

ZE: Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, D-14109 Berlin	Förderkennzeichen: 0327589F
Laufzeit: 01.10.2010 bis 31.12.2012	

Schlussbericht:

“HT-CIGS, Entwicklung von Cu(In,Ga)S₂- Dünnschichtsolarmodulen“¹

CIGS Module für die Anwendung in heißen Klimazonen (High Temperature CIGS)

Autoren des vorliegenden Berichts: R. Mainz, P. Pistor, S. Schmidt, J. Klaer, R. Klenk

Helmholtz-Zentrum Berlin, Hahn-Meitner-Platz 1, D-14109 Berlin

I Einleitung

I.1 Aufgabenstellung

Das Projekt hatte zum Ziel, durch eine deutliche Leistungssteigerung von Solarmodulen aus Kupfer-Indium-Gallium-Sulfid (Cu(In,Ga)S₂, kurz "CIGS") die CIGS-Dünnschichttechnologie für den Photovoltaikmarkt auch bei reduzierter Subventionierung der Photovoltaik wettbewerbsfähig zu machen. Der Modulwirkungsgrad ist der dominierende Faktor, wenn es um die Wirtschaftlichkeit einer Dünnschicht-PV Technologie geht. Es ist unvermeidbar, dass zwischen dem im Labor auf kleiner Fläche erreichbaren Wirkungsgrad und dem in der Serienproduktion ein Unterschied besteht. Trotzdem ist der Laborwirkungsgrad von entscheidender Bedeutung weil er das Potential einer Technologie demonstriert und für die industrielle Entwicklung Referenzprozesse und Referenzmaterial definiert.

Im Laufe des Projektes hat sich die Herstellung von CIGS-Modulen bei der Solteature GmbH trotz Wirkungsgradsteigerungen im Rahmen des Projektes aufgrund des starken Preisverfalls auf dem Weltmarkt für Solarmodule als unwirtschaftlich herausgestellt. Die Entwicklung des Laborprozesses wurde jedoch am HZB als Grundlage für Tandemsolarzellen der nächsten Generation fortgeführt.

Zur Erreichung des Zieles der Verbesserung des Wirkungsgrades im Labormaßstab war es Aufgabe des Helmholtz-Zentrums Berlin innerhalb des Projektes die idealen Prozessbedingungen für die Synthese dieses Absorbertyps mittels reaktiven Anlassens von metallischen Cu-In-Ga-

¹ **Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit unter dem Förderkennzeichen 0327589F gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt bei den Autoren.**

Vorläuferschichten in Schwefelatmosphäre zu erforschen und eine Steigerung des Wirkungsgrades zu demonstrieren. Dazu wurden materialwissenschaftliche Fragestellungen, insbesondere solche zur Kinetik der Verbindungsbildung, der Entwicklung der Ga-Tiefenverteilung sowie der Entwicklung der Korngrößen während des Herstellungsverfahrens untersucht.

Die Arbeiten am HZB haben dabei die Weiterentwicklung des CIGS-Herstellungsprozesses mit dem RTP-Verfahren umfasst. Um Zugang zu zeitlichen Entwicklungen der Kinetik der Verbindungsbildung, der Entwicklung der Ga-Tiefenverteilung sowie der Entwicklung der Korngrößen zu erhalten, wurde der Herstellungsprozess der Absorberschicht mit Hilfe einer in-situ Prozesskammer in Echtzeit durch energiedispersive Röntgendiffraktion und Fluoreszenzanalyse am Synchrotron BESSY II untersucht. Mit dieser Methode konnten neue Erkenntnisse zur Ausbildung von Korngrößen und Ga-Verteilungen in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Schwefelangebot während des Prozesses gewonnen werden. So hat sich gezeigt, dass eine Erhöhung des Cu-Überschusses in der Schicht zu einer Beschleunigung des Kornwachstums führt. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass der Zeitpunkt des Schwefelangebots nicht nur die Phasenbildung beeinflusst, sondern auch einen Einfluss auf die Entwicklung des Ga-Gradienten hat. Ergänzt wurden diese Untersuchungen durch Solarzellensimulationen sowie durch photoelektrische Charakterisierungen der resultierenden Solarzellen, u. a. durch Messung von I-V-Kennlinien und externer Quantenausbeute. Durch eine Modifikation des Herstellungsprozesses am Helmholtz-Zentrum Berlin auf Basis dieser neuen Erkenntnisse konnte innerhalb des Projektes ein neuer zertifizierter Rekordwirkungsgrad für CIGS-Solarzellen von 13.1% erreicht werden.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

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

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Am HZB wurde folgendes Arbeitspaket im Rahmen des Projektes bearbeitet:

AP 1.4: Prozessentwicklung zur Herstellung von > 14% Cu(In,Ga)S₂-Zellen

Meilenstein dieses Arbeitspaketes war die Demonstration des Wirkungsgradpotentials der Cu(In,Ga)S₂ Technologie (14% Zelle im Labormaßstab)

Das Arbeitspaket wurde in vollem Umfang bearbeitet. Dabei konnte mit einem Wirkungsgrad von 13.6% (interne Messung) ein neuer Rekord für CIGS-Solarzellen erreicht werden. Damit wurde der im Meilenstein angegebene Wirkungsgrad nur knapp verfehlt. Aufgrund von nicht vom HZB verschuldeten Verzögerungen bei der Zertifizierungsprozedur ist die Rekordsolarzelle vor der Zertifizierungsmessung degradiert. Eine weitere Solarzelle konnte mit 13.1% zertifiziert werden, wodurch ein neuer, zertifizierter Weltrekord für CIGS-Solarzellen erreicht wurde².

1 Kaigawa, R.; Meisser, A.; Klenk, R. & Lux-Steiner, M., , *Thin Solid Films* **415**, 266-271 (2002).

2 S. Merdes, D. Abou-Ras, R. Mainz, R. Klenk, M. Lux-Steiner, A. Meeder, H. Schock and J. Klaer. Prog. Photovolt: Res. Appl. **21**, 88-93 (2013)

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 größtenteils auf Wissen zurückgegriffen werden, das am HZB im Rahmen des Vorgängerprojekts KD-CIS 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. Zur Literatursuche wurden verschiedene Literaturdienste verwendet (u.a. ISI Web of Knowledge).

I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projektes wurden Solarzellen am ISE Freiburg zertifiziert.

II Eingehende Darstellung

II.1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Es folgt die Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse.

AP 1.4 Prozessentwicklung zur Herstellung von > 14% Cu(In,Ga)S₂-Zellen

Zur Untersuchung des Wachstums von Absorberschichten von Cu(In,Ga)S₂ (CIGS) wurde im Rahmen des Projektes eine mobile Sulfurisierungskammer eingesetzt, die innerhalb des Vorgängerprojektes KD-CIS entwickelt und gebaut wurde. Diese Kammer ermöglicht die Analyse schneller, industrieähnlicher Schichtwachstumsprozesse mittels Röntgenbeugung am Synchrotron BESSY II. Die Kammer konnte erfolgreich für die Projektziele eingesetzt werden. Es wurde der Zusammenhang zwischen Prozessführung, Reaktionsverlauf sowie strukturellen und elektronischen Eigenschaften der fertigen Absorberschichten untersucht. Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen wurden zur Weiterentwicklung des RTP-Prozesses am HZB-Clustertool verwendet. Dazu wurde unter anderem eine Schwefelquelle am HZB-RTP installiert, die das Angebot des Schwefels über die Gasphase entkoppelt von der Proben temperatur ermöglicht. Die Entwicklungsfortschritte wurden durch photoelektrische Charakterisierungen der resultierenden Solarzellen kontrolliert und durch Solarzellensimulationen ergänzt. Des Weiteren wurde durch gezielte Oxidation der Absorberoberfläche eine Erhöhung der Leerlaufspannung erzielt.

Durchgeführte Arbeiten:

- 1. Jahresberichtszeitraum (1.10.2010-31.12.2011)
 - A) Die Einführung eines zusätzlichen Hochtemperaturschrittes in der Sulfurisierung: Durch die Einführung dieses Schrittes war es möglich einen neuen besten Wirkungsgrad für Cu(In,Ga)S₂-Solarzellen aufzustellen.
 - B) Analysen und Experimente zur Ladungsträgersammlung in Cu(In,Ga)S₂ Solarzellen: Experimente zeigten hier, dass Cu(In,Ga)S₂ Schichten Licht so stark absorbieren, dass die Absorberschichtdicke bei nahezu vollständiger Absorption bis auf 50 % der bisher verwendeten Absorberschichtdicke reduziert werden könnte.

- C) Herstellung transparenter $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ Solarzellen für die Anwendung in Tandem-Solarzellen
- D) Gezielte Oxidation der KCN-geätzten Absorberoberfläche vor der CdS-Abscheidung. Solarzellen, deren Absorberoberfläche vor der CdS Abscheidung entweder durch Lagerung des Absorbers an Luft oder mittels einer Oberflächenbehandlung mit wässriger H_2O_2 Lösung stark oxidiert wurden, zeichneten sich durch eine erhöhte Leerlaufspannung aus.
- E) In-situ Analyse von Prozessen mit kontrollierter Schwefelzufuhr:
In-situ Experimente, in denen die Vorläuferschichten in schwefelfreier Atmosphäre aufgeheizt wurden und erst nach Erreichen der Toptemperatur einer Schwefelatmosphäre ausgesetzt wurden, haben gezeigt, dass nicht eine vollständige Legierung der Vorläuferschicht, sondern eine hohe Reaktionstemperatur entscheidend ist für einen günstigen Reaktionsverlauf.
- D) In-situ Analyse des Einflusses vom Cu-Überschuss auf das Kornwachstum
In-situ Experimente, bei denen anhand einer Profilformanalyse der zeitliche Verlauf von Domängrößen in CuInS_2 -Schichten untersucht wurde, haben gezeigt, dass mit zunehmendem Cu-Überschuss das Kornwachstum in CuInS_2 schneller abläuft und die sich bildenden Körner größer werden.
- 2. Jahresberichtszeitraum (1.1.2012-31.12.2012)
 - A) Installation einer Schwefelquelle am HZB RTP
Durch die Installation einer Schwefelquelle am HZB RTP ist nun der Zeitpunkt der Schwefelzufuhr während des RTPs steuerbar.
 - D) Optimierung der RTP Prozessparameter mit einer Schwefelquelle am HZB RTP:
Durch die gezielte Steuerung des Zeitpunkts der Schwefelzufuhr während des RTPs wurden bis zum Ende des Projekts Solarzellen-Wirkungsgrade von 13.1 % (kalibriert nach ISO 17025, ausgeführt durch das Fraunhofer ISE, Freiburg) erzielt.
 - C) In-situ Analyse von Prozessen mit kontrollierter Schwefelzufuhr
In-situ EDXRD Messungen an RT Prozessen zeigen, dass der Zeitpunkt an dem die Vorläuferschichten einer Schwefelatmosphäre ausgesetzt werden einen großen Einfluss auf den Prozessverlauf haben. Der Verlauf des Schichtstapels während 1-Stufen-Prozessen wurde mit Hilfe eines Modells und simulierten Fluoreszenz-Signalen für unterschiedliche Zeitpunkte der Schwefelzufuhr und Toptemperaturen untersucht.
 - D) Untersuchung der Auswirkung des genauen Zeitpunkts der Schwefelzufuhr während des RTPs auf die optoelektronischen Eigenschaften der Solarzellen:
Bei nominell gleichen RTP Temperaturprofilen zeigten Solarzellen folgende Tendenzen in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Schwefelzufuhr: Je später die Schwefelzufuhr, desto schlechter die Leerlaufspannung, aber desto besser der Füllfaktor und der resultierende Wirkungsgrad. Zusätzlich brach die Strom-Spannungs-Kennlinie bei kleineren negativen Spannungen durch, falls der Schwefel spät zugegeben wurde.
 - E) Analyse und Vergleich von Solarzellen mit Leerlaufspannungen über 900 mV und hocheffizienten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen:
Mit einem RTP, bei dem Schwefel vor einem Hochtemperaturschritt für 45 s bei ca. 850 °C zugeführt wurde, konnten Solarzellen mit Leerlaufspannung von über 950 mV

hergestellt werden. Spannungsabhängige Quanteneffizienzmessungen deuten darauf hin, dass sowohl die Ga-Konzentration nahe am pn-Übergang, als auch eine unterschiedliche Dotierung die Ursachen sein können.

Im Folgenden wird auf die einzelnen Punkte genauer eingegangen:

1A) Einführung eines zusätzlichen Hochtemperaturschrittes in der Sulfurisierung

Aus dem Vorgängerprojekt KD-CIS war bekannt, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur während der CIGS-Herstellung durch eine Erhöhung des Ga-Gehalts nahe der Absorberoberfläche den Wirkungsgrad der Solarzellen positiv beeinflusst. Daher wurde ein zusätzlicher Hochtemperaturschritt (710-730 °C, Haltezeit: 10 s) während der Sulfurisierung in das Temperaturprofil hinzugefügt. Dieser Hochtemperaturschritt vermindert die typischerweise während der Sulfurisierung stattfindende starke Entmischung von In-reichen und Ga-reichen Cu(In,Ga)S₂.

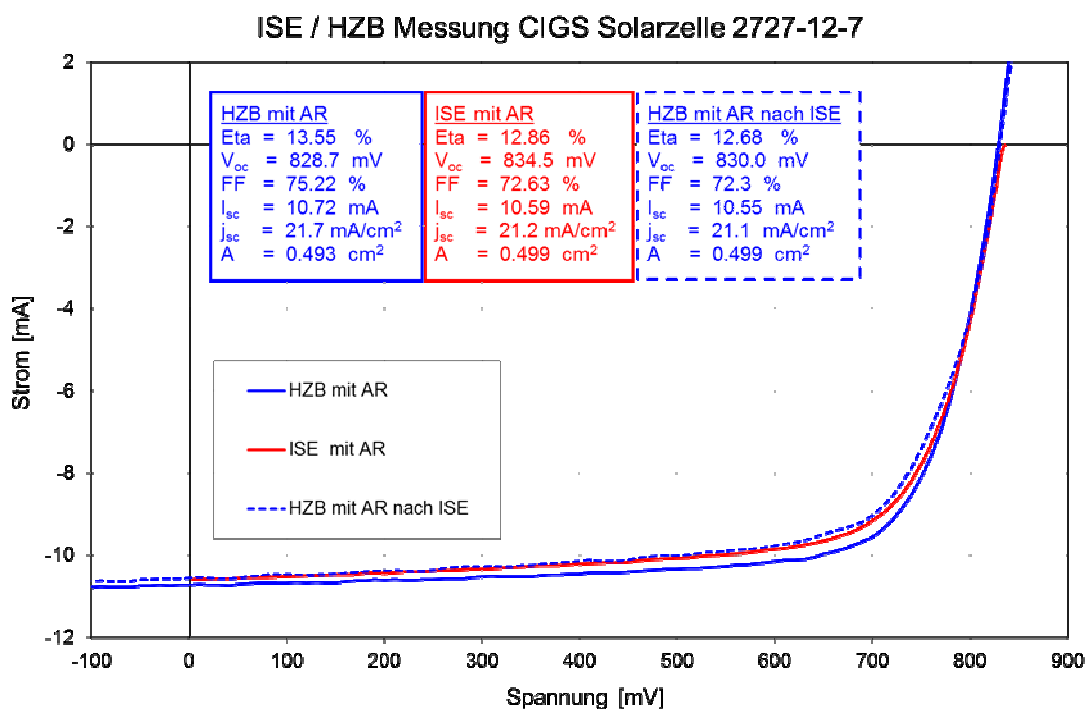


Abbildung 1: Diodenkennlinien und resultierende Kenngrößen einer Cu(In,Ga)S₂ Solarzelle mit Antireflexbeschichtung (AR), gemessen am ISE (Zertifizierung) und am Helmholtz-Zentrum, jeweils vor und nach der Zertifizierung.

Aufgrund der daraus resultierenden hohen Wirkungsgrade der Solarzellen, welche am Helmholtz-Zentrum gemessen wurden (siehe Zwischenbericht vom 22.07.2011), wurde eine Solarzelle zur Zertifizierung an das Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) in Freiburg geschickt. Die vom ISE bei simulierter AM1,5-Beleuchtung gemessene Diodenkennlinie ist in Abbildung 1 gezeigt. Der vom ISE gemessene Wirkungsgrad dieser Solarzelle ist mit 12.86 % der höchste, der bislang mit Cu(In,Ga)S₂ Solarzellen erzielt wurde. In Abbildung 1 sind zum Vergleich zwei am Helmholtz-Zentrum gemessene Kennlinien derselben Solarzelle hinzugefügt; eine Kennlinie wurde vor, die andere nach der Zertifizierung gemessen. Es ist zu sehen, dass sich die beiden am Helmholtz-Zentrum

gemessenen Kennlinien vor allem im Füllfaktor, aber auch im Kurzschlussstrom unterscheiden, wobei die zuletzt gemessene Kurve gut mit der ISE Messung übereinstimmt. Hinsichtlich dieser Ergebnisse ist unsere Vermutung, dass die unverkapselten Solarzellen aufgrund der langen Wartezeit auf die Zertifizierung (ca. 8 Wochen) oder durch mechanische Beschädigung degradiert sind.

1B) Einfluss der Absorberschichtdicke

Sowohl für die Einsparung von Materialkosten, als auch für die Optimierung der Ladungsträgersammlung der Solarzellen ist es vorteilhaft die Absorberschichtdicke zu minimieren, ohne dass es Einbußen in der Absorption des Sonnenlichtes gibt. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass Cu(In,Ga)S₂ auch bei der halben Standardschichtdicke (Standard: ca. 2,1 µm) noch ausreichend Sonnenlicht absorbiert. Eine geringere Schichtdicke der Vorläuferschichten hatte jedoch zur Folge, dass die Interdiffusion bei der nominell selben Sulfurisierung anders abläuft und der oberflächennahe Teil des Absorbers Ga-reicher wird als bei der Standardschichtdicke. Die daraus resultierende Bandlückenaufweitung hatte zur Folge, dass nur noch ein kleinerer Teil des Sonnenspektrums absorbiert wurde. Aufgrund der Rauigkeit der im RTP hergestellten Absorber ist jedoch eine ausreichende Schichtdicke notwendig, um die Entstehung von Löchern zu verhindern. Für eine erfolgreiche Verringerung der Schichtdicke müsste also die Rauigkeit der Absorberschichten reduziert werden können.

Um die minimal nötige Absorberschichtdicke über den Absorptionskoeffizienten α abzuschätzen, wurde der Absorptionsvorfaktor a in der Formel

$$\alpha(E) = a E^{-1} (E - E_g)^{0.5}$$

bestimmt. E und E_g sind Energie und Bandlückenenergie. Hierfür wurden Transmissions-/Reflexionsmessungen an Cu(In,Ga)S₂ Schichten durchgeführt, welche direkt auf Kalk-Natron-Glas abgeschieden wurden (zur Verfügung gestellt von Prof. Kaigawa, Universität Ryukoku). Durch Anfiten der Transmission und Reflexion in Abhängigkeit von der Wellenlänge unter Berücksichtigung der Band-Band-, Urbach-Ausläufer- und Defektabsorption, wurde der Vorfaktor zu $a \approx 1.6 \cdot 10^5 \text{ eV}^{0.5} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Es ist nun davon auszugehen, dass Absorberschichtdicken von etwa 1 µm ausreichend sind für Kurzschlussstromdichten von über 22 mA/cm².

1C) Transparente Cu(In,Ga)S₂ Absorber für die Anwendung in Tandem-Solarzellen

Aufgrund ihrer höheren Bandlücke, kommt Cu(In,Ga)S₂ als Topzelle in einem Tandem-Verbund mit Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen in Frage. Für diese Anwendung ist jedoch (neben angepassten Bandlücken und Stromdichten) eine ausreichende optische Transparenz der Topzelle notwendig. Dafür wurden Cu(In,Ga)S₂ Solarzellen auf etwa 400 nm dicken In₂O₃:Mo Schichten bzw. In₂O₃:Mo Schichten, beschichtet mit wenigen nm gesputtertem Mo, als Rückkontakt hergestellt. Durch den Einsatz des transparenten und leitenden Oxids (TCO) In₂O₃:Mo als Rückkontakt wurde die Kontamination des Absorbers durch Diffusion von Störstellen während der Sulfurisierung im Vergleich zu anderen TCOs minimiert. Die wenige nm dicke Mo Schicht diente zur Bildung eines MoS₂ Kontakts zum Absorber hin. Bei diesem Experiment konnten mit einer 5 nm dicken Mo Schicht Wirkungsgrade der Solarzellen von bis zu 8.1 % erreicht werden, wobei die Leerlaufspannung größer als 800 mV war. (Die beste Referenzzelle, hergestellt auf einem Mo Rückkontakt, wies einen Wirkungsgrad von 11,4 % und eine vergleichbare Leerlaufspannung auf.)

In einem weiteren Experiment konnten Solarzellen mit einem etwa 500 nm dicken Absorber, abgeschieden auf einem In₂O₃:Mo Rückkontakt, hergestellt werden, welche Wirkungsgrade von bis zu 6,9 % hatten. Die Stromdichte der besten Zelle mit viermal dünnerem Absorber betrug immer noch etwa 79 % des Wertes von Zellen aus dem Standardprozess. Mit Absorbern noch geringerer Dicke konnten bislang keine funktionierenden Solarzellen präpariert werden.

1D) Gezielte Oxidation der KCN-geätzten Absorberoberfläche vor der CdS-Abscheidung

Für den Verlauf der Diodenkennlinie einer $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ Solarzelle sind die Eigenschaften des Heteroübergangs an der Absorber/CdS Grenzfläche von großer Bedeutung. Als Motivation für die im folgenden beschriebenen Experimente dienten Ergebnisse eines Vorläuferexperiments, in dem der Einfluss von Lagerzeit an Luft der KCN-geätzten $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ Absorbern auf die fertigen Solarzellen untersucht wurde. Dabei wurde festgestellt, dass Solarzellen höhere Leerlaufspannungen V_{oc} aufwiesen, falls die Oberflächen der Absorber etwa einen Tag an Luft oxidierten. Die Leerlaufspannungserhöhung führte zu verbesserten Wirkungsgraden dieser Solarzellen, Füllfaktor und Kurzschlussstromdichte zeigten keine signifikanten Veränderungen.

Aufgrund dieser Beobachtung wurden weitere Experimente geplant und umgesetzt, in denen die Absorberoberfläche gezielt oxidiert wurde. Zum einen wurden die KCN-geätzten Absorber in wässrige H_2O_2 Lösung getaucht, zum anderen wurden Absorber einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Im ersten Experiment wurden die geätzten Absorber für 1, 10 und 60 s in eine 30 %-ige wässrige H_2O_2 Lösung getaucht. Nach 10 und 60 s in H_2O_2 Lösung waren sowohl die Absorberoberflächen als auch die durch die Glassubstrate erkennbare Rückseiten der Mo-Schichten verfärbt. Eintauchen der Proben für 60 s in die H_2O_2 Lösung zerstörte die Solarzellen ($\eta < 1\%$). In diesem Experiment konnten keine signifikant höheren Leerlaufspannungen durch Behandlung mit H_2O_2 Lösung erzielt werden. In einem weiteren Experiment wurden die geätzten Absorber für einige Sekunden in 1 % bzw. 5 %-ige wässrige H_2O_2 Lösung getaucht. Sowohl der Mittelwert der Leerlaufspannung, als auch die besten Werte erhöhten sich nach einer Behandlung der Absorberoberfläche mit H_2O_2 Lösung. Die besten Leerlaufspannungen und die höchsten Effizienzen wurden durch eine 10 s Behandlung in 5 %-ige wässriger H_2O_2 Lösung erreicht.

Eine XPS Messung an einem mit H_2O_2 behandelten Absorber zeigte eine starke Oxidation dessen Oberfläche. Diese Oxidation führte vor allem zur Bildung von Sulfaten. Die In und Ga Konzentrationen waren im Vergleich zur unbehandelten Referenz an der Oberfläche erhöht. Dies kann dadurch erklärt werden, dass beide Elemente stark oxidieren und an die Absorberoberfläche nachdiffundieren, während Cu nicht so stark oxidiert.

In einem ersten Experiment, in welchem $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ -Absorber etwa 10 min einem Sauerstoffplasma ausgesetzt waren, konnte keine Erhöhung der Leerlaufspannung erzielt werden. Mittels XPS konnte jedoch gezeigt werden, dass hier während der Plasmabehandlung unbeabsichtigt eine dünne Schicht ZnMgO , vermutlich in Form von Inseln, auf den Absorber abgeschieden wurde.

Mögliche Ursachen für die Leerlaufspannungserhöhung nach Oxidation der Absorberoberfläche könnten eine Passivierung der Absorber/CdS Grenzfläche oder eine starke n-Dotierung dieser Grenzfläche sein, welche beide die Rekombinationsrate dort verringern würden. Ob der positive Effekt der Oxidation auch separat oder nur in Verbindung mit der anschließenden CdS Abscheidung auftritt konnte bisher nicht geklärt werden.

1E) In-situ Analyse von Prozessen mit kontrollierter Schwefelzufuhr

Aus vorherigen Untersuchungen ist bekannt, dass der Zeitpunkt, zu dem während des Heizens von Cu-In-Ga-Vorläuferschichten der Schwefel auf die Schicht trifft einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat. Um zu untersuchen, ob Reaktionsverlauf in erster Linie durch die Temperatur beeinflusst wird bei der die Reaktion abläuft, wurden in-situ Experimente durchgeführt, in denen die Vorläuferschichten in schwefelfreier Atmosphäre aufgeheizt wurden und erst nach Erreichen der Toptemperatur einer Schwefelatmosphäre ausgesetzt wurden. Die Sulfurisierung fand bei diesen Prozessen bei konstanten Temperaturen statt. Der Einfluss der Prozesstemperatur auf den Reaktionsverlauf wurde durch eine Serie von Prozessen mit verschiedenen Temperaturplateaus untersucht. Bei den verwendeten Prozesstemperaturen war die Legierungsbildung in den Vorläuferschichten vollständig abgeschlossen, so dass ein Einfluss durch den Legierungszustand auf den Reaktionsverlauf ausgeschlossen werden kann. Die Untersuchungen zeigen, dass bei niedrigen Temperaturen (460°C) die Reaktion einen Verlauf nimmt, der in vorangegangenen Untersuchungen aufgrund von Holraumbildungen und Schichtablösungen als ungünstig identifiziert wurde. Bei höheren Temperaturen (ab 500°C) läuft dagegen die Reaktion zum einen deutlich schneller ab, zum anderen zeigen die beobachteten Reflex eine Signatur, die als günstiger Reaktionsverlauf identifiziert wurde. Des Weiteren konnte bei diesen Untersuchungen beobachtet werden, dass die Reaktion mit Gallium

stärker durch Diffusionsvorgänge limitiert wird als dies für Indium der Fall ist. Weitere Experimente wurden durchgeführt, mit denen der Einfluss der Ga-Diffusivität auf die Ausbildung von Ga-Gradienten während des Reaktionsprozesses untersucht wird.

1F) In-situ Analyse des Einflusses vom Cu-Überschuss auf das Kornwachstum

Die Morphologie, insbesondere die Korngrößen der Absorberschichten beeinflussen wesentlich die Eigenschaften der resultierenden Solarzelle. Korngrenzen können als Rekombinationszentren wirken oder die Leitfähigkeit beeinträchtigen. Daher ist es erstrebenswert zu wissen, welche Prozessbedingungen das Kornwachstum begünstigen. Insbesondere Prozessbedingungen, bei denen das Kornwachstum bereits bei niedrigen Prozesstemperaturen stattfindet, können vorteilhaft hinsichtlich des Energieverbrauchs während der Modulherstellung sein. Im Vorgängerprojekt „KD-CIS“ wurde bereits der Einfluss des Schwefelpartialdruckes auf das Kornwachstum untersucht. Offen war jedoch die Frage geblieben, welche Rolle die Menge der Phase Cu_2S beim Kornwachstum spielt. Diese Phase bildet sich, wenn der Cu-Gehalt über die Stöchiometrie von CuInS_2 hinausgeht – d.h. ein hoher Cu-Überschuss führt zu einem hohen Cu_2S -Gehalt. Es ist bekannt, dass ein Cu-Überschuss das Kornwachstum begünstigt, jedoch nicht, ob es einen Unterschied für die Kornwachstumsgeschwindigkeit und -temperatur macht, ob viel oder wenig Cu_2S während des Kornwachstums präsent ist.

Um diese Frage zu untersuchen, wurden Cu-arme, nanokristalline CuInS_2 -Schichten mittels Ko-Verdampfung bei 500°C abgeschieden und anschließend bei niedriger Temperatur (100°C), bei der kein Kornwachstum stattfindet, CuS -Schichten mit verschiedenen Dicken abgeschieden. Daraus ergaben sich Schichten mit $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnissen von 0,81, 0,93, 1,2 und 1,45 (die Zusammensetzungen wurden mit Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt). Diese Schichtstapel wurden in unserer in-situ RTP-Kammer an der EDDI-Beamline der Synchrotronanlage Bessy II nacheinander aufgeheizt und die Beugungsreflexe mittels energiedispersiver Detektoren aufgezeichnet. Anschließend wurde der Hauptbeugungsreflex mit einem Pseudo-Voigt-Profil angeffittet. Aus den Parametern des Pseudo-Voigt-Profiles lässt sich der Cauchy-Anteil der Reflexbreite bestimmen (Cauchy-Breite). Es hat sich gezeigt, dass die Cauchy-Breite umso stärker und schneller abnimmt, je größer der Cu-Überschuss ist. Die Cauchy-Breite ist laut Scherrer-Gleichung umgekehrt proportional zur Domänengröße. Daraus folgt, dass die Domänen bei $[\text{Cu}]/[\text{In}]=0,8$ gar nicht und bei $[\text{Cu}]/[\text{In}]=0,9$ nur gering wachsen. Bei $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1,2$ und $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1,45$ dagegen geht die Cauchy-Breite runter bis zur Auflösungsgrenze der Methode. Das Wachstum der Domänengrößen setzt beim höheren Cu-Gehalt jedoch bei niedrigeren Temperaturen ein und verläuft etwas schneller als bei $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1,2$. Die Domänengröße ist eine untere Grenze für die Korngröße, da eine Domäne ungestörter Gitterstruktur innerhalb eines Kornes nicht größer sein kann als das Korn selbst. Dass die Domänengröße in den untersuchten Schichten mit der Korngröße korreliert ist, zeigten Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen: Die Proben, bei denen die Cauchybreite am stärksten abgenommen hatte, zeigen die größten Körner.

Die durchgeführten Untersuchungen bestätigen zum einen, dass ein Cu-Überschuss notwendig für ein schnelles Kornwachstum ist. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass ein hoher Cu-Überschuss das Kornwachstum im Vergleich zu einem geringen Cu-Überschuss zu einem schnelleren Kornwachstum bei niedrigeren Temperaturen führt.

2A) Installation einer Schwefelquelle am HZB RTP

Aus bisherigen in-situ Analysen während des Hochtemperaturschrittes ist bekannt, dass der Zeitpunkt, an dem Schwefel für die Reaktion zu CIGS aus den Vorläuferschichten angeboten wird, entscheidend für eine vollständige Sulfurisierung der Vorläuferschichten ist. Dieser Zeitpunkt ist also ein zusätzlicher Parameter, der bei der CIGS Herstellung optimiert werden muss, um höhere Wirkungsgrade der entsprechenden Solarzellen zu erzielen.

Um den Zeitpunkt der Schwefelzufuhr während des Temperns steuern zu können, wurde am HZB an den im RTP verwendeten Tragring (Reaktionsbox) eine Schwefelquelle angebracht. Diese besteht aus einem einseitig geöffneten Glaszylinder, welcher mit der offenen Seite an den Tragring angebracht wurde. Der Schwefel im Zylinder wird durch drei 250 Watt Lampen gezielt verdampft.

Zunächst stellte sich die Frage, ob die Vorläuferschichten beim Erhitzen in schwefelfreier Atmosphäre schmelzen und sich durch die Oberflächenspannung der Schmelze Tropfen bilden. Dies könnte eventuell zu einer rauerer Morphologie im Vergleich zum Standardprozess oder zu einer unzureichend homogenen Bedeckung des Substrats führen und damit Kurzschlüsse in den Solarzellen verursachen. Temperungen von Vorläuferschichten (Stapelfolge In/CuGa) bei 630 °C zeigten, dass sich die Morphologie der Schichten tatsächlich stark ändert.

2B) Optimierung der RTP Prozessparameter mit einer Schwefelquelle am HZB RTP:

Durch den Einbau einer Schwefelquelle am HZB RTP-Ofen wurde der Zeitpunkt der Schwefelzufuhr während des RTPs steuerbar. Damit konnten bis zum Ende des Projekts Solarzellen mit Wirkungsgraden von bis zu 13,1 %, kalibriert durch das Fraunhofer ISE nach ISO 17025 Norm, erzielt werden.

Die kalibrierte Effizienz ist damit die höchste die bei CIGS basierten Solarzellen jemals erreicht wurde. Fünf weitere der insgesamt acht Solarzellen auf demselben Substrat zeigten ebenfalls Effizienzen über 12,8 % (am HZB gemessen). Es handelt sich bei dem neuen Weltrekord also nicht um einen Ausreißer. Der zugrunde liegende RT Prozess für die Herstellung des Absorbers dieser hocheffizienten CIGS Solarzellen wurde erst durch den Einbau der Schwefelquelle ermöglicht.

Der Prozess, an dem mittels der Schwefelquelle Schwefel für die Reaktion der Vorläuferschichten zu CIGS angeboten wurde, basiert auf einem 3 min langen Temperschnitt der Vorläuferschichten bei bis zu 330 °C gefolgt von einem Hochtemperaturschritt bei maximal 800 °C für 45 s und einer anschließenden 3 min langen Temperung des CIGS Absorbers bei etwa 600 °C. Dieser Prozess hat sich als stabiler Prozess herausgestellt, mit dem meistens Solarzellen mit Wirkungsgraden über 12 % hergestellt werden konnten.

Der Einfluss des genauen Zeitpunktes der Schwefelzufuhr während des RT Prozesses wurde ebenfalls im Berichtszeitraum untersucht, (siehe 2D).

2C) In-situ Analyse von Prozessen mit kontrollierter Schwefelzufuhr

Wie in 1E) und 2B) beschrieben, sollen RT Prozesse am HZB in Zukunft mit einer Schwefelquelle durchgeführt werden, mit Hilfe derer der Zeitpunkt der Schwefelzufuhr für die Sulfurisierung der Vorläuferschichten gezielt gewählt werden kann. Um besser zu verstehen wie sich eine Schwefelzufuhr bei höheren Temperaturen auf die Ausbildung des Ga-Gradienten in der CIGS-Schicht während der Sulfurisierung auswirken, wurden in-situ Messungen mittels energie-dispersiver Röntgendiffraktometrie (EDXRD) am Synchrotron BESSY II durchgeführt. Die hier gezeigten Messungen wurden mit einem veränderten Setup durchgeführt, das die in-situ Messung der niederenergetischen Fluoreszenzlinien von Kupfer und Gallium ermöglicht. Dazu wurden in die Reaktionsbox aus Graphit Fenster aus dünner Graphitfolie eingebaut. Dadurch wurde die Absorption der Strahlung unterhalb von 10 keV durch die Graphitwand stark reduziert. Die Messung der Fluoreszenz-Signale ermöglicht eine Analyse der Entwicklung der Tiefenverteilungen der Elemente während der Prozesse.

Für die Messungen wurde an drei verschiedenen 1-Stufen-Prozessen der Einfluss der Toptemperatur, bei der der Schwefel jeweils zugegeben wurde, auf die Sulfurisierung studiert. Der Unterschied zwischen Prozessen bei denen Schwefel von Beginn an bzw. erst bei der Toptemperatur zugeführt wurde, wurde ebenfalls untersucht.

Am Verlauf der Reflexe ist zu erkennen, dass zuerst CuInS_2 (ab etwa 400 °C) und dann CuGaS_2 bildet, falls Schwefel von Beginn des Tempens an zur Verfügung steht. Die zeitliche Reihenfolge ist umgekehrt, wenn Schwefel erst nach Erreichen der Toptemperatur zugeführt wird. Es ist wahrscheinlich, dass sich das CuGaS_2 in letzterem Fall an der Oberfläche der Schicht bildet. Darauf deutet der Verlauf des Ga Fluoreszenz-Signals, dessen Intensität nach der Zufuhr von Schwefel über die Intensität vor der Durchmischung der Elemente in den Vorläuferschichten (bei etwa 350 °C, wo die Ga und Cu Fluoreszenz-Signale deutlich abnehmen) ansteigt. Im Gegensatz dazu steigt das Ga Fluoreszenz-Signal kaum an, falls Schwefel von Beginn an zur Verfügung steht. Die darauf folgende

Abnahme des Ga Signals und die Zunahme der Intensität des CuInS_2 Reflexes (im Zusammenhang mit der Abnahme der Cu-Fluoreszenz) deuten darauf hin, dass sich im weiteren Verlauf des Prozesses nun verstärkt CuInS_2 an der Oberfläche bildet. Es ist zu erkennen, dass die Reaktion bei einer Top-temperatur von $460\text{ }^\circ\text{C}$ langsamer abläuft als bei $500\text{ }^\circ\text{C}$. In den Daten vom Prozess, bei dem Schwefel von Beginn an zugeführt wurde, gab es, anders als in vorangegangenen Experimenten, keine Anzeichen für eine unvollständige Reaktion.

Der beobachtete Verlauf der Fluoreszenz- und EDXRD-Signale kann dadurch erklärt werden, dass Cu-Ga bei hohen Temperaturen ($> 450\text{ }^\circ\text{C}$) in Schwefelatmosphäre eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von CuGaS_2 aufweist als Cu-In. Die Reaktion ist in diesem Falle zunächst limitiert durch die Reaktionsgeschwindigkeit von Cu-Ga mit S. Falls Ga langsamer als In durch die gebildete Schicht diffundiert, wird die Diffusion von In an die Oberfläche immer entscheidender für die weitere Reaktion. Die Reaktion ist dann limitiert durch die Diffusionsgeschwindigkeit von In in Cu(In,Ga)S_2 .

Für niedrigere Temperaturen ($< 400\text{ }^\circ\text{C}$) könnte die Reaktionsgeschwindigkeit von Cu-Ga hingegen nicht ausreichend groß sein im Vergleich zu Cu-In. Es bildet sich sofort CuInS_2 oder In-reiches Cu(In,Ga)S_2 an der Oberfläche und ein Teil des Ga bleibt aufgrund der langsameren Diffusion in Form von Cu_9Ga_4 in der darunter liegenden Metallschicht. Dies könnte der Grund dafür sein, warum in vorangegangenen Experimenten, in denen Schwefel ab Beginn des Prozesses zugeführt wurde, teilweise eine unvollständige Sulfurisierung zu beobachten war.

In Zukunft soll die Reaktion von Cu-Ga und Cu-In und die Diffusion von Ga und In simuliert werden und im Modell berücksichtigt werden.

2D) Untersuchung der Auswirkung des genauen Zeitpunkts der Schwefelzufuhr während des RTPs auf die optoelektronischen Eigenschaften der Solarzellen.

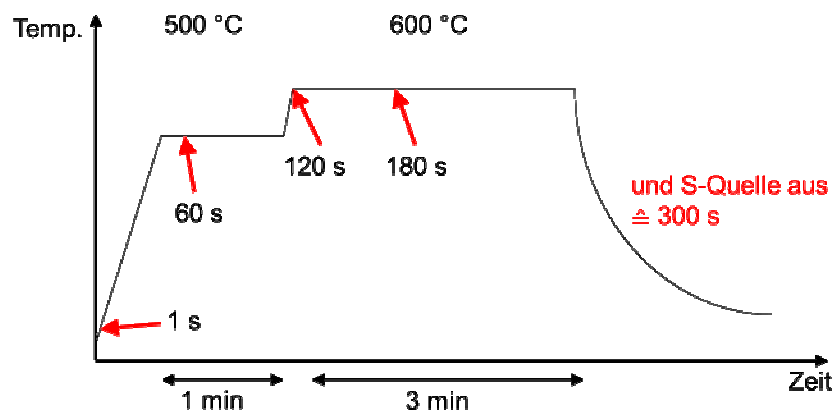


Abbildung 2: Temperaturprofil der RT Prozesse, mit denen der Einfluss des genauen Zeitpunkts der Schwefelzufuhr während der Absorberbildung im RTP auf die Solarzelleneigenschaften untersucht wurde. Die Pfeile markieren jeweils die Zeitpunkte, die angegebenen Zeiten entsprechen der dazu gehörenden Verzögerungszeit, mit der die Schwefelquelle nach Prozessbeginn angeschaltet wurde.

Im letzten Quartal des Projekts wurde der Einfluss des genauen Zeitpunkts der Schwefelzufuhr während des RTPs auf die Solarzelleneigenschaften untersucht. Hierzu wurde während nominell gleicher zwei-Stufen Prozesse die Schwefelquelle zu unterschiedlichen Zeiten angeschaltet. Das Temperaturprofil des zwei-Stufen Prozesses ist in Abbildung 2 dargestellt. Dort sind ebenfalls die verschiedenen Zeitpunkte grafisch dargestellt. Die Temperaturstufe von $500\text{ }^\circ\text{C}$ auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ wurde wegen der Beobachtung der Aufschmelzung der Vorläuferschichten, (siehe 2A), als Prozessschritt eingebaut. Es hatte sich gezeigt, dass eine Temperung der Vorläuferschichten für wenige Minuten bei etwa $600\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Aufschmelzung der Schichten und dann zu einer Tröpfchenbildung führt. Dies

könnte eventuell Einfluss auf die Morphologie des Absorbers haben. Die Schwefelzufuhr kann nicht ganz unabhängig von der Temperatur im RTP gewährleistet werden, da Schwefel ohne das Anschalten der Quelle bereits nach 90 s bei ca. 630 °C teilweise verdampft ist. Spätestens bei nominellen Verzögerungszeiten größer als 120 s steht also Schwefel schon vor dem Anschalten der Quelle für die Reaktion zu CIGS bereit.

Die Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zeigen sich folgende Trends: Die Leerlaufspannung nimmt bis auf einen Ausreißer mit steigender Verzögerungszeit ab, während der Füllfaktor stetig zunimmt. Bezüglich der Kurzschlussstromdichte lässt sich keine Aussage treffen. Dies resultiert dann in Solarzelleneffizienzen, die stetig mit der Verzögerungszeit zunehmen. Basierend auf den bisherigen Daten ist es schwer möglich zu sagen ob diese Tendenzen signifikant sind. Bei zuvor durchgeführten Experimenten führten jedoch hohe Verzögerungszeiten (in der zweiten Hälfte des Prozesses) zu den höchsten Wirkungsgraden.

Bei dem zugrunde liegenden Experiment wurde auch beobachtet, dass es einen Zusammenhang zwischen der Verzögerungszeit und dem Durchbruchverhalten gibt. Je größer die Verzögerungszeit, desto geringer die Rückwärtsspannung bei denen die Diode durchbricht. Dies zeigt sich auch bei einer Auftragung der Differenz der Stromdichten bei -0,8 V und 0 V angelegter Spannung gegen die Verzögerungszeit. Die Differenz ist umso größer, je größer die Verzögerungszeit ist.

Im folgenden Abschnitt wird untersucht wodurch sich die Solarzellen, deren Absorber mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten hergestellt wurden, physikalisch unterscheiden.

2E) Analyse und Vergleich von Solarzellen mit Leerlaufspannungen über 900 mV und hocheffizienten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen.

Wie im vorherigen Abschnitt geschildert, unterscheiden sich Solarzellen deren Absorber mit unterschiedlicher Verzögerungszeit, mit der Schwefel während des RTPs zur Verfügung gestellt wird, tendenziell hinsichtlich ihrer optoelektronischen Eigenschaften. Solarzellen, deren Absorber mit kleiner Verzögerungszeit hergestellt wurden, weisen typischerweise höhere Leerlaufspannungen und kleinere Effizienzen auf als Solarzellen deren Absorber mit großer Verzögerungszeit hergestellt wurden. Im folgenden Abschnitt wird nun studiert, welche physikalischen Eigenschaften dafür verantwortlich sein könnten.

Mit einem RTP, bei dem Schwefel vor einem Hochtemperaturschritt für 45 s bei ca. 850 °C zugeführt wurde konnten Solarzellen mit Leerlaufspannung von über 950 mV hergestellt werden. Eine Ursache für die erhöhte Leerlaufspannung könnte eine erhöhte Ga-Konzentration an der Absorber CdS Grenzfläche sein, welche die lokale Bandlücke aufweitet.

Die optoelektronischen Eigenschaften der entsprechenden Solarzellen wurden zusammen mit denen von Solarzellen mit höherer Effizienz und kleinerer Leerlaufspannung aus einem Einstufenprozess, im Folgenden als Referenz bezeichnet, untersucht. Die Solarzelle mit hoher Leerlaufspannung in Sperrichtung zeigt bei negativen Spannungen bis -0,7 V kein Durchbruchverhalten. Spannungsabhängige Quanteneffizienzmessungen deuten darauf hin, dass eine andere Raumladungszonenweite oder eine andere Diffusionslänge mögliche Ursachen für das unterschiedliche Verhalten der Solarzellen sein könnten. Im Vergleich zu deutlich effizienteren Solarzellen mit Leerlaufspannungen um 800 mV zeigte die Solarzelle mit Leerlaufspannungen über 950 mV eine deutlichere Spannungsabhängigkeit der Quanteneffizienz. Mögliche Ursachen könnten eine geringere Dotierung des Absorbers und somit eine größere Raumladungszonenweite oder eine kürzere Diffusionslänge sein.

II.2 Voraussichtliche Verwertbarkeit der Ergebnisse

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

Der innerhalb dieses Projektes am HZB weiterentwickelte Herstellungsprozess von Cu(In,Ga)S₂-Schichten wurde innerhalb des Projektes von der Solteature GmbH auf große Flächen übertragen und diente damit zur Herstellung von CIGS-Solarmodulen mit gesteigerten Wirkungsgraden. Trotz dieser Fortschritte konnte jedoch die Solteature GmbH sich im harten Preiskampf für Solarmodule auf dem Markt nicht behaupten.

II.3 Fortschritt bei anderen Stellen

Nach unserer Kenntnis ist der innerhalb dieses Projektes erzielte, zertifizierte Wirkungsgrad von 13.1% der weltweit höchste Wirkungsgrad für Solarzellen auf Basis von selenfreien Chalkopyrit-Absorbern (Cu(In,Ga)S₂),

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

(Teilweise stammen die Ergebnisse in den aufgelisteten Veröffentlichungen auch aus dem Vorgängerprojekt „KD-CIS“.)

A. Meeder, P. Schmidt-Weber, U. Hornauer, D. Förster, T. Schubert, A. Neisser, S. Merdes, R. Mainz and R. Klenk. *High voltage Cu(In,Ga)S₂ solar modules*. Thin Solid Films **519**, 7534-7536 (2011).

S. Merdes, R. Mainz, H. Rodriguez-Alvarez, J. Klaer, R. Klenk, A. Meeder, H. W. Schock and M. C. Lux-Steiner. *Influence of precursor stacking on the absorber growth in Cu(In,Ga)S₂ based solar cells prepared by a rapid thermal process*. Thin Solid Films **519**, 7189-7192 (2011).

I. Riedel, J. Riediger, J. Ohland, J. Keller, M. Knipper, J. Parisi, R. Mainz and S. Merdes. *Photoelectric characterization of Cu(In,Ga)S₂ solar cells obtained from rapid thermal processing at different temperatures*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **96**, 270-273 (2011).

S. Merdes, R. Mainz, J. Klaer, A. Meeder, H. Rodriguez-Alvarez, H. Schock, M. Lux-Steiner and R. Klenk. *12.6% efficient CdS/Cu(In,Ga)S₂-based solar cell with an open circuit voltage of 879 mV prepared by a rapid thermal process*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **95**, 864-869 (2011).

S. Merdes, M. Schmid, J. Klaer, R. Klenk, J. Krammer, M.Ch. Lux-Steiner, *Cu(In,Ga)S₂ based solar cells in In₂O₃:Mo coated substrates for multi-junction applications*, 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 5-9 September (2011), pp. 2951-2954

R. Mainz and R. Klenk. *In situ analysis of elemental depth distributions in thin films by combined evaluation of synchrotron X-ray fluorescence and diffraction*. J. Appl. Phys. **109**, 123515 (2011).

B. Johnson, J. Klaer, A. Vollmer and I. Lauermann. *Electronic effects of Cd on the formation of the CdS/CuInS₂ heterojunction*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **30**, 04D114 (2012).

B. Johnson, J. Klaer, C.-H. Fischer and I. Lauermann. *Depth profiling of a CdS buffer layer on CuInS₂ measured with X-ray photoelectron spectroscopy during removal by HCl etching*. Thin Solid Films **520**, 2829-2832 (2012).

S. Merdes, D. Abou-Ras, R. Mainz, R. Klenk, M. Lux-Steiner, A. Meeder, H. Schock and J. Klaer. *CdS/Cu(In,Ga)S₂ based solar cells with efficiencies reaching 12.9% prepared by a rapid thermal process*. Prog. Photovolt: Res. Appl. **21**, 88-93 (2013)

B. Johnson, J. Klaer, S. Merdes, M. Gorgoi, B. Höpfner, A. Vollmer and I. Lauermann. *Limitations of Near Edge X-ray Absorption Fine Structure as a tool for observing conduction bands in chalcopyrite solar cell heterojunctions*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena (2013), doi: 10.1016/j.elspec.2013.01.007.

S. Merdes, F. Osterloh, R. Saez-Araoz, J. Klaer, R. Klenk and T. Dittrich. *Surface photovoltage analyses of Cu(In,Ga)S₂/CdS and Cu(In,Ga)S₂/In₂S₃ photovoltaic junctions*. Applied Physics Letters **102**, 213902 (2013).

II.4.2 Geplante Veröffentlichungen

Cu(In,Ga)S₂ based solar cells with efficiencies reaching 13.1%.

In situ analysis of Ga accumulation during Cu(In,Ga)S₂ synthesis by combined evaluation of synchrotron X-ray fluorescence and diffraction.