposium M.

### II.4.2 Geplante Veröffentlichungen

Veröffentlichung des neuen Rekordwirkungsgrades von 12.8 % für Solarzellen mit Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>-Absorber.

Veröffentlichung zur in-situ Analyse der Reaktionskinetik bei der Herstellung von Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>-Absorberschichten.