

**Abteilung**

**SE2 Heterogene Materialsysteme**



Mit der Zielsetzung, die Herstellungskosten für Solarzellen zu reduzieren, werden Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis von hochabsorbierenden Verbindungshalbleitern entwickelt. Die Auswahlkriterien betreffen unter anderem für die Basismaterialien, die aus mehreren Elementen bestehen, die Größe der Energielücke (zwischen 1 eV und 2 eV), einen hohen Absorptionskoeffizienten, (beinahe vollständige Absorption des nutzbaren Sonnenlichts innerhalb 1/1000 mm) und schnelle, kostengünstige Präparationsbedingungen für alle Materialkomponenten der Zelle (sequenzielle oder simultane Depositionsmethoden der Ausgangsstoffe durch Sputtern, Verdampfen, Gasphasentransportreaktionen oder nasschemische Verfahren).

Um effiziente Einzelzellen mit hohen Fotospannungen und Tandemsolarzellen zu entwickeln, werden vor allem Absorberschichten aus  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  mit Energielücken  $> 1.5$  eV bearbeitet. Für die Herstellung dieser Schichten werden mehrere unterschiedliche Verfahren parallel eingesetzt, um durch einen Vergleich der Ergebnisse eine Optimierung der Schichtherstellung zu erreichen und einen Einblick in die relevanten Eigenschaften der Absorber zu gewinnen. Zusätzlich werden auch unterschiedliche Materialien und unterschiedliche Herstellungsverfahren für die Kontaktmaterialien wie den Rückkontakt, die Pufferschicht und das Fenstermaterial untersucht und weiterentwickelt.

Neben planaren Zellenstrukturen werden auch Bauelemente mit hochstrukturierten Grenzflächen konzipiert und entwickelt: Es wird das Zellenkonzept mit extrem dünnen Absorbern auf porösen Materialien (Eta-Zelle) bearbeitet. Aufgrund unserer Erfahrungen mit Fullerenen werden außerdem in Kooperation mit externen Partnern neue Studien zu den Komposit-Solarzellen auf Polymer-Basis in Angriff genommen.

Zur Unterstützung der zukünftigen Weiterentwicklung von schmal- wie breitbandigen Chalkopyritsolarzellen wurde mit Hilfe externer Partner der Aufbau eines Präparation-/Messsystems für die in-situ Grenzflächendiagnostik mit Synchrotronstrahlung gestartet. Die Anlage soll Ende 2001 bei BESSY zur Verfügung stehen.

## Chalkopyrit Solarzellen

### CSVT – Closed-Spaced Vapour Transport

*Ziel dieses Projektes ist es, eine neue Depositionstechnologie für die Herstellung von dünnen halbleitenden Filmen für die Photovoltaik (CCSVT) zu entwickeln. Als Vorstufe dazu gilt es, die Abscheidebedingungen von halogenunterstütztem Gasphasentransport von  $\text{CuGaSe}_2$  und  $\text{ZnSe}$  zu untersuchen.*

*Weiterentwicklung von Charakterisierungsmethoden für Halbleitermaterialien auf Nanometer-Skala. Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis von  $\text{CuGaSe}_2$ .*

Die Arbeiten zu den Herstellungsbedingungen von  $\text{CuGaSe}_2$ - und  $\text{ZnSe}$ -Schichten mittels Niederdruck CVD in Abhängigkeit der Prozesstemperaturen und des Iodpartialdrucks wurden weitergeführt. Zusätzlich wurde eine weitere Halogenquelle für Iod eingebaut. Die ersten Versuche mit dieser Anordnung zeigten, daß das Prozessfenster, im Unterschied zum 2-Quellen-Transport mit zwei unterschiedlichen Transportgasen ( $\text{Cu}_2\text{Se}$  mit Iod;  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  mit HCl) stark verkleinert wurde.

Die 2-Quellen-CVD-Experimente mit den zwei unterschiedlichen Transportgasen ( $\text{Cu}_2\text{Se}$  mit Iod;  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  mit HCl) ermöglichten die kontrollierte Variation des Cu:Ga-Verhältnisses in der Gasphase. Ebenso ermöglichte diese Versuchsanordnung den reproduzierbaren Abtrag der Ausgangsmaterialien. Die kontrollierte Variation des Cu:Ga-Verhältnisses in der Gasphase erlaubte gezielte Untersuchungen des Schichtwachstums und den Übergang von einphasigem  $\text{CuGaSe}_2$  bei Cu:Ga-Verhältnissen größer als 1:10 in der Gasphase zu  $\text{CuGaSe}_2$  mit  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_x$  Fremdphasen bei kleineren Verhältnissen. Obwohl die Schichten immer noch pin-holes aufweisen, die die Eigenschaften der Solarzellen beeinträchtigen,

konnte die Schichtdicke deutlich verbessert werden.

Die so hergestellten Schichten wurden mittels Photolumineszenz auf ihre optoelektronischen Eigenschaften hin untersucht. Folgende Rekombinationspfade lassen sich durch  $\text{PL}(I_{\text{exec}})$ - und  $\text{PL}(T)$ -Messungen für stöchiometrische und Cu-reiche Schichten den gemessenen Emissionen zuordnen:

- Exzitonsche Lumineszenz nahe der Bandkante (BX,FX) bei 1.726 eV.
- Zwei Donator-Akzeptor-Paarübergänge (DA1 und DA2) bei 1.675 eV und 1,639 eV.
- Eine Phononenreplik des DA2-Übergangs bei 1,606 eV unter Beteiligung eines longitudinal-optischen Phonons der Energie 33(2) meV.
- Eine Phononenreplik des DA1-Übergangs bei 1,640 eV unter Beteiligung eines longitudinal-optischen Phonons der Frequenz 35(2) meV.

Ga-reich gewachsene Schichten zeigen eine deutlich modifizierte Photolumineszenzstruktur. An der Bandkante sind keine Übergänge meßbar. Dagegen zeigt sich eine breite, in Ihrer energetischen Lage kompositionsabhängige Struktur um 1.6 eV. Mit der Literatur gut übereinstimmenden intensitäts- und temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen konnte gezeigt werden, daß es sich um sogenannte Quasi-DAP-Rekombinationen handelt. Erklären lassen sich diese im Modell der Potentialfluktuationen für Schichten hoher Dotierung und Kompensation, wie sie für Schichten mit Stöchiometrie-Abweichungen zu erwarten sind.

Bisher konnten Solarzellen mit Wirkungsgraden über 4% hergestellt werden, wobei bei der bisher besten Solarzelle ein Wirkungsgrad von  $\eta = 4.8\%$  und eine offene Klemmenspannung von  $V_{\text{oc}} = 863$  mV erreicht wurde. Die erzielte offene Klemmenspannung liegt im Bereich der bisher besten  $\text{CuGaSe}_2$ -Dünnschicht-Solarzellen ( $V_{\text{oc}}=861$  mV)

und lässt erwarten, dass bei einer weiteren Verringerung einzelner Löcher in den polykristallinen Absorberschichten die Effizienz weiter verbessert werden kann.

Mit Elastischer Rückstreuungsanalyse (ERDA) wurde das Diffusionsverhalten des Iods in CIGS-Solarzellen studiert. Die bisherigen Ergebnisse weisen darauf hin, daß das Iod kaum diffundiert. Jedoch konnte qualitativ die Diffusion von Indium aus dem Absorber in die Pufferschicht nachgewiesen werden. Bei den untersuchten Materialien handelt es sich um komplexe polykristalline Materialien mit hoher Rauigkeit, was qualitative Aussagen erschwert. Deshalb wurden weitere Untersuchungen an ZnSe-Einkristallen vorgenommen. An diesem Modellsystem kann die Diffusion des Indium in den Kristall abgeschätzt werden. Genauere Rückschlüsse auf die Solarzeleigenschaften werden von den weiteren Experimenten erwartet.

Das Verfahren der UHV-Kelvin-Mode-Kraftmikroskopie (KPFM) wurde im Berichtsjahr modifiziert, um es auf polykristallines Material anwenden zu können.

Es wurden erste Versuche gestartet, die Einkristalle mit den präparierten Schichten im UHV zu brechen und die cross-section mit dem KPFM zu untersuchen. Die nach dem Spalten exponierte Fläche schließt mit der mit CGS beschichteten (110)-Oberfläche einen Winkel von 60° ein. Für das kubische ZnSe liegt damit ebenfalls eine der (110) äquivalente Fläche vor. Anhand von Punktmessungen über die Grenzfläche hinweg konnte die Heterostruktur charakterisiert werden. Abb. 1 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Im oberen Bildabschnitt ist zur Verdeutlichung ein REM Bild der Struktur gezeigt. Es ist deutlich die Variation der Austrittsarbeit auf den unterschiedlichen Bereichen der Probe zu erkennen. Im ZnSe liegt die Austrittsarbeit bei ca.  $\Phi = 6.05$  eV, auf der CGS Schicht bei  $\Phi = 5.19$  eV an. Der Wert auf ZnSe liegt allerdings höher als der Wert, der auf den UHV gespaltenen Proben gemessen wurde. Der Wert auf der CGS-Schicht liegt niedriger als die Messungen auf der Oberfläche der CVD präparierten CGS-Schicht. Eine Erklärung für die Abweichungen kann bislang nicht gegeben werden.

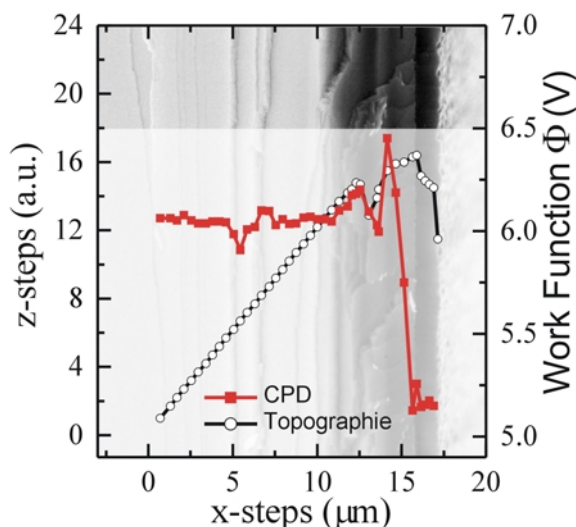


Abb. 1: Cross-section Messungen an einer UHV-gespaltenen ZnSe/CGS Probe. Die Kreise zeigen die Höhenänderung, und die Quadrate repräsentie-

ren die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz. Im Hintergrund ist eine REM-Aufnahme der Probe zu sehen

Jäger-Waldau, J. Beckmann, T. Dylla, D. Fischer, D. Fuertes-Maron, T. Glatzel, K. Höhn, C. Kelch, M. Kirsch, M.Ch. Lux-Steiner, A. Meeder, N. Meyer, T. Münchenberg, A. Rumberg, S. Sadewasser, A. Sembian, Ch. Sommerhalter, S. Wiesner in Kooperation mit W. Fritsch [SF5], S. Fichter und Y. Tomm [SE5]

## MOCVD - Metallorganic Chemical Vapor Phase Deposition

Innerhalb dieses Projektes werden folgende Fragestellungen bearbeitet:

- Entwicklung einer Multispektral-Zelle: dazu zunächst Entwicklung von Solarzellen mit großer Absorberbandlücke auf der Basis von Cu-GaSe<sub>2</sub> mittels industrierelevanter Techniken (MOCVD und PVD/RTP)
- Aufklärung fundamentaler Prozesse in Chalkopyritsolarzellen
- Untersuchung von Dotierung und Transport in Chalkopyriten
- Entwicklung einer Cd-freien Bottomzelle auf Basis von CIGS-Absorbern
- Untersuchung der CuGaSe<sub>2</sub>/ZnSe-Grenzfläche

Die elektrischen Transporteigenschaften epitaktischer CuGaSe<sub>2</sub> Schichten, unter Cu-Überschuss mittels MOCVD gewachsen, wurden durch Hall-Messungen bestimmt. Es wurden zwei unterschiedliche Akzeptoren gefunden, 134 und ca. 80 meV tief, deren Konzentrationsverhältnis vom Cu-Überschuss während des Wachstums abhängt. Der Kompensationsgrad der Schichten ist sehr hoch: 50-98%. Diese Ergebnisse bestätigen das aus Photolumineszenzmessungen (PL) abgeleitete Defektmodell.

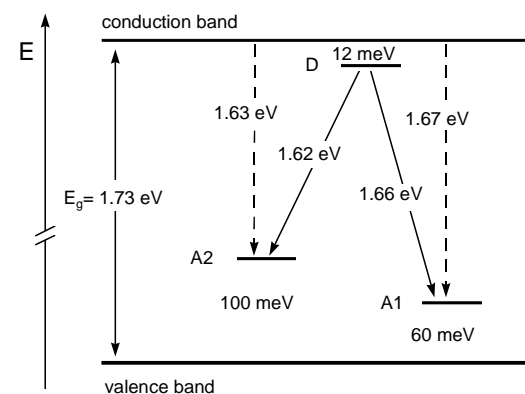


Abb. 1: Defektmodell für CuGaSe<sub>2</sub>, aus PL-Messungen

Die PL-Spektren Cu-reich präparierter CuGaSe<sub>2</sub>-Epifilme zeigen neben der exzitonen Lumineszenz zwei Donator-Akzeptor-Übergänge, deren relative Intensität vom Cu-Überschuss während des Wachstums abhängt. Detaillierte temperaturabhängige Untersuchungen zeigen, daß beide den gleichen flachen Donator sowie zwei Akzeptoren, 60 und 100meV tief, involvieren [1]. Abb. 1

zeigt das daraus abgeleitete Defektmodell, das sich im Widerspruch zur Literatur befindet. Insbesondere wird dort der Übergang bei 1.62 eV in Anlehnung an die Ergebnisse beim  $\text{CuInSe}_2$  interpretiert als Übergang zwischen einem 100meV tiefen Donator und einem flachen Akzeptor. Hall-Messungen sollten die Existenz zweier Akzeptoren entsprechender Tiefe bestätigen. Sie werden im folgenden diskutiert.

Kleine  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  Proben epitaktischer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten auf GaAs wurden aus unter einem Cu-Gradienten beschichteten Wafern gebrochen und an den Ecken mit Mo-Kontakten versehen und in der Hall-Anlage der Abteilung SE1 nach van der Pauw vermessen. Sie wurden mit der Konstant-Feld und der Sweep-Methode untersucht. Bei Temperaturen unterhalb etwa 150K traten dabei noch nicht verstandene Driteffekte auf, die die Messung unmöglich machten. Deshalb beschränken die Ergebnisse sich auf den Temperaturbereich oberhalb von ca. 150K.

Die Probe, deren Ladungsträgerkonzentration über den größten Temperaturbereich messbar war, ließ sich mit der Annahme eines Akzeptor- und eines Donatorniveaus anpassen. Die Anpassung auf Grund der Neutralitätsbedingung und der Temperaturabhängigkeit des Fermi-Niveaus ergibt eine Akzeptortiefe von 134 meV, eine Akzeptorkonzentration von  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und 52% Kompensation. Für die Analyse der weiteren Hall-Messungen an Proben mit anderer Zusammensetzung wurde die hier bestimmte Akzeptortiefe vorausgesetzt. Abb. 2 zeigt exemplarisch, dass es nicht möglich ist, den Temperaturverlauf der Ladungsträgerkonzentration mit einem einzigen Akzeptorniveau anzupassen. Die gestrichelte Linie zeigt die beste Anpassung unter dieser Annahme. Ein weiterer flacher Akzeptor von etwa 80 meV Tiefe muss vorhanden sein.

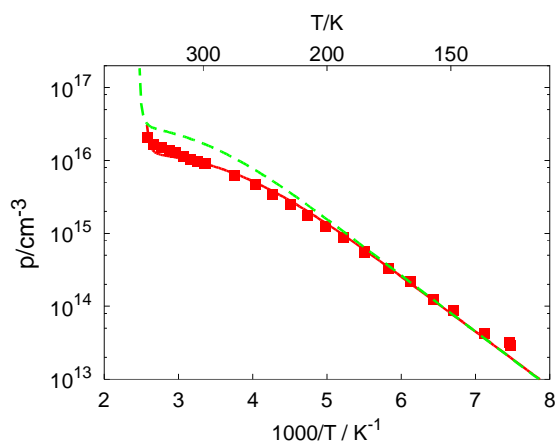


Abb. 2: Temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentration - gestrichelt: Anpassung mit einem Akzeptor, durchgezogen: Anpassung mit zwei Akzeptoren

Die Änderung des Konzentrationsverhältnisses der beiden Akzeptoren deckt sich mit den Ergebnissen der PL-Untersuchungen: für nahe-stöchiometrische Schichten überwiegt der flachere Akzeptor, für Schichten, die mit hohem Cu-Überschuss hergestellt wurden, der tiefere. Die Differenz der ermittelten Defekttiefen (134 meV – 100 meV und 80 meV – 60 meV) überrascht dabei nicht und kann auf die

unterschiedlichen Gleichgewichtsbedingungen für optische und elektrische Messungen zurückgeführt werden. Der Kompensationsgrad ist in allen Proben sehr hoch: bis zu 98% sind bestimmt worden.

Somit haben die Hall-Messungen die Existenz zweier Akzeptoren bestätigt und der Analogieschluss zum  $\text{CuInSe}_2$ , dass der 100 meV Defekt ein Donator ist, ist widerlegt. Offensichtlich verhalten sich die Defektspektren auch sehr nahe verwandter Chalkopyrite unterschiedlich.

[1] A. Bauknecht, S. Siebentritt, J. Albert, M. Ch. Lux-Steiner, J. Appl. Phys. 89,9 (2001), in press

S. Siebentritt, A. Gerhard, A. Bauknecht, S. Brehme, M. C. Lux-Steiner

## Chalkopyrit Solarzellen

*Entwicklung der  $\text{CuInS}_2$  - Musterzelle  
Optimierung der Schichteigenschaften durch Dotierung und Legierung (z.B. Ga)  
Sulfurisierung mit  $\text{H}_2\text{S}$ , DTBS  
Untersuchung des Ladungsträgertransports  
Bereitstellung der Fenster-Baseline( $\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{Gitter}$ )  
Raman-Spektroskopie  
Projektkoordination (EU-Projekt SULFURCELL)*

### Untersuchung der Reaktionskinetik im System Cu-In-Ga-S

Die vorangegangenen Arbeiten der Gruppe zeigen, dass die Beimischung von Gallium bei der auf sequentieller Aufdampfung der Metalle mit anschließender Sulfurisierung beruhenden Präparation zu einer Verbesserung von Haftung, Reproduzierbarkeit, Leerlaufspannung und Wirkungsgrad führt. Im Gegensatz zur ursprünglichen Stapelfolge der Metallschichten ist in der sulfurierten Schicht die Galliumkonzentration am Rückkontakt am höchsten und nimmt in Richtung Absorberoberfläche stark ab, ist aber durch die Dauer und Temperatur der Sulfurisierung in gewissen Grenzen einstellbar. Die Charakterisierung der Solarzellen, Tiefenprofile der Elemente (SNMS), Röntgendiffraktometrie und Raman Spektroskopie führten zu einem ersten Modell der Schichtformation in dem die Interdiffusion einer galliumreichen Schicht am Rückkontakt und einer indiumreiche Schicht an der Oberfläche eine zentrale Rolle spielt. Der Diffusionsmechanismus wurde im Berichtsjahr mit Modellexperimenten (*diffusion couples*) weiter untersucht. Dabei wurde auch ein numerisches Verfahren zur Berechnung von XRD Spektren für die zerstörungsfreie Beurteilung der Interdiffusion entwickelt. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass die Anwesenheit der CuS Phase die Interdiffusion stark beschleunigt. Das Diffusionsprofil kann nur unter der Annahme unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten im Korn und an den Korngrenzen erklärt werden.

Das bisherige Modell beschreibt im wesentlichen nur die letzte Phase der Sulfurisierung und kann keine Aussagen über die Veränderung von Schichteigenschaften durch den direkten Einfluss des Galliums auf die Reaktionskinetik machen. Im Berichtsjahr wurde dieses Modell um wesentliche Aspekte der Dynamik der Schichtformation erweitert. Grundsätzlich zu unterscheiden sind ein direkter Reaktionsweg, d.h. der Chalkopyrit entsteht direkt

aus einer metallischen Legierung durch Reaktion mit Schwefel, und der indirekte Pfad bei dem zunächst binäre Sulfide oder ternäre Komponenten mit vom Chalkopyrit abweichender Zusammensetzung und Kristallstruktur als Zwischenstufe gebildet werden. Der hier verfolgte experimentelle Ansatz war die Sulfurisierung in einer Apparatur mit geringer thermischer Trägheit (*rapid thermal processor*) verbunden mit einer Unterbrechung der Reaktion und anschließender Analyse. Eine Übersicht der gebildeten Phasen folgt aus den XRD Spektren, die jeweiligen oberflächennahen Phasen wurde mit Raman Spektroskopie bestimmt. Durch die Zusammenarbeit mit dem Institut für Oberflächenmodifikation wurden durch Ionenstrahlätzen Schrägschliffe angefertigt, die es ermöglichen eine tiefenaufgelöste Phasenbestimmung mit der  $\mu$ -Raman Spektroskopie durchzuführen. Ein weiterer Ansatz wurde in Zusammenarbeit mit der Universität von Barcelona verfolgt, dabei wurde die Schicht durch Sputterätzen schrittweise abgetragen und das Tiefenprofil der Zusammensetzung durch Augerelektronenspektroskopie, die Phasen wiederum mit Raman Spektroskopie bestimmt.

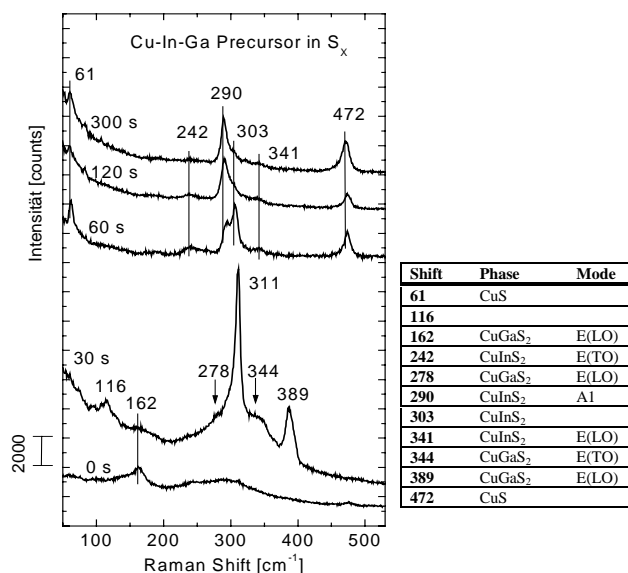


Abb. 1: Raman-Spektren nach 0, 30, 60, 120, und 300 s Sulfurisierung in Schwefeldampf bei 500 °C Substrattemperatur

In der Abwesenheit von Gallium wird im wesentlichen ein direkter Reaktionsweg festgestellt, d.h. als Phasen werden nacheinander CuIn<sub>2</sub>, Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub>, und CuInS<sub>2</sub> gebildet. Zum Ende der Reaktion segregiert infolge des Kupferüberschusses CuS. Durch die Beimischung von Gallium ergibt sich ein komplexerer Reaktionsverlauf, der auch von der Chalkogenquelle abhängt (H<sub>2</sub>S bzw. Schwefeldampf). Die wesentlichen, durch die Beimischung von Gallium verursachten Unterschiede im Reaktionsverlauf sind:

- Die CuIn<sub>2</sub> Bildung im precursor wird unterdrückt
- CuGaS<sub>2</sub> bildet sich teilweise schon während der Aufheizung
- Die Reaktion zu CuInS<sub>2</sub> wird indirekt, erfolgt über die Spinellphase (CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>) und verschiebt sich zu höheren Temperaturen

Ein Beispiel der Raman-Spektren zeigt Abb. 1. Die Reaktion wurde zu den angegebenen Punkten unterbrochen. Man erkennt, dass die Reaktion mit dem Schwefel bei Erreichen der Solltemperatur (aufgeheizt von Raumtemperatur in einer Minute) bereits begonnen hat. Nach 30 s findet man ein breites Maximum im Bereich von 300 cm<sup>-1</sup> und die wegen der Resonanzanregung besonders ausgeprägten charakteristischen Moden von CuGaS<sub>2</sub>. Aus anderen Messungen ist zu schließen, dass das breite Maximum aus mehreren Moden der Spinellphase zusammengesetzt ist. Nach 60 s besteht die Schichtoberfläche aus CuInS<sub>2</sub> und CuS. Der Ursprung der gegenüber der A1 Mode leicht verschobenen zusätzlichen Linie ist noch nicht geklärt; sie ist stets dann zu beobachten wenn aufgrund der Prozessbedingungen eine hohe Defektdichte anzunehmen ist. So zeigt auch hier die Abnahme der Intensität die strukturelle Verbesserung der CuInS<sub>2</sub> Phase im weiteren Reaktionsverlauf.

R. Klenk, M.C. Lux-Steiner; T. Matthes, I. Hengel, A. Neisser, J. Reiß, T. Riedle, C. Kelch, M. Kirsch

## Neue Materialien

In dem Projekt werden insbesondere Cadmium-freie Pufferschichten für Chalkopyritsolarzellen entwickelt und in Zusammenarbeit mit Siemens Solar (München) getestet.

Chalkopyrite wie CuInSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> oder CuInS<sub>2</sub> sind zu vielversprechenden Materialien für die industrielle Produktion von Dünnschichtsolarzellen geworden. Im Labor wurden Zellen mit Wirkungsgraden von über 18% [1] hergestellt. Die besten Zellen enthalten eine Zwischenschicht, die sogenannte Pufferschicht, die aus CdS besteht. Sie wird

nasschemisch im chemischen Bad (CBD) abgeschieden. Der nasschemische Schritt scheint notwendig, um Zellen mit hohen Wirkungsgraden herzustellen. Die CdS-Pufferschicht soll nun aufgrund ihrer Toxizität durch alternative Materialien wie ZnSe oder ZnS ersetzt werden.

Auf Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Schichten (CIGSS), die von der Siemens AG München zur Verfügung gestellt werden, wurden ZnSe- und ZnS-Pufferschichten mittels CBD aufgebracht. Vielversprechende Ergebnisse mit Wirkungsgraden bis nahe 15% (totale

Fläche) wurden mit den ZnSe- bzw. ZnS- Pufferschichten erzielt.

Die Pufferschichten werden in alkalischen wässrigen Lösungen hergestellt, die  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{XC}(\text{NH}_2)_2$  (X= Se,S) enthalten. Vor der eigentlichen Abscheidung der Pufferschicht wird eine Vorbehandlung in einer alkalischen Zinklösung durchgeführt.

Die auf CIGSS-Absorber aufgewachsenen Schichten sind homogen und bedecken den Absorber gleichförmig. TEM- Aufnahmen an ZnSe – Schichten zeigen, dass die Pufferschicht aus zwei Bereichen besteht: Einer nanokristallinen ZnSe-Schicht (Abb. 1: Dunkler Bereich 1) und einer amorphen-Hydroxid-, Wasserschicht (Heller Bereich 2), die schon während der Vorbehandlung aufwächst. Gut sind auch die Netzebenen des Absorbers zu sehen (Bereich 4). Außerdem ist eine dunkle Zone an der Absorberoberfläche zu erkennen (Bereich 3), deren Komposition unbekannt sind.

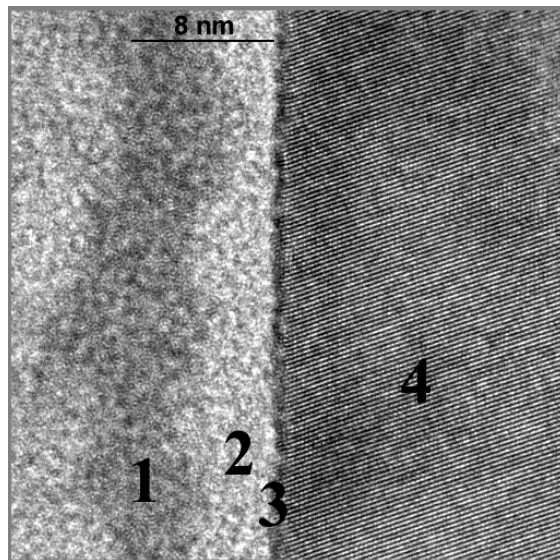


Abb. 1: Bereich 1 und 2 bezeichnen die ZnSe-Schicht, Bereich 4 die  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ - Schicht und Bereich 3 eine Zwischenschicht.

XPS- Messungen belegen, dass die helle amorphe Schicht in Abb. 1 (Bereich 2) große Mengen an Sauerstoff enthält, der hauptsächlich als Hydroxid, Wasser, aber auch an Kohlenstoff gebunden ist.

Viel Sauerstoff wird auch in die nanokristalline ZnSe-Schicht (Abb. 1 Bereich 1) eingebaut, der Hydroxidanteil ist jedoch kleiner. Dass Wasserstoff in erheblichem Umfang (bis zu 10%) in der gesamten Pufferschicht (Abb. 1 Bereich 1,2) enthalten ist, belegen NRA-Messungen.

Die Zink-Vorbehandlung (Zink-Treatment) und das Abscheiden der ZnSe- bzw. ZnS-Schicht verbessern die Solarzelleneigenschaften deutlich (Tab. 1).

| Puffer       | Eta [%] | FF [%] | Isc [mA/cm <sup>2</sup> ] | Voc [mV] |
|--------------|---------|--------|---------------------------|----------|
| Ohne         | 5.09    | 54.3   | 30.06                     | 312      |
| Zn-Treatment | 12.1    | 69.89  | 33.64                     | 515      |
| ZnSe         | 14.5    | 72.3   | 35.2                      | 569.5    |
| ZnS          | 13.7    | 66.8   | 35.8                      | 571      |

Tab. 1: Solarzelleneigenschaften in Abhängigkeit von der Behandlung mit Zn, ZnSe, ZnS

Da nach wie vor nasschemische Verfahren bei der Aufbringung der Pufferschicht deutlich bessere Solarzellenwirkungsgrade ergeben als trockene Verfahren wird angenommen, daß im chemischen Bad eine Oberflächenmodifizierung des Absorbers stattfindet. Der Einbau von Hydroxid und Wasser in die Pufferschicht könnte positiven Einfluss auf die Eigenschaften der Solarzelle haben.

Möglicherweise findet außerdem eine Diffusion von Zinkionen statt, die für eine Dotierung des Absorbers an der Oberfläche sorgt, Defekte absättigt und die vorhandenen Oxidschicht des Absorbers reduziert [2,3]. Ebenso wird eine Bildung von Mischphasen an der Grenzfläche zwischen Absorber und Pufferschicht diskutiert [4]. Es kommt zu einer Inversion an der Oberfläche. Der p-n-Übergang ist vergraben und die Grenzflächenrekombination herabgesetzt, was die Eigenschaften der Solarzelle deutlich verbessert.

[1] J.R. Tuttle, M.A. Contreras, T.J. Gillespie, K.R. Ramanathan, A.L. Tennant, J. Keane, A.M. Gabor and R. Noufi, Progress in Photovoltaic 33 (1999), p. 235.

[2] U. Rau, H.W. Schock Appl. Phys. A 69:131-147 (1999)

[3] K.R. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Niles, N. Bhattacharya, J. Keane, M.A. Contreras, and R. Noufi, Proceeding of the 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion. Vol. 1 (1998) pp. 477-481

[4] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, L.J. Terminello, S. Kakar, M.M. Grush, T.A. Callcott, F.J. Himpel, D.L. Ederer, W. Riedl, F. Karg, Appl. Phys. Lett Vol. 74 (1999) p. 1451

A. Ennaoui, M.C.Lux-Steiner, W. Eisele

## Eta-Zelle

*Untersuchung neuartiger, nicht-planarer Solarzellengeometrien für Verbindungshalbleiter aus dem II-VI und I-III-VI System. Realisierung möglichst vakuumfreier Depositionsbedingungen. Aufbau einer p-i-n-Heterosolarzelle mit strukturierten Grenzflächen und dadurch extrem kurzen Transportwegen im Absorber: eta-Solarzelle (extremely thin absorber)*

Zum Aufbau der CIS Absorberzelle wurde eine Reihe von Grundlagenuntersuchungen durchgeführt. Diese befassten sich hauptsächlich mit den transparenten Kontaktmaterialien. Es gelang erstmals, die Leitfähigkeit des n-leitenden, nano-porösen TiO<sub>2</sub> durch Li-Interkalation dauerhaft zu erhöhen. Dieses Ergebnis ist für die CIS-Solarzelle von Bedeutung, da mit der erhöhten Dotierung das Diffusionspotential an der TiO<sub>2</sub>/CIS Grenzfläche verbessert werden kann.

Die Deposition von CuSCN wurde apparativ weiter verbessert. Es wurde damit begonnen, CuSCN in und auf flexiblen Substraten zu deponieren.

Die Einbettung von CIS in nano-poröse Substrate wurde ebenfalls verfolgt, jedoch wurden bisher keine hohen Wirkungsgrade der TiO<sub>2</sub>/CIS/CuSCN Solarzelle erreicht.

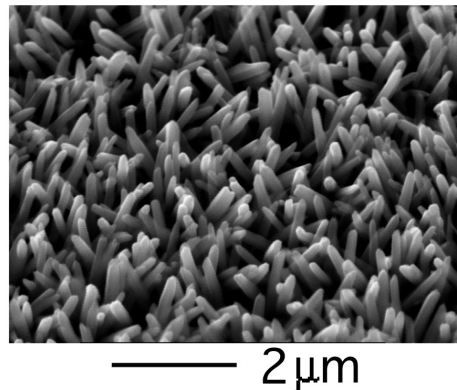
Die Arbeiten an der CdTe Solarzelle führten zu einer offenen Klemmenspannung von 0.68 V und einer Kurzschlussstromstärke von 9 mA/cm<sup>2</sup> - ein sehr respektables Ergebnis im Vergleich zur internationalen Konkurrenz.

ZnTe wird von uns nicht mehr als ein geeignetes Substratmaterial für die eta-Solarzelle betrachtet, nachdem die elektrische Charakterisierung bisher keine ausreichende Eigenschaften nachweisen konnte. Stattdessen ergab eine Zusammenarbeit mit dem CNRS Paris, dass säulenförmiges ZnO ein mögliches Substrat für weiterentwickelte eta-Zellen sein kann (siehe Abbildung 1). Eine eingehende elektrische, optische und strukturelle Charakterisierung deutet daraufhin, dass die Säulen-Struktur zahlreiche Vorteile gegenüber herkömmlichen Substraten besitzt. Auch für Absorber aus Dünnschicht-

silizium ergeben sich mit dem von uns hergestellten ZnO einige Vorteile.

Es wurde ein erster Ansatz zu einem elektrischen Modell der CdTe - eta-Zelle erarbeitet. Es wurden die Lage der Bänder an der TiO<sub>2</sub>/CdTe Grenzfläche, die Diffusionslänge im CdTe, das Ausmass der Lichteinkopplung durch Streuung und die Barrierenhöhen am Rückkontakt bestimmt. In Zusammenarbeit mit der Uni Gent wurde erstmals ein numerisches Simulationsmodell auf die eta-Zelle angewandt.

Zwei EU-Projekte mit Arbeitsgruppen aus den Niederlanden, Belgien, Schweden, England und Spanien greifen das von uns vorgeschlagene eta-Konzept auf.



*Abb.1: Mittels Elektrodeposition selbstorganisiert auf SnO<sub>2</sub> Substrat gewachsene hexagonale ZnO-Säulen. Der Säulendurchmesser beträgt etwa 200 nm, die typische Länge der einkristallinen Säulen liegt im Bereich von 2 µm*

R. Könenkamp, L. Dloczik, K. Ernst, Ch. Olesch, M. Poschenrieder, R. Engelhardt, J. Chen

## Pufferschichten, alternative Dünnschichttechnologie

*Anwendung sequentieller, chemischer Abscheidungsverfahren zur Herstellung von Pufferschichten für Chalkopyrit-Solarzellen. Im Vordergrund steht der von uns entwickelte ILGAR-Prozess (Ion Layer Gas Reaction), der sich durch ökologische und ökonomische Vorteile und unempfindliche Prozessbedingungen auszeichnet. Das Verfahren wird weiterentwickelt und auf neue Materialien ausgedehnt. Andere Anwendungsgebiete außerhalb der Photovoltaik werden in Kooperation mit der Industrie bzw. anderen Forschungszentren erschlossen. Automatisierung des Baseline-CBD-Prozesses für CdS-Pufferschichten.*

### Schichten für Verbindungshalbleiter-Solarzellen

ILGAR-ZnS wurde im Hinblick auf die Verwendung als Pufferschicht in CIGSse-Dünnschicht-Solarzellen weiter optimiert. Dabei zeigte sich, daß bedingt durch die geringe Leitfähigkeit des ZnS solche Pufferschichten sehr dünn sein müssen. Dies kann Probleme verursachen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit geschlossener Filme. Da auch die Zn(OH)<sub>2</sub> bzw. ZnO-Deposition mittels ILGAR sehr gut beherrscht wird, wurden Zn(OH,O,S)-Mischschichten erprobt, wie sie beim CBD-Verfahren zwangsläufig entstehen. Infolge der besseren Leit-

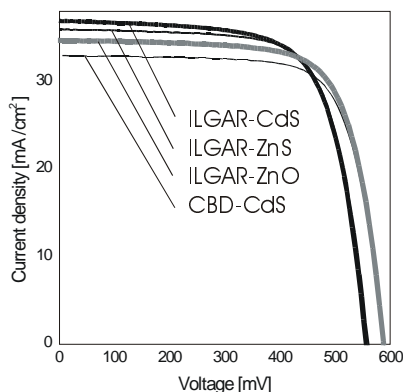


fähigkeit von ZnO kann man mit größeren Schichtdicken arbeiten. Der technologisch und ökologisch interessante ILGAR-Prozess, der sich bestens zur Integration in eine Produktionslinie eignet, bietet außerdem den großen Vorteil, das Verhältnis OH/O/S bequem steuern zu können. Mit derartigen ILGAR-Pufferschichten wurden Solarzellen basierend auf CIGSSe-Absorbern der Fa. Siemens Solar GmbH München (SSG) hergestellt, die völlig frei von Cadmium im Wirkungsgrad ( $\eta=14.2\%$ ) bereits knapp über dem korrespondierender Zellen mit dem Standard CdS-Puffer ( $\eta=14.1\%$ ) lagen. Zellen aus CIGSSe-Absorbern von ZSW Stuttgart und ILGAR-CdS-Puffern erreichten  $\eta=12.9\%$ : Dabei wiesen die „ILGAR“-Zellen deutlich höhere Kurzschlussströme ( $J_{sc}$ ), jedoch bisher noch geringere Füllfaktoren (FF) und offene Klemmspannungen ( $V_{oc}$ ) auf.

Auch das ILGAR-Oxid-Verfahren wurde weiterentwickelt und für SSG-Absorber optimiert. Mit ILGAR-ZnO wurde erfolgreich das Konzept der „Window Extension Layer“ (WEL) eingeführt. Wir verstehen darunter eine Schicht mit Puffereigenschaften aus dem gleichen Material wie das Fenster, jedoch hergestellt durch eine milde, chemische Methode. Die schädlichen Auswirkungen z.B. des Sputterns auf die Absorberschicht fehlen also, wogegen ein positiver Effekt einer naßchemischen Behandlung auf die Absorberoberfläche eintritt. Auf diese Weise wurde mit  $\eta=14.6\%$  ein Rekord aufgestellt mit erstmals deutlich besserer Zellperformance als die Referenz-Zelle mit CBD-CdS ( $\eta=14.1\%$ , vgl. Abb. rechts). Versuche deuten darauf hin, dass mit diesem Konzept die i-ZnO-Fensterschicht und damit ein ganzer Prozessschritt einzusparen ist.

Beide, ILGAR-ZnS-Puffer und ILGAR-ZnO-WELs, benötigen für hohe Zellwirkungsgrade vor der eigentlichen Schichtdeposition ein kurzes Pretreatment in warmer ammoniakalischer  $ZnCl_2$ - bzw.  $CdSO_4$ -Lösung. Als nächstes soll auch hier das Cadmium ersetzt werden.

CdS-Schichten für CdTe-Zellen benötigen normalerweise in einem Extraschritt eine Wärme-Behandlung mit  $CdCl_2$ . In einer Kooperation mit der ETH Zürich sowie dem ISFH und Antec wurde ILGAR-CdS getestet, präpariert aus unvollständig umgesetztem  $CdCl_2$ . Allererste Versuche ohne Optimierung führten zu Zellen mit  $\eta=6\%$  und bemerkenswert hoher Quantenausbeute zwischen 300 und 500nm. Dafür wurde auch erstmalig auf  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  Substraten mit hervorragender Homogenität abgechieden.



|                                | CBD-CdS | ILGAR- |      |      |
|--------------------------------|---------|--------|------|------|
|                                |         | CdS    | ZnS  | ZnO  |
| $V_{oc}$ [mV]                  | 588     | 555    | 559  | 587  |
| $J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ] | 32.9    | 36.8   | 35.9 | 34.6 |
| FF [%]                         | 73.1    | 69.3   | 70.7 | 72.1 |
| $\eta$ [%]                     | 14.1    | 14.2   | 14.2 | 14.6 |

Abb. 1 / Tab. 1: J(V)-Kennlinien und Zellparameter von CIGSSe-Solarzellen mit verschiedenen Puffern (Absorber: SSG).

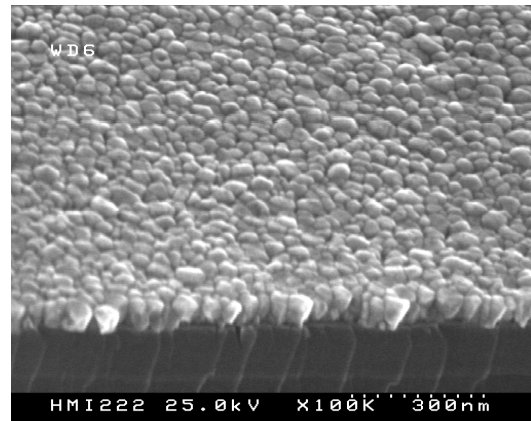


Abb. 2: ILGAR-ZnO-Schicht auf Silizium

Ein theoretisches Simulationsprogramm wurde zur Beschreibung der optischen Absorptionsspektren nanokristalliner ILGAR-Dünnschichten erarbeitet. Es berücksichtigt den Quantum-Size-Effekt, die Kristallitgrößenverteilung und Phonon-Photon-Wechselwirkung und ermöglicht so einen Vergleich unterschiedlicher Proben in dieser Hinsicht.

Spin-off Aktivitäten

Das ILGAR-Verfahren hat wegen seiner Einfachheit, Vielseitigkeit und günstigen Prozessführung auch das Interesse anderer Gebiete außerhalb der Solarenergie gefunden. Da es sich auch besonders für eine Roll-to-roll-Bandbeschichtung eignet, hat Thyssen-Krupp großes Interesse an einer derart auf Bandstahl aufgetragenen Antikorrosionsbeschichtung. In einem ersten Auftrag hergestellte ZnO- und  $Al_2O_3$ -Musterschichten bestanden Korrosionsschnelltests mit Bestnote. Mit Daimler-Chrysler wurde ein Geheimhaltungsabkommen abgeschlossen, um nun erste Schichten für Brennstoffzellen herzustellen. Eine Kooperation mit der GKSS Teltow hat die ILGAR-Beschichtung der inneren Oberflächen von nano-porösen, keramischen Trägern mit katalytisch aktivem Material zum Gegenstand. Dabei steht momentan Chromoxid im Mittelpunkt.

C.-H. Fischer, M.C. Lux-Steiner, H.-J. Muffler, M. Bär

## Ionenstrahlenwendungen

### Wasserstoff-Tiefenprofile und leitende Ionen Spuren

Messung von Wasserstoff-Tiefenprofilen mit der Kernreaktion  $^1\text{H}$  ( $^{15}\text{N}$ ,  $\alpha\gamma$ )  $^{12}\text{C}$ . Einfluss von Wasserstoff auf die Eigenschaften von Chalkopyrit- und II-VI-Halbleitern. Untersuchung von leitenden Ionen Spuren.

#### Wasserstoffkonzentration in Chalkopyrit Dünnschicht-Solarzellen

In einem längerfristigen Forschungsvorhaben wurde die Wasserstoffverteilung in den einzelnen Schichten von Solarzellenmaterialien gemessen. Diese Untersuchungen begleiten die Herstellung und Optimierung von Solarzellen der anderen Gruppen der Abteilung. In Abb. 1 ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse für eine CIS-Solarzellenstruktur dargestellt.

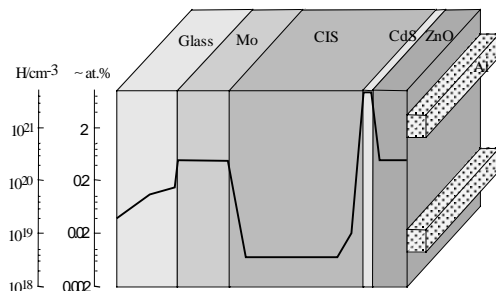


Abb. 1: Überblick über die Wasserstoffkonzentration in den einzelnen Schichten einer CIS-Solarzelle. Auf der linken Seite sind die Konzentrationen in  $\text{H}/\text{cm}^2$  bzw. mit ihrer ungefähren Entsprechung in at.% angegeben. Die Schichtdicken sind nicht maßstabsgerecht dargestellt.

In allen Schichten sind erhebliche Mengen von Wasserstoff vorhanden, vor allem in der CdS-Schicht und im Mo-Rückkontakt. In der CIS-Schicht ist die Wasserstoffkonzentration verhältnismäßig gering aber immer noch höher als die aktive Ladungsträgerkonzentration, so dass mit einer wesentlichen Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften durch Wasserstoff zu rechnen ist.

Begleitend zu der Entwicklung von alternativen Pufferschichten, insbesondere von ZnS, wurden die Wasserstoffverteilungen in diesen Schichten gemessen. Da diese Schichten durch chemische Badabscheidung hergestellt werden, enthalten sie hohe Konzentrationen von Wasserstoff. Die Kenntnis der Wasserstoffverteilung wird zur Funktionsoptimierung der Schichten benutzt.

Mit Myon-Spin-Rotations ( $\mu\text{SR}$ )- Experimenten kann, auf Grund der Analogie von Myon und Proton, das intrinsische Verhalten von einzelnen Wasserstoffatomen studiert werden. Es wurden  $\mu\text{SR}$  Experimente an Chalkopyriten und II/VI Halbleitern durchgeführt. Ein wesentliches Ergebnis ist, daß das Myon, und in Analogie dazu auch der

Wasserstoff, mit dem Chalkogen bzw. dem Sauerstoff eine Bindung eingeht. Es entsteht ein flacher Donator mit Bindungsenergien von einigen 10 meV.

#### Leitende Ionen Spuren in diamantartigen Kohlenstoff-Filmen

In Zusammenarbeit mit der FhG Dresden, der Universität Göttingen und der GSI Darmstadt wurde die Ionen Spur-Bildung in diamantartigen Kohlenstoff-Filmen (DLC) untersucht. Die Filme werden durch Ionendeposition auf hochdotierten Si-Substraten hergestellt und haben eine Dicke im Bereich von 40 nm bis einige 100 nm. Die Filme sind amorph und haben einen  $\text{sp}^3$  Gehalt von 70 % bis über 80 %.

Die Bestrahlungen mit schweren Ionen wurden am HMI mit 140 MeV Xe und an der GSI mit 1 GeV U durchgeführt. Der hohe Energieeintrag entlang der Ionen Spur führt zu einer Transformation des Kohlenstoffs von isolierend und diamantartig zu leitend und graphitartig. In Abb. 2 ist das Strombild einer solchen Schicht dargestellt. Die Spitzen entsprechen den Stromerhöhungen an den Einschlagstellen der Ionen.

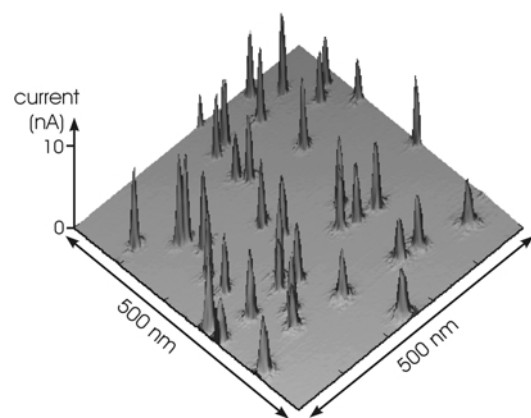


Abb. 2: Dreidimensionale Darstellung des Stromes durch die DLC-Schicht. Der Strom wurde mit einem AFM in contact-mode und mit einer leitenden Spitze gemessen. Die 100 nm dicke Schicht war mit 1 GeV U-Ionen bestrahlt worden. An den Einschlagstellen der Ionen findet man eine Stromerhöhung um mehr als drei Größenordnungen.

Die allgemeine Zielsetzung dieser Art Forschung wird in der Möglichkeit gesehen, Nanostrukturen herzustellen, die sich in ihren Materialeigenschaften deutlich von ihrer Umgebung unterscheiden. Im vorliegenden Fall werden leitende Kanäle aus graphitischem Material gebildet, die in eine isolierende diamantartige Matrix eingebettet sind. Eine mögliche Anwendung dieser Nanostrukturen wird in der Verwendung als Elektronen-Feldemitter in Displays oder anderen Bauelementen der

Vakuumelektronik (als Ersatz für Glühwendel) gesehen.

A. Weidinger, J. Krauser, B. Mertesacker, M.C. Lux-Steiner

## Fullerene

### Festkörpereigenschaften von modifizierten Fullerenen

In diesem Projekt werden Möglichkeiten für die Anwendung von Fullerenen und Nanoröhren untersucht, die internationalen Bestrebungen zur Entwicklung von Plastiksolarzellen auf Fulleren / Polymer-Basis werden beobachtet. Die eigenen Arbeiten beziehen sich insbesondere auf die Dotierung der Fullerene mit Fremdatomen und die dadurch bewirkten Veränderungen der opto-elektrischen Eigenschaften.

#### Konzept für einen Elektronspin Quantencomputer

Wir schlagen vor, den Elektronspin von  $N@C_{60}$  (Stickstoff in  $C_{60}$ ) und ähnlichen Systemen wie  $P@C_{60}$  als neuen Typ eines Qubits für Quantencomputing zu verwenden. Die wesentliche Eigenschaft dieser endohedralen Fullerene, die sie für Quantencomputing geeignet machen, ist, dass die eingeschlossenen Atome fast frei im Inneren der Fullerene aufgehängt und sehr gut von der Außenwelt abgeschirmt sind. Diese Abschirmung führt zu extrem langen Spin-Relaxationszeiten. Außerdem sind die Fullerene verhältnismäßig leicht mechanisch und chemisch zu manipulieren, so dass sie an Oberflächen z.B. in linearen Ketten angeordnet werden können.

Unser Konzept für Quantencomputing mit endohedralen Fullerenen hat die folgenden Bestandteile (vgl. Abb. 1):

1. Die Quanteninformation ist in der Spinorientierung der paramagnetischen Atome kodiert.
2. Die Kopplung zwischen den Qubits wird durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung hergestellt.
3. Die Kopplung wird durch Einstellung des Winkels der dipolaren Wechselwirkung geschaltet (J-Gate).
4. Die Adressierung eines spezifischen Qubits kann durch Ladungstransfer auf den Fullerenkäfig realisiert werden (A-Gate).
5. Spezifische Anordnungen der Qubits werden durch molekulare Bindungen zwischen den Fullerenen und Bindungsplätzen auf dem Substrat erzielt.

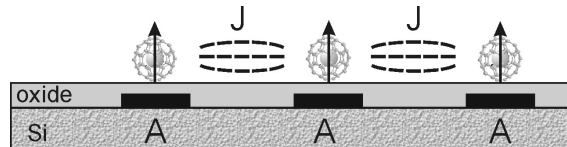


Abb. 1: Allgemeines Konzept für einen Festkörper-Quantencomputer mit endohedral dotierten Fullerenen. Die Informationsträger sind die Elektronenspins der eingeschlossenen Atome (z.B. Stickstoff in  $C_{60}$ ), die Rechenoperationen können über spezielle ESR/NMR Pulsfolgen realisiert werden. Die J-Gates dienen der Steuerung der Kopplung (J) zwischen den Spins und die A-Gates der Adressierung (A) der einzelnen Spins.

Wichtige Parameter für die Realisierung eines Quantencomputers sind die Stärke der Dipol-Dipol-Kopplung und die Spin-Relaxationszeiten. Dazu wurden entsprechende Messungen durchgeführt. Abb. 2 zeigt ESR-Spektren für verschiedene Konzentrationen von  $N@C_{60}$  in  $C_{60}$ -Pulver. Die deutlich sichtbare Verbreiterung der Linien mit zunehmender Konzentration ist auf die zunehmende Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückzuführen, die durch einander näher kommende  $N@C_{60}$  Moleküle entsteht. Die für die statistische Verteilung errechneten Linienbreiten stimmen gut mit den gemessenen Linienbreiten überein, so dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung als die dominante Wechselwirkung bestätigt wird. Für zwei unmittelbar nebeneinander liegende  $N@C_{60}$  errechnet sich eine maximale Kopplungsstärke von  $J = 50$  MHz.

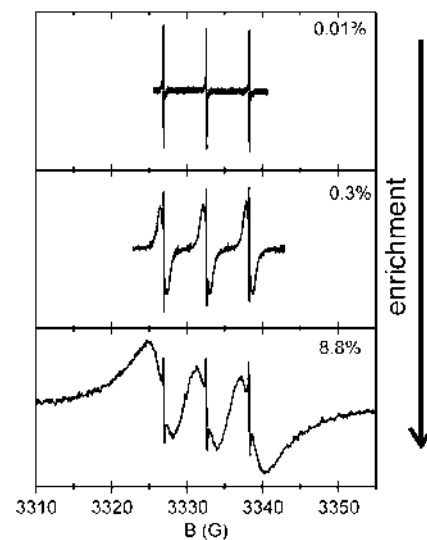


Abb. 2: ESR Spektren von  $N@C_{60}$  in  $C_{60}$  für verschiedene Konzentrationen der gefüllten Fullerene. Die drei breiten Linien entsprechen dem erwarteten Spektrum für wechselwirkende  $N@C_{60}$ . Die scharfen Linien entstehen aufgrund von diffundierenden Fullerenen an der Oberfläche der Kristallite (motional narrowing).

In Zusammenarbeit mit der Universität Stuttgart wurden die Spin-Gitter-Relaxationszeiten für  $N@C_{60}$  als Funktion der Temperatur gemessen. Bei Raumtemperatur ist  $T_1 = 140 \mu s$ , bei 4 K ist  $T_1$  in der Größenordnung von 1 s. Damit erhält man eine verhältnismäßig lange Kohärenzzeit im Vergleich zur Wechselwirkungszeit  $1/4J = 5$  ns, die ein Maß für die Geschwindigkeit des Quantencomputers ist (cycle time).

A. Weidinger, W. Harneit, M. Waiblinger, N. Meyer, B. Mertesacker

