



ZE:	Helmholtz-Zentrum Berlin	Förderkennzeichen: 03SF0359D
Vorhaben:	Verbundvorhaben GRACIS: Chemische Gradienten in Cu(In,Ga)(Se,S) ₂ : Insitu-Diagnostik	
Schlussbericht		
Laufzeit:	01.07.2009 bis 31.12.2012	

Schlussbericht: “Verbundprojekt GRACIS: Chemische Gradienten in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ : Insitu-Diagnostik“¹

Autoren: H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz

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

I Einleitung

I.1 Aufgabenstellung

Das Gesamtziel des Projektes bestand darin, Gradienten der chemischen Zusammensetzung in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGS_{Se})-Absorbern in Abhängigkeit der Schichtherstellung und der Ausbildung der Grenzfläche zum Puffermaterial zu analysieren. Darüber hinaus sollten die Ursachen chemischer Gradienten und die unmittelbar damit verbundene Diffusion von Spezies aufgeklärt werden. Andererseits sollten die Konsequenzen dieser Zusammenhänge für das Schichtwachstum, die elektronischen Eigenschaften des Absorbers und Auswirkung auf die Effizienz der Solarzellen verstanden werden. Hieraus wurden Strategien zur schnelleren Herstellung von CIGS_{Se}-Absorbern sowie zur effizienten Herstellung von Pufferschichten entwickelt und die damit verbundenen Erkenntnisse der zugrundeliegenden physikalischen Zusammenhänge Produzenten von CIGS_{Se}-Solarmodulen im Rahmen von Industrieworkshops zur Verfügung gestellt.

Die wissenschaftlichen und technischen Ziele des HZB Teilantrages umfassten die Aufklärung der physikochemischen Teilschritte bei der Herstellung von Cu(In,Ga)Se₂ (CIGSe) und Cu(In,Ga)S₂. Für die Untersuchung des 3-Stufen-Koverdampfungsprozess wurden erstmals in-situ Röntgenbeugungsuntersuchungen während des 3-Stufenprozesses für höchste Wirkungsgrade durchgeführt. Grenzen des sequentiellen Wachstums von CIGSe (CIGSe) und Cu(In,Ga)S₂ (CIGS) bezüglich Wachstumsgeschwindigkeit ermittelt. Durch Variation der Temperaturrampen und Haltephasen beim Abbau chemischer Gradienten (Chalkogenisierung) und Untersuchung der damit generierten Solarzellen wurde der Zusammenhang zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Solarzellenparametern bestimmt und Wachstumspfade für die schnellste CIGS_{Se}Herstellung abgeleitet. Darüberhinaus wurden Referenzabsorbern für die Projektpartner hergestellt.

Um Zugang zu zeitlichen Entwicklungen der Kinetik der Verbindungsbildung, der Entwicklung von Elementverteilungen und mechanischen Spannungen zu erhalten, wurde der Herstellungsprozess der Absorberschicht mit Hilfe von in-situ Prozesskammern in Echtzeit durch energiedispersive

¹ Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.



Röntgendiffraktion und Fluoreszenzanalyse am Synchrotron BESSY II untersucht. Für die sequentiellen Prozesse konnte dabei auf vorhandene In-situ-Prozesskammern zurückgegriffen werden. Für die Untersuchung des 3-Stufen-Koverdampfungsprozesses für hocheffiziente Solarzellen wurde im Rahmen des Projektes eine neuartige In-situ-PVD-Kammer entwickelt, gebaut und in Betrieb genommen. Mit dieser Methode konnten neue Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf während der Herstellung von Absorberschichten gewonnen werden. Die Relevanz dieser Untersuchungen für die Entwicklung hocheffizienter Solarzellen wurde durch photoelektrische Charakterisierungen der aus den in Echtzeit untersuchten Prozessen resultierenden Solarzellen kontrolliert.

I.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das HZB ist eines der führenden Forschungsinstitute in der Entwicklung von schnellen, thermischen Herstellungsprozessen (RTP) von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Absorberschichten sowie von Koverdampfungsprozessen zur Herstellung von hocheffizienten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen. Zu Projektbeginn konnte das HZB auf ein breites Vorwissen auf dem Gebiet der Materialanalyse und der Prozessentwicklung für CIGS- und CIGSe-Solarzellen aufbauen. Das HZB hielt zu Projektbeginn sowie zu Projektende den zertifizierten Weltrekord für CIGS-Solarzellen mit Absorberschichten, die im RTP-Verfahren hergestellt wurden und liegt mit einem zertifizierten Wirkungsgrad von 19.4 % für CIGSe-Solarzellen mit Absorberschichten, die im Koverdampfungsverfahren hergestellt wurden, im Spitzenfeld der Forschungsinstitute.

I.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Folgende Arbeitspakete wurden am HZB im Rahmen des Projektes bearbeitet:

AP 1.1 In-situ XRD-Analyse zur Ermittlung von Reaktionspfaden und Diffusionsvorgängen

1.1.1. Untersuchung des Wachstums von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Schichten mittels Binärphasenreaktion $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - (\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$. Diese Forschung erfordert die Inbetriebnahme einer neuartigen Aufdampfkammer für in-situ Untersuchungen (HZB)

1.1.2. Untersuchung des Wachstums von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Schichten mittels Chalkogenisierung von Metallschichten.

AP 1.2 Grenzen des Schichtwachstums für unterschiedliche Reaktions- und Depositionsraten

1.2.1. Absorber bzw. Solarzellen mit unterschiedlichen Reaktionsraten während der Chalkogenisierung mit S und Se bei der sequentiellen Prozessierung (HZB)

1.2.4. Ermittlung von Defektdichten mittels Admittanzspektroskopie (HZB)

AP 2.1 Herstellung der Referenz-Absorber und Solarzellen mit unterschiedlichen Verfahren

2.1.2. Bereitstellen der Referenz-Absorber hergestellt durch Chalkogenisierung mit Se und S (HZB) - auf Glas, - mit Mo-Rückkontakt (teilweise mit CdS passiviert), - fertig prozessierte Solarzellen

AP 2.3 Zusammenhang zwischen Auftreten der Inhomogenitäten und Herstellungs- und Wachstumsprozess



2.3.2. Herstellung von Probenserien mit Variationen der Abscheidegeschwindigkeit bzw. Schichtdicke durch Chalkogenisierung mit Se und S (HZB)

AP 3.4 Elektrische Charakterisierung der kompletten Solarzelle mittels I-V, QE, Admittanzspektroskopie

3.4.1. Kennlinien- und Quantenausbeuteanalyse der Testzellen (HZB, ZSW)

3.4.3. Admittanz-Messungen (HZB)

AP 3.6 Klärung der zugrunde liegenden physikalisch/chemischen Mechanismen und deren Einfluss auf das Bauteil

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

Nr.	Monat	AP	Beschreibung	Verantwortl.
1	4	1.2.1 1.2.2	Probenserien von Absorbern mit unterschiedlichen Depositions- und Reaktionsraten werden bereitgestellt	ZSW, HZB
2	6	2+3	Probenserien von Absorbern bzw. Solarzellen mit unterschiedlichen Puffermaterial werden bereitgestellt	ZSW, HZB
4	10	1.1	Inbetriebnahme der neuartigen Verdampfungskammer für in-situ Analysen	HZB
6	12	2.3	Bereitstellen von Probenserien mit unterschiedlichen CIS-Schichtdicken (Imitation des Wachstums)	ZSW, HZB

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

Meilenstein 4 konnte erst später als geplant erreicht werden, da es zu Verzögerungen bei der Fertigung der Kammer kam, wie in den Zwischenberichten dargestellt wurde. Die Verzögerungen konnten durch schnelle Inbetriebnahme und Installation an der Beamline, durch Konzentration auf AP 1.1 zum Ende des Projektes und durch die Verlängerung der Projektzeitlauf teilweise kompensiert werden, so dass bis zum Ende der Projektlaufzeit das Potential der Verdampfungskammer voll genutzt werden konnte. Ausserdem wurden vor Fertigstellung der In-situ Kammer Teilschritte des 3-Stufen-Koverdampfungsprozesses in den vorhanden sequentiellen in-situ Prozesskammern durchgeführt.

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

Das HZB verfügte bei Projektbeginn über langjährige Erfahrungen in Bezug auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Herstellung mittels Koverdampfung und sequentieller Prozesse sowie mit Echtzeitanalysen von sequentiellen Prozessen mittels EDXRD und XRF. Daher konnte für die Entwicklung, Durchführung und Auswertung der Experimente zur Echtzeitanalyse des Koverdampfungsprozesses auf einen großen Erfahrungsschatz zurückgegriffen werden.

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

Zur Untersuchung der Rekristallisation in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten wurden Proben der Universite de Nantes, Frankreich, verwendet.



II Eingehende Darstellung

II.1 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

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

AP 1.1 In-situ XRD-Analyse zur Ermittlung von Reaktionspfaden und Diffusionsvorgängen

Zur Untersuchung des Wachstums von Absorberschichten aus $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe) wurde im Rahmen des Projektes eine In-situ-Verdampfungskammer entwickelt und gebaut (**Meilenstein 4**). Diese Kammer erlaubte weltweit erstmalig die Analyse der Koverdampfung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ zur Herstellung von hocheffizienten Dünnschichtsolarzellen mittels Röntgenbeugung am Synchrotron. Die Kammer konnte während der Projektlaufzeit fertig gestellt werden und erfolgreich für die Projektziele eingesetzt werden. In insgesamt drei Strahlzeiten am Berliner Synchrotron BESSY II wurde damit die Synthese von CuInSe_2 , CuGaSe_2 und $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ in-situ untersucht. Es wurde durch photoelektrische Charakterisierungen die Relevanz der untersuchten Prozesse für die Entwicklung hocheffizienter Solarzellen überprüft. Solarzellen aus CIGSe-Schichten, die während der Echtzeitanalyse abgeschieden wurden, haben Wirkungsgrade von bis zu 16 % erreicht.

Darüber hinaus wurden sequentielle Sulfurisierungs- und Selenisierungsprozesse (Chalkogenisierung) in Echtzeit untersucht.

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse:

- 1. Zwischenberichtszeitraum (1.7.2009-31.12.2009)
 - Echtzeituntersuchung des Wachstums von CIGS mittels Chalkogenisierung von Metallschichten zur Identifikation des Einflusses der unterschiedlichen Reaktionsraten auf den Reaktionsverlauf.
 - Konstruktion der In-situ Verdampfungskammer
- 2. Zwischenberichtszeitraum (1.1.2010-30.06.2010)
 - Voruntersuchungen für die In-situ Verdampfungskammer: Proben eines zu unterschiedlichen Zeitpunkten abgebrochenen 3-Stufen-Prozesses wurden mittels energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) am BESSY II untersucht. Damit konnte gezeigt werden, dass in-situ EDXRD und XRF geeignet sind, neue Erkenntnisse über den 3-Stufen-Prozess zu liefern.
 - Es wurde mittels Abbruchexperimenten des 3-Stufenprozesses gezeigt, dass in der zweiten Stufe Cu in die $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ und $\beta\text{-(Ga,In)}_2\text{Se}_3$ Phasen eindiffundiert. Dabei bilden sich zuerst die γ , dann die β und anschließend die $\alpha\text{-Cu-In-Ga-Se}$ Phasen. Diese Cu-Diffusion und wichtige Phasenumwandlungen können sowohl mit der Fluoreszenz als auch mit der Beugung in den EDXRD-Spektren verfolgt werden.
 - Optimierung des EDXRD-Detektors.
- 3. Zwischenberichtszeitraum (1.7.2010-31.12.2010)
 - Die Schwerpunkte der Untersuchungen waren: die Bildung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ durch die Reaktion zwischen den binären $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ und Cu_{2-x}Se , und die In-Ga Durchmischung in diesen Schichten. Diese Punkte wurden als Funktion des Cu-Gehaltes und Na-Angebots untersucht. Dadurch wurden: i) die zur Chalkopyritbildung und In-Ga Durchmischung gehörigen Diffusionsprozesse ermittelt und ii) den Einfluss von Cu-Gehalt und Na-Angebot in diesen Diffusionsprozessen identifiziert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden veröffentlicht in:



H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, R. Caballero, D. Abou-Ras, M. Klaus, S. Gledhill, A. Weber, C. Kaufmann and H.-W. Schock. *Real-time study of Ga diffusion processes during the formation of Cu(In,Ga)Se₂: The role of Cu and Na content*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **116**, 102 - 109 (2013), doi: [10.1016/j.solmat.2013.04.008](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.04.008).

- Untersuchung der Rekristallisation in Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit in-situ EDXRD. Hierzu wurden Cu-arme CIGSe-Schichten verwendet, auf die bei niedrigen Temperaturen eine zusätzliche Cu-Se Schicht abgeschieden wurde. Durch Vergleich von modellierten und gemessenen Diffraktionssignalen konnte gezeigt werden, dass das Eindiffundieren von Cu in die Cu-arme CIGSe-Schicht Stapelfehler im CIGSe-Gitter abgebaut werden, was vermutlich eine wichtige Voraussetzung für das Erreichen von höchsten Wirkungsgraden ist.
Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden veröffentlicht in:
H. Rodriguez-Alvarez, N. Barreau, C. Kaufmann, A. Weber, M. Klaus, T. Painchaud, H.-W. Schock and R. Mainz. *Recrystallization of Cu(In,Ga)Se₂ thin films studied by X-ray diffraction*. Acta Mater. **61**, 4347-4353 (2013), doi: [10.1016/j.actamat.2013.04.006](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.006).
- 4. Zwischenberichtszeitraum (1.1.2011-30.06.2011)
 - Inbetriebnahme der Verdampfungskammer für in-situ Analysen (**Meilenstein 4**)
 - Echtzeituntersuchungen während der Abscheidung von Metallschichten
 - Erste Echtzeituntersuchungen des 3-Stufen-Koverdampfungsprozesses am BESSY II. Erstmals wurde in einem ersten Versuch die Phasenbildung während der Herstellung von CuInSe₂ im 3-Stufen-Prozess in-situ beobachtet. Des Weiteren konnte eine Aufweitung des CuInSe₂ Gitters während der Abscheidung von Cu-Se in Stufe 2 beobachtet werden, was zu Ausbildung von lateralen Schichtspannungen führt.
 - Der Reaktionspfad während der RTP-Selenisierung vom Schichtstapel Mo / Cu / In, mit [Cu]/[In] = 1.6 wurde untersucht. Damit ist ein direkter Vergleich mit der Sulfurisierung von Cu/In möglich.
- 5. Zwischenberichtszeitraum (1.7.2011-31.12.2011)
 - Erstmals konnten 3-Stufen-Prozesse zur Herstellung von CuInSe₂, CuGaSe₂ und Cu(In,Ga)Se₂ mittels Röntgenbeugung in Echtzeit identifiziert werden. Darüber hinaus wurden gleichzeitig für die Industrie relevante, optischen Prozesskontrollensignale aufgenommen: Laserlichtstreuung (LLS), Reflektion im Infraroten Wellenlängenbereich (ILR) und Temperaturmessung mittels eines Pyrometer. Diese ermöglichen eine direkte Übertragung der Erkenntnisse zum industriellen Einsatz. Ergebnisse aus den Echtzeituntersuchungen werden weiter unten detailliert dargestellt.
Die Ergebnisse aus dieser Studie wurden zusammen mit der Modellierung der Fluoreszenzsignale (siehe unten) veröffentlicht in:
H. Rodriguez-Alvarez, A. Weber, J. Lauche, C. A. Kaufmann, T. Rissom, D. Greiner, M. Klaus, T. Unold, C. Genzel, H.-W. Schock and R. Mainz. *Formation of CuInSe₂ and CuGaSe₂ thin-films deposited by three-stage thermal co-evaporation: a real-time X-ray diffraction and fluorescence study*. Advanced Energy Materials (2013), doi: [10.1002/aenm.201300339](https://doi.org/10.1002/aenm.201300339).
 - Die sequentielle Selenisierung eines neuartigen Precursors mit erhöhtem Ga-Anteil (25at at.% Ga) wurde in Echtzeit untersucht. Dabei konnte die Bildung eines Ga-Gradienten und anschließender Abbau des Gradienten durch In-Ga-Interdiffusion innerhalb eines einzigen Prozesses beobachtet werden.
- 6. Zwischenberichtszeitraum (1.1.2012-30.06.2012)
 - Die Diffraktionssignale und Fluoreszenzsignale aus den Echtzeituntersuchungen des 3-Stufen-Prozesses zur Herstellung von CuInSe₂, CuGaSe₂ und Cu(In,Ga)Se₂ wurden



grundlegend analysiert, um Erkenntnisse über die strukturellen Entwicklungen während der drei Stufen zu gewinnen.

- Ein Zwei-Detektorsystem zur Echtzeitanalyse von lateralen, mechanischen Spannungen wurde an der EDDI-Beamline zusammen mit der neuen in-situ Verdampfungskammer installiert. Damit konnte gezeigt werden, dass Spannungen, die während Stufe 2 durch Eindiffundieren von Cu in die CIGSe-Schicht entstehen, schlagartig während der Rekristallisation beim Übergang zum Cu-Reichtum abgebaut werden. Eine Veröffentlichung dieser Ergebnisse ist derzeit noch in Arbeit.
- Experimente zur Untersuchung von Ga-Diffusion während der Cu(In,Ga)Se₂-Herstellungsprozesse wurden durchgeführt. Diese zeigen, dass das Ga zu Beginn der 2. Prozessstufe des 3-Stufenprozesses vom hinteren Probenbereich nach vorne diffundiert, wogegen sich im weiteren Verlauf der 2. Stufe das Ga vermehrt am Rückkontakt anreichert. Gegen Ende der 2. Stufe, wenn die Schicht Cu-reich wird, gibt es eine erneute Diffusion des Ga nach vorne. Eine Veröffentlichung dieser Ergebnisse ist derzeit noch in Arbeit.
- 7. Zwischenberichtszeitraum (Projektverlängerung) (1.7.2012-31.12.2012)
 - Ergebnisse aus der Echtzeituntersuchungen der 3-Stufen-Koverdampfungsprozesses wurden auf der EU-PVSEC in Frankfurt
 - Um Informationen über elementare Tiefenverteilungen während des 3-Stufen-Verdampfungsprozesses aus den Echtzeitdaten zu extrahieren, wurden Fluoreszenzsignale für verschiedene Modellsysteme berechnet und mit den gemessenen Fluoreszenzsignalen verglichen. Dadurch konnten neue Erkenntnisse über die Korrelation von Cu-Se Ausscheidung und Defektabbau in den CuInSe₂ und CuGaSe₂ gewonnen werden.
 - Zu den wichtigsten Ergebnissen aus dem Projekt wurden Daten weiter analysiert und mit Modellrechnungen verglichen.
 - Drei Paper wurden in international angesehenen Fachzeitschriften zur Veröffentlichung eingereicht. Inzwischen sind alle drei Paper erschienen (siehe Abschnitt II.4 Veröffentlichungen). Zum Paper über die Echtzeitanalyse des 3-Stufen-Verdampfungsprozesses in *Advanced Energy Materials* hat das HZB eine Pressemitteilung rausgegeben: http://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/news_seite?nid=13741&sprache=de&typoid=1
Vier weitere Veröffentlichungen sind noch in Arbeit.

AP 1.2 Grenzen des Schichtwachstums für unterschiedliche Reaktions- und Depositionsraten

In diesem Arbeitspaket wurde untersucht, wie schnell der sequentielle Herstellungsprozess von CIGS- und CIGSe-Schichten mittels Chalkogenisierung ablaufen kann, ohne dass der Wirkungsgrad darunter leidet. Dazu wurden Chalkogenisierungsserien mit Variation der Heizraten durchgeführt. Dabei hat sich für die Herstellung von CIGSe-Absorbern eine Grenze der Prozessgeschwindigkeit von ca. 100 Sekunden herausgestellt.

Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse:

- 1. Zwischenberichtszeitraum (1.7.2009-31.12.2009)
 - Herstellung von CIGS-Absorbern unter Verwendung unterschiedlicher Heizraten und Entwicklung eines schnellen 1-stufigen Sulfurierungsprozesses. Dadurch konnte die Herstellungszeit um 3 Minuten reduziert werden. Dieser Punkt wurde gemeinsam mit AP 1.1 bearbeitet.
- 2. Zwischenberichtszeitraum (1.1.2010-30.06.2010)



- Herstellung einer Serie von Cu(In,Ga)S_2 -Absorbern mit unterschiedlichen Sulfurisierungszeiten (Imitation des Wachstums). Die hergestellten Solarzellen wurden mittels Hell/Dunkel Strom-Spannungs-Messungen und Quantenausbeute-Messungen elektrisch charakterisiert.
- 3. Zwischenberichtszeitraum (1.7.2010-31.12.2010)
 - Eine Selenisierungsreihe wurde durchgeführt mit dem Ziel die kürzeste Herstellungszeit für Cu(In,Ga)Se_2 Absorbermaterial zu finden. Es wurden Heizrampen gewählt, die nahe an den technologisch erreichbaren Grenzen liegen. Dafür wurden Mo/In/Cu-Ga Dünnschichten in dem RTP-Verfahren selenisiert. Die Selenisierungszeit wurde zwischen 70 und 150 Sekunden in vier Schritten variiert. Die Schichten wurden mittels XRD und REM charakterisiert. Solarzellen wurden von den Absorbern hergestellt. Es wurde eine Mindest-Herstellungszeit von 100 Sekunden festgestellt (siehe nächster Punkt). Hiermit wurde die Zeit für die gesamte Absorberbildung verkürzt und die Absorberbildungsrate erhöht.
 - Es wurden die Solarzellenparameter der Solarzellen aus den RTP-Selenisierungen analysiert sowie eine temperaturabhängige IV Analyse der besten Solarzelle aus der RTP-Selenisierungen durchgeführt. Dabei ergab sich, dass CIGSe-Schichten, die kürzer als 100 Sekunden selenisiert wurden, zu keinen funktionierenden Solarzellen führten. Bester Wirkungsgrad wurde mit einer Herstellungszeit von 120 Sekunden erreicht.
 - Die beste Solarzelle aus der Selenisierungsreihe (Herstellungszeit von 120 Sek. ohne Haltezeit) wurde mittels Admittanzspektroskopie analysiert. Aus den EQE, IVT und Admittanz Untersuchungen wurde die folgende Interpretation extrahiert: die RTP- $\text{Mo/Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS/ZnO}$ Solarzellen sind durch die Anwesenheit eines tiefen Defektes im Absorber charakterisiert. Dieser Defekt begrenzt die Diffusionslänge im Bulk des Absorbers (Begrenzung des Kurzschlussstromes) und ist für eine erhöhte Rekombination an der Grenzfläche verantwortlich (Begrenzung der Leerlaufspannung).
 - Die Interdiffusion von In/Ga während der Haltezeit wurde mittels Echtzeitröntgenbeugung untersucht. Bereits in den ersten 60 Sekunden findet ein Großteil der Interdiffusion statt. Anschließend nimmt die Geschwindigkeit der Interdiffusion stark ab. Ein starker Abbau des Ga-Gradienten konnte nach ca. 6 Minuten erreicht werden. Daher stellt die In-Ga-Interdiffusion eine entscheidende Grenze für die Herstellung von CIGS-Schichten mit flachen Ga-Gradienten dar. Dieser Punkt wurde gemeinsam mit AP 1 bearbeitet.
- 4. Zwischenberichtszeitraum (1.1.2011-30.06.2011)
 - Der Reaktionspfad während der RTP-Selenisierung vom Schichtstapel Mo / Cu / In, mit $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 1.6$ wurde untersucht. Damit ist ein direkter Vergleich mit der Sulfurierung von Cu/In möglich. Die Selenisierungszeit (Zeit zwischen dem ersten Auftreten von Se-haltigen Phasen und dem Verschwinden von metallischen Phasen) beträgt ~ 40 Sekunden. Dies ist schneller als bei zuvor untersuchten Ga-haltigen Schichten (100 Sekunden)
 - Für die Untersuchung der Grenze des CIGSe Wachstums im sequentiellen Verfahren wurde eine weitere Selenisierungsserie von In/Ga-Ga Schichten mit Variation der Reaktionsrate durchgeführt. Hierbei wurde die Endtemperatur auf 600°C festgehalten, und Heizrampen von 24, 48, 97, 193 K min^{-1} benutzt.
 - IV Analysen ergaben, dass der besten Solarzellenwirkungsgrad dieser Serie mit der Heizrampe von 97 K min^{-1} erzielt wurde.
 - Proben aus der sequentiellen Selenisierung wurden zusätzlich zu IV-Messungen mit Admittanzspektroskopie charakterisiert. Die Interpretation der Admittanzstufe zwischen C_{hf} und C_{if} als Beitrag einer Rückkontakt-Barriere liefert eine Abschätzung der Raumladungszone (RLZ) von 450 nm und eine Akzeptordichte in der RLZ von $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.



Die Interpretation der Admittanzstufe als ein Beitrag eines Defektes an der Grenzfläche zur CdS liefert eine Abschätzung der Raumladungszone von 1300 nm und eine Akzeptordichte von $7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Eine Ermittlung der Defektdichte wurde wegen der nicht eindeutigen Zuordnung der Stufe nicht angestrebt.

- 5. Zwischenberichtszeitraum (1.7.2011-31.12.2011)
 - In diesem Zeitraum wurden alle Ressourcen in Arbeitspaket 1 investiert, um die Verzögerungen zu Projektbeginn auszugleichen

AP 2.1 Herstellung der Referenz-Absorber und Solarzellen mit unterschiedlichen Verfahren

In diesem Arbeitspaket war es Aufgabe des HZB's, Referenz-Absorber und Solarzellen herzustellen und den Projektpartnern für weitere Untersuchungen zur Verfügung zu stellen. Um Synergieeffekte zu nutzen, wurden die Aufgaben der folgenden Arbeitspakete teilweise gemeinsam mit anderen Arbeitspaketen bearbeitet. Dies ist in den einzelnen Punkten gekennzeichnet.

Durchgeführte Arbeiten:

- 1. Zwischenberichtszeitraum (1.7.2009-31.12.2009)
 - Herstellung einer Probenserie von CIGS-Solarzellen, die im sequentiellen Prozess hergestellt wurden (**Meilenstein 1**).
- 2. Zwischenberichtszeitraum (1.1.2010-30.06.2010)
 - Herstellung einer Serie von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Absorbern mit unterschiedlichen Sulfurisierungszeiten (Imitation des Wachstums) hergestellt (**Meilenstein 6**).

AP 2.3 Zusammenhang zwischen Auftreten der Inhomogenitäten und Herstellungs- und Wachstumsprozess

Durchgeführte Arbeiten:

- 3. Zwischenberichtszeitraum (1.7.2010-31.12.2010)
 - Proben der Selenisierungsserie von In/Gu-Ga Schichten mit Variation der Reaktionsrate wurde der Universität Magdeburg zur Verfügung gestellt.
 - Proben aus einer Referenz-Sulfurierung von In/Cu-Ga Prekursoren aus der Baseline des HZB wurden sowohl der UOL als auch der Uni Magdeburg zur Verfügung gestellt. Diese Proben waren durch unterschiedliche sekundäre Phasen (CuS oder Cu_{2-x}S) nach der Sulfurierung charakterisiert.
- 4. Zwischenberichtszeitraum (1.1.2011-30.06.2011)
 - Proben der Selenisierungsserie von In/Gu-Ga Schichten mit Variation der Reaktionsrate wurde der Universität Magdeburg zur Verfügung gestellt.
- 5. Zwischenberichtszeitraum (1.7.2011-31.12.2011)
 - Folgende Schichtsystem wurde für den Projektpartner RWTH Aachen hergestellt: $\text{Mo/CuInSe}_2/\text{CuSe}$ Dieses Schichtsystem soll für die Bestimmung von Eigendiffusionskoeffizienten in CuInSe_2 eingesetzt werden. Die gemessene Dicke der CuInSe_2 Schicht betrug ~ 1.7 Mikrometer. Diese Schicht wurde mittels eines 2-Stufen-Prozesses hergestellt: 1) Abscheidung von In-Se bei 350°C ; 2) Eindiffusion von Cu bei 550°C bis zum Stöchiometriepunkt ($[\text{Cu}]/[\text{In}] \approx 1$). Laut einer kalibrierten Röntgenfluoreszenzanalyse war die Zusammensetzung dieser Cu-In-Se Schicht: 50 at. %



Se, 24 at. % Cu, 26 at. % In (Fehler +- 1at. %). Auf diese Schicht wurde eine 0.6 Mikrometer CuSe Schicht bei 180°C Substrattemperatur abgeschieden.

- 6. Zwischenberichtszeitraum (1.1.2012-30.06.2012)
- Ressourcen aus diesem Arbeitspaket wurden gegen Ende des Projektes für AP 1.1 eingesetzt, um Verzögerungen in AP 1.1 auszugleichen

AP 3.4 Elektrische Charakterisierung der kompletten Solarzelle mittels I-V, QE, Admittanzspektroskopie

- 2. Zwischenberichtszeitraum (1.1.2010-30.06.2010)
 - Charakterisierungen von Solarzellenparametern wurden im Zusammenhang mit den Aktivitäten in AP 1.2 und AP 2.1 durchgeführt.
- 3. Zwischenberichtszeitraum (1.7.2010-31.12.2010)
 - Die Admittanzspektroskopie von Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO Solarzellen wurde erstmals in diesem Zeitraum erfolgreich eingesetzt.
- 4. Zwischenberichtszeitraum (1.1.2011-30.06.2011)
 - CIGSe-Solarzellen vom ZSW mit einem Standard CdS und mit einem alternativen ZnS/Zn-Mg-O Puffer wurden mittels I/U, EQE und Admittanz charakterisiert. Die Solarzellen mit dem alternativen Puffer zeigten eine verbesserte Stromsammlung im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500nm. Die Leerlaufspannung und der Füllfaktor sind im Fall vom alternativen Puffer niedriger. Die gemessenen Kapazitätsprofile der beiden Zellen waren nahezu identisch. Dies spricht dafür, dass es sich bei dem beobachteten Defekt nicht um einen Grenzflächendefekt zwischen Absorber und Puffer handelt, da die Grenzfläche zwischen Absorber/Puffer in den beiden Fällen nicht gleich ist.
- 5. Zwischenberichtszeitraum (1.7.2011-31.12.2011)
 - Das HZB hat im Berichtszeitraum keine Proben von Projektpartnern zur Charakterisierung erhalten. Ressourcen aus diesem AP wurden für AP 1.1 eingesetzt
- 6. Zwischenberichtszeitraum (1.1.2012-30.06.2012)
 - Das HZB hat im Berichtszeitraum keine Proben von Projektpartnern zur Charakterisierung erhalten. Ressourcen aus diesem AP wurden für AP 1.1 eingesetzt

Im Folgenden wird auf die wichtigsten Ergebnisse genauer eingegangen:

Identifikation der Phasenbildung beim Sulfurisieren und Selenisieren von Cu-In-Ga Vorläuferschichten

Cu(In,Ga)S₂

Das Wachstum von Cu(In,Ga)S₂ mittels Chalkogenisierung von Metallschichten wurde untersucht. Die Sulfurisierung von Cu-In und Cu-In-Ga Dünnschichten erfolgte in zwei Sulfurisierungskammern, die für eine *in situ* Diagnostik geeignet sind. In diesen Kammern ist die Beobachtung des Schichtwachstums mittels Energie-dispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) an der *Energy Dispersive Diffraction Beamline* (EDDI) vom BESSY II möglich. Die Akquisitionszeit pro Röntgenspektrum beträgt 5 s bis 10 s. In diesen Sulfurisierungskammern sind RTP-Prozesse (Rapid Thermal Process) möglich. Prozesszeiten sind typisch <10 min.



Der Reaktionspfad während der RTP-Sulfurisierung vom Schichtstapel Mo / Cu / In, mit $[Cu]/[In] = 1.6$ wurde bereits untersucht. Eine *in-situ* Analyse des Reaktionspfads für die RTP-Sulfurisierung vom Schichtstapel Mo / In / Cu-Ga, mit $[Cu]/[In+Ga] = 1.5$ und $[Ga]/[In+Ga] = 0.26$ wurde ausführlich im Rahmen des Projektes durchgeführt. Dabei wurden 2 Prozessvarianten zugrunde gelegt:

- Ein 2-stufiger Prozess, in dem eine Temperstufe vor der eigentlichen Sulfurisierungsstufe eingeführt wurde. Dieser Prozess wurde von Merdes et. al.¹ technologisch realisiert. Er hatte zu Projektbeginn zum bisher höchsten Wirkungsgrad in diesem Materialsystem geführt (13 % unzertifiziert, Active Area mit Antirefektionsschicht). Der zweistufige Prozess wurde auf das Analysesystem BERTA I übertragen. Abb. 1a) zeigt das Temperaturprofil und die zeitabhängigen EDXRD-Spektren während des zweistufigen Prozesses.
- Ein 1-stufiger Prozess, bei dem das Schwefelangebot durch Wahl geeigneter geometrischer Anordnungen des Schwefels verzögert wurde. Ein verzögertes Schwefelangebot hat sich technologisch mittels einer veränderten Geometrie innerhalb der Reaktionsbox von BERTA II realisieren lassen. In dieser Geometrie werden die Metallschichten von Strahlern direkt geheizt, während die elementaren Schwefelkörner nur indirekt geheizt werden. Mit dieser geänderten Geometrie lässt sich die Sulfurisierung in einer Stufe durchführen. Dadurch wird die Prozessdurchführung vereinfacht und um ca. 3 Minuten verkürzt. Abb. 1b) stellt die zeitabhängigen EDXRD-Spektren während der einstufigen Sulfurisierung mit modifizierter Geometrie dar.

Aus den *in-situ* Daten ergeben sich folgende Befunde:

- Bildung einer Metalllegierung: Die Bildung der intermetallischen Phase $Cu_9(In,Ga)_4$ erfolgt nach dem Schmelzen von In. Dabei verarmt diese Phase an Indium bis zur Ausbildung von Cu_9Ga_4 . In beiden Prozessen ist das Auftreten von Cu_9Ga_4 als Zwischenphase zu beobachten.
- Sulfurisierung der Metalllegierung: Die Sulfurisierung fängt mit der Bildung von $CuInS_2$ und $CuIn_5S_8$ an. Die Bildung von $CuGaS_2$ erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt und ist hauptsächlich mit dem Abbau der Ga-haltigen Metalle $Cu(Ga)$ und Cu_9Ga_4 verbunden. Die Sulfurisierungszeit, definiert als die Zeit zwischen dem Auftreten der ersten Sulfide und dem Abbau der metallischen Phasen, beträgt in beiden Fällen weniger als 2 min.
- Reaktion zwischen den Sulfiden: Es findet eine Reaktion statt, die die $CuIn_5S_8$ Phase verbraucht. Im Cu-In-S System lautet die Reaktion, die diese Phase verbraucht: $Cu_{2-x}S + CuIn_5S_8 \rightarrow CuInS_2$.
- Sulfurisierung in beiden Fällen vollständig: Es treten keine Cu-Ga Phasen nach dem Sulfurisierungsprozess auf.

Das Ergebnis der Sulfurisierung des In / Cu-Ga Schichtsystems ist eine Schicht mit zwei Chalkopyrit-Phasen, $Cu(In_xGa_{1-x})S_2$ und $Cu(In_yGa_{1-y})S_2$ wobei gilt $x > y$. Die Phasen sind charakterisiert durch zwei röntgenographische Beugungssignale, die in Abb. 1 als (4) und (5) markiert sind.

1 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).



Die Verantwortung für den Inhalt dieser
Veröffentlichung liegt beim Autor

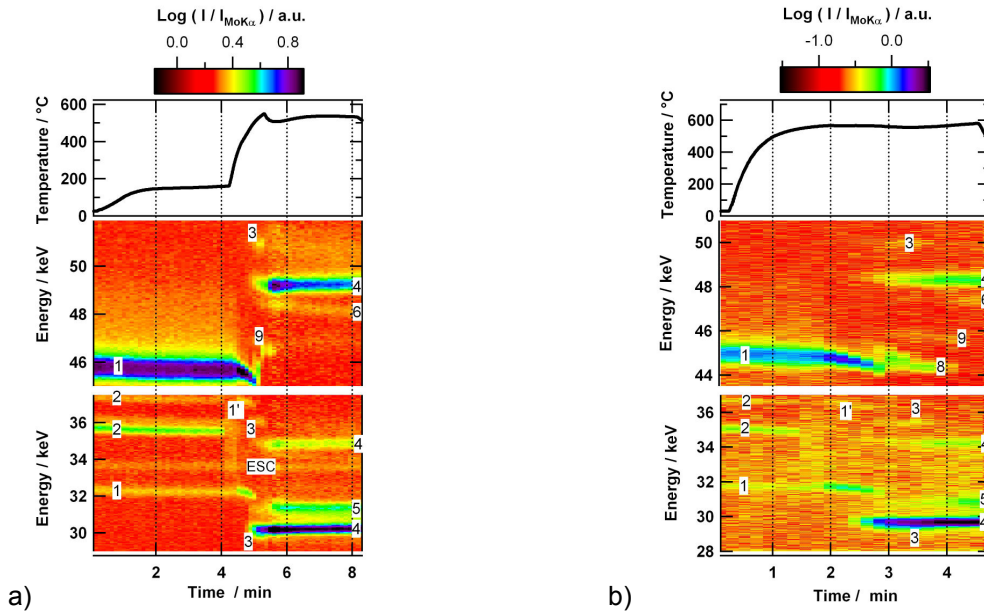


Abbildung 1: Energie-dispersive Röntgenbeugungsdiffraktogramme als Funktion der Zeit während der Herstellung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ auf Mo mittels zweier Sulfurisierungsverfahren: a) Zweistufiger Prozess b) Einstufiger Prozess mit modifizierter Geometrie. Die auftretenden Phasen sind: 1) $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$, 1') $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$, 2) In 3) CuIn_5S_8 4) $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$ 5) $\text{Cu}(\text{In}_y\text{Ga}_{1-y})\text{S}_2$ mit $x > y$ 6) Cu_{2-x}S 8) $\text{Cu}(\text{Ga})$ 9) Cu_9Ga_4 . ESC bezeichnet die Escape Linie des Mo 110 Beugungsreflexes.

$\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Absorber wurden mit 3 Heizraten hergestellt: 14Kmin^{-1} , 28Kmin^{-1} und 56Kmin^{-1} . Abb. 2 zeigt den Reaktionspfad für die Bildung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ als Funktion der Temperatur für die drei steigenden nominellen Heizraten.

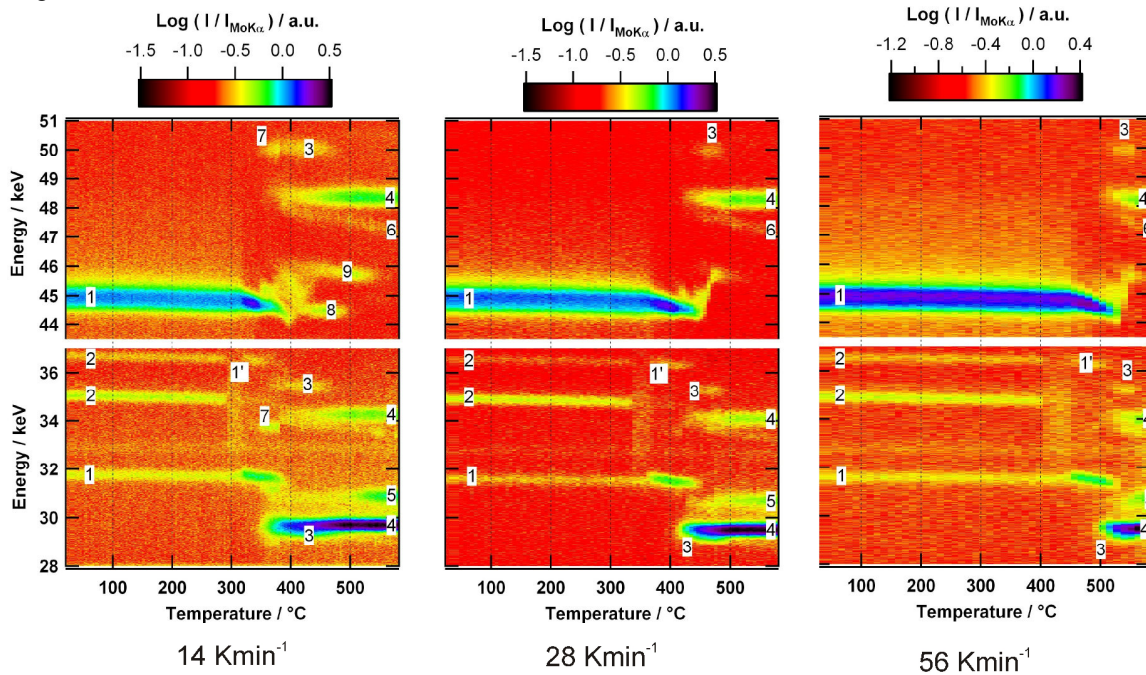


Abbildung 2: Energie-dispersive Röntgenbeugungsdiffraktogramme als Funktion der Temperatur für drei steigende Aufheizraten. Die auftretenden Phasen sind: 1) $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$, 1') $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$, 2) In 3) CuIn_5S_8 4) $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$ 5) $\text{Cu}(\text{In}_y\text{Ga}_{1-y})\text{S}_2$ mit $x > y$ 6) Cu_{2-x}S 7) CuSe 8) $\text{Cu}(\text{Ga})$ 9) Cu_9Ga_4 .



Die wesentlichen Ergebnisse dieser Studie sind in den folgenden Punkten zusammengefasst:

- Der Temperaturunterschied zwischen dem Zeitpunkt des Schmelzens von Indium und dem Auftreten des ersten Sulfides beträgt ungefähr: 60 K, 95 K und 110 K für die 14 Kmin⁻¹, 28 Kmin⁻¹, und 56 Kmin⁻¹ Aufheizraten. Dies deutet darauf hin, dass mit steigender Rate das Schwefelangebot sich zu höheren Temperaturen verschiebt.
- Der Reaktionspfad der langsamsten Raten mit 14 Kmin⁻¹ ist anders bei der langsamsten Rate. Die Sulfurisierung fängt mit der Bildung von CuS an. Bei T_{nom} = 400°C erscheinen Reflexe bei ca. 45 keV, die nicht eindeutig zu identifizieren sind. Anschliessend ist das Auftreten der Cu(Ga)-Phase zu erkennen.

Die Ergebnisse aus dieser Studie wurden veröffentlicht in:

H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, R. Scheer and H. Schock, *Reaction paths during the sulfurization of In/Cu-Ga and Cu-In-Ga thin films for the fabrication of Cu(In,Ga)S₂ at different heating rates*, in Proc. 24rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, 2010, pp. 3BV.2.69, doi: 10.4229/25thEUPVSEC2010-3BV.2.69.

Cu(In,Ga)Se₂

Um die Cu(In,Ga)Se₂-Bildung unter schnellen thermischen Heizbedingungen (RTP) zu analysieren, wurden gesputterte, metallische Cu-In-Ga-Vorläuferschichten in Se-Atmosphäre getempert. Dabei wurde ein neuartiger Precursor mit Hilfe eines CuGa-Targets mit erhöhtem Ga-Anteil (25at.% Ga) zusammen mit 20 mg Se in 3 min hochgeheizt. Dieser Prozess wurde in einer in-situ RTP-Anlage an der Synchrotronanlage Bessy II mittels EDXRD analysiert. Der Phasenverlauf während dieses Prozesses ist in Abb. 3 dargestellt.

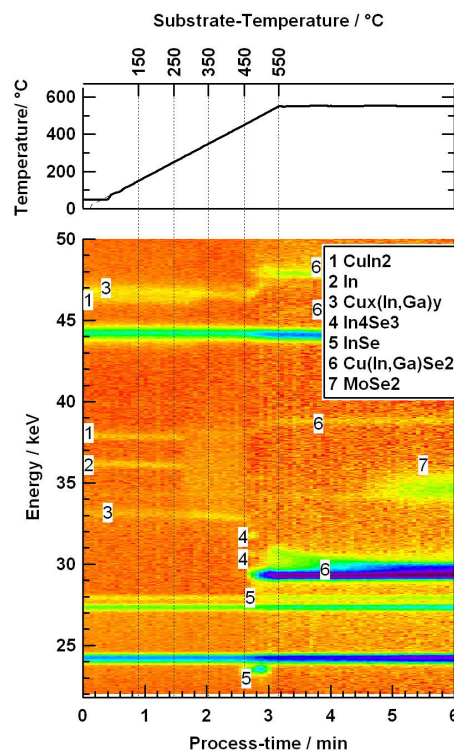


Abbildung 3: Farbkodierte, zeitaufgelöste EDXRD-Spektren während der Selenisierung einer In-Cu-Ga-Vorläuferschichten.



Folgende Erkenntnisse ergeben sich auch den Messungen:

- InSe und In_4Se_3 wurden identifiziert.
- Die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Reflex zeigen am Anfang des Temperaturplateaus eine breite, asymmetrische Form. Im weiteren Verlauf nimmt die Breite jedoch ab. Dies deutet auf die Bildung eines starken Ga-Gradienten hin, der während des Temperaturplateaus durch In-Ga-Interdiffusion langsam wieder abgebaut wird. Damit konnte sowohl die Bildung eines Ga-Gradienten während der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Bildung also auch der anschließende Abbau des Gradienten innerhalb eines Prozesses beobachtet werden.
- Diese Ergebnisse zeigen, dass die Entstehung von Gradienten bei hohen Temperaturen kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand ist und daher auf kinetische Effekte zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse dieser Studie werden derzeit für eine Veröffentlichung in *Progress in Photovoltaics* vorbereitet.



Entwicklung des In-Ga-Gradienten während der Reaktion zwischen $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ und Cu_2Se Dünnschichten als Funktion des Cu-Gehaltes und Na-Angebots

Herstellung eines In-Ga-Se und Cu-Se Schichtpakets: Es wurden Schichtpakete von In-Ga-Se und Cu-Se mittels thermischer Aufdampfung hergestellt. Die Abscheidung von In-Ga-Se erfolgte durch eine Stufe, die der ersten Stufe des 3-Stufen Prozesses identisch ist. Hierbei werden abwechselnd Ga-Se, In-Se, Ga-Se und In-Se bei 330°C abgeschieden. Anschließend wurde eine Cu-Se Schicht bei 200°C abgeschieden. Die Zusammensetzung des Schichtpakets war durch die Dauer der Abscheidungen eingestellt, um folgende Verhältnisse zu bekommen: $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) = 0.3$ und $[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]) = 0.8$ oder 1.3. Die Dicke jeder Schicht wurde eingestellt, um eine $\sim 2\mu\text{m}$ dicke $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Chalkopyrit Schicht nach der Reaktion zu bekommen. Das Na-Angebot wurde in einigen Schichten reduziert, indem eine Al-O Barrierschicht¹ zwischen Glas und Mo abgeschieden wurde. Abb. 4 zeigt in a) ein winkeldispersives XRD-Spektrum des Schichtpakets. Zusammen mit den $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ und Cu_{2-x}Se Phasen ist die Phase CuInSe_2 zu erkennen. Dies deutet daraufhin, dass die Reaktion zur Bildung von CuInSe_2 schon bei der Abscheidung von Cu-Se bei 200°C begonnen hat. Nach Park et. al.² ist anzunehmen, dass diese Phase hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ und Cu_{2-x}Se auftritt. Abb. 4b) zeigt entsprechend eine schematische Darstellung des Schichtpakets und eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Bruchkante.

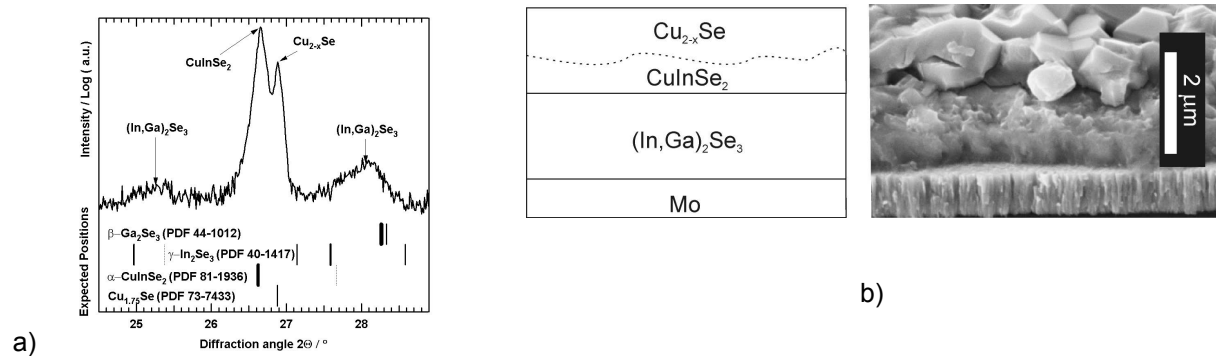


Abbildung 4: a) Winkeldispersives XRD-Spektrum des Schichtpakets b) Schematische Darstellung des Schichtpakets und REM Aufnahme (Bruchkante, 70° Kippwinkel). Es wurden keine morphologischen Unterschiede zwischen der Cu_{2-x}Se - und der CuInSe_2 -Phase festgestellt.

Echtzeit-Röntgenbeugungsexperimente: Die In-Ga-Se/Cu-Se Schichtpakete wurden in der Kammer für Echtzeit-Röntgenbeugungsuntersuchungen für sequentielle Prozesse bis 550°C in 10 min geheizt. Um Se-Verlust zu vermeiden, wurde dieser Heizprozess in einem evakuierten geschlossenen Reaktor durchgeführt. Abb. 5 zeigt die Entwicklung der Beugungssignale (die normierte Beugungsintensität ist Farbkodiert und die Abbildung zeigt den Energiebereich zwischen 34keV bis 37.5keV) eines Schichtpakets mit $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])\sim 0.8$ (ohne Na-Barriere) während des Heizprozesses. Abb. 5 zeigt die temperaturabhängigen energetischen Lagen von reinen CuInSe_2 , CuGaSe_2 , $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ und Cu_2Se als durchgezogenen Linien sowie die energetischen Lagen von Reflexen, die durch die Anpassung der Rohdaten mit Gaußschen Linienprofilen extrahiert wurden. Beispiele dieser Anpassung sind in Abb.5b) bei Raumtemperatur und bei 550°C zu sehen.

1 S.E Gledhill, A. Zykov, N. Allsop, T. Rissom, J. Schniebs, C.A. Kaufmann, M. Lux-Steiner, C.-H. Fischer (2011) *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, 504-509

2 J.S. Park, Z. Dong, S. Kim, J.H. Perepezko (2000) *Journal of Applied Physics* 87(8), 3683-3690

Chalkopyritbildung: Abb. 5 zeigt, dass die Phasen Cu_{2-x}Se und $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ zugunsten der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Phase bei 400°C verbraucht werden. Im Fall von Cu-Reichtum ($[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])\sim 1.3$) findet diese Reaktion bei ähnlichen Temperaturen statt, die Cu_{2-x}Se Phase wird aber bis zum Ende des Prozesses beobachtet. Nach den Untersuchungen von Park et. al. ist es anzunehmen, dass die Chalkopyritbildung durch die Reaktion zwischen Cu_2Se und In_2Se_3 diffusionslimitiert ist, durch die Eindiffusion von Cu und Ausdiffusion von In und Se unterstützt ist und dass die Bildung von einem Mikrometer CuInSe_2 0.3 Sekunden bei 550°C dauere. Wir finden, dass die Bildung von $\sim 2\mu\text{m}$ Chalkopyrit durch die Reaktion zwischen Cu_{2-x}Se und $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ bei 400°C abgeschlossen ist, wenn die Heizrate 55Kmin^{-1} beträgt. Dies haben wir sowohl für Cu-arme ($[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])\sim 0.8$) als auch für Cu-reiche ($[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])\sim 1.3$) Schichten und unabhängig von der An- oder Abwesenheit einer Na-Barriere beobachtet. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Chalkopyritbildungsrate nicht durch die Diffusion der Metalle (Cu, In, Ga), die vom Cu-Gehalt beeinflusst sein müsste sondern durch die Diffusion von Se limitiert ist.

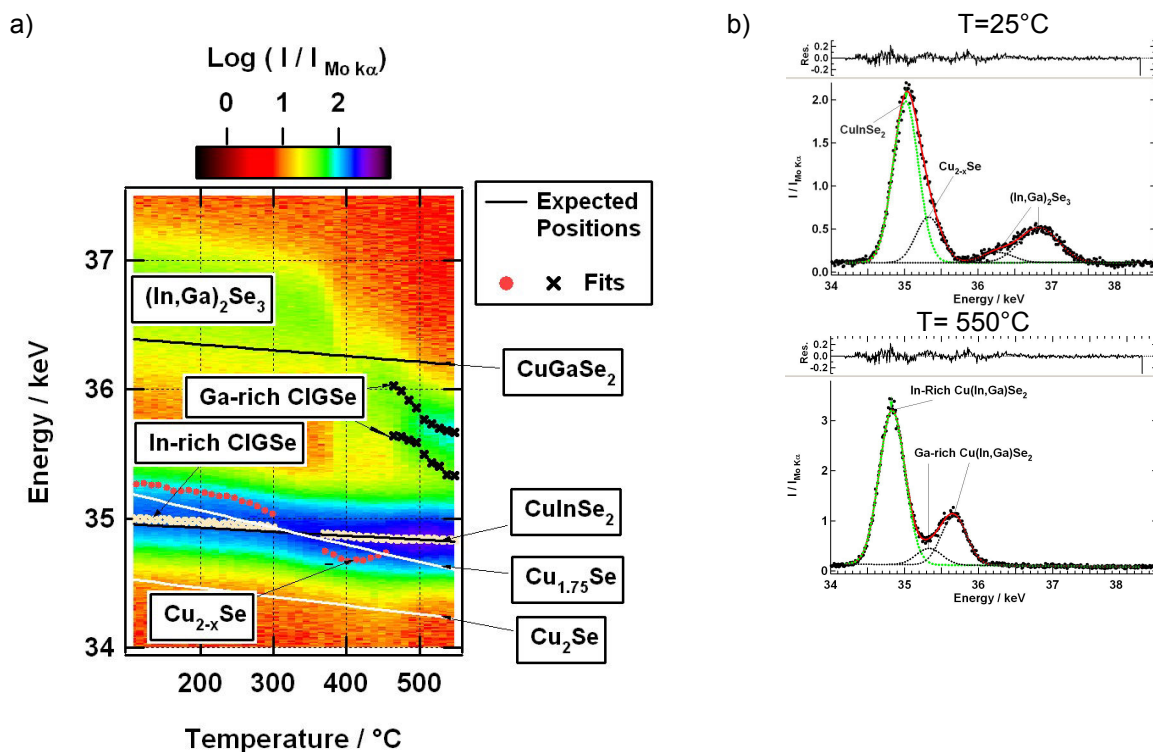


Abbildung 5: a) Farbkodierte und normierte EDXRD Spektren als Funktion der Temperatur während eines 10-minütigen Heizprozesses des im Abb. 4 vorgestellten Schichtpakets. Die erwarteten energetischen Lagen der CuInSe_2 -, CuGaSe_2 -, Cu_2Se - und $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ -Phasen sind als durchgezogene Linien dargestellt. Die Punkte bezeichnen die Lagen, die aus den angepassten Daten extrahiert wurden. b) Beispiel der Anpassung der EDXRD Daten mittels Gaußscher Profile. Aus dieser Anpassung wurden die energetischen Lagen extrahiert und in a) als Punkte aufgetragen.

In-Ga Interdiffusion: Nach der Bildung der Chalkopyritphase bleibt eine Anreicherung an Ga in der Nähe des Mo stehen. Dieser Ga-Gradient wird durch die Mischung zwischen In und Ga in der Chalkopyritphase abgebaut. Diese Durchmischung wurde anhand der Standardabweichung der angepassten Diffraktionsprofile der Chalkopyritphase analysiert. Eine Modellierung des Diffraktionsprofils der Chalkopyritphase hat gezeigt, dass die Standardabweichung bei fortgeschrittener Durchmischung abnimmt. In der Modellierung wird zuerst eine $2\mu\text{m}$ Schicht in 100 Unterschichten zerteilt. Jeder Unterschicht wird dann ein bestimmter Ga-Gehalt zugeordnet, so dass ein Ga-Gradient entsteht. Das Diffraktionsprofil wird dann als Summe der Beiträge der 100 Unterschichten gerechnet. Abb. 6 zeigt in a) drei verschiedene Ga-Gradienten der modellierten



Schicht und in b) die gerechneten Chalkopyrit-112 Diffractionsprofile. In Abb. 6b) werden auch der Mittelwert und die Standardabweichung der gerechneten Diffractionsprofile gezeigt. Die Standardabweichung beträgt 0.14keV für eine modellierte Schicht mit gleichmäßiger Ga-Verteilung (maximale Durchmischung) und 0.64keV für eine modellierte Schicht ohne In/Ga Durchmischung. Laut der Modellierung ist bei einer fortgeschrittenen Durchmischung eine kleinere Standardabweichung zu erwarten.

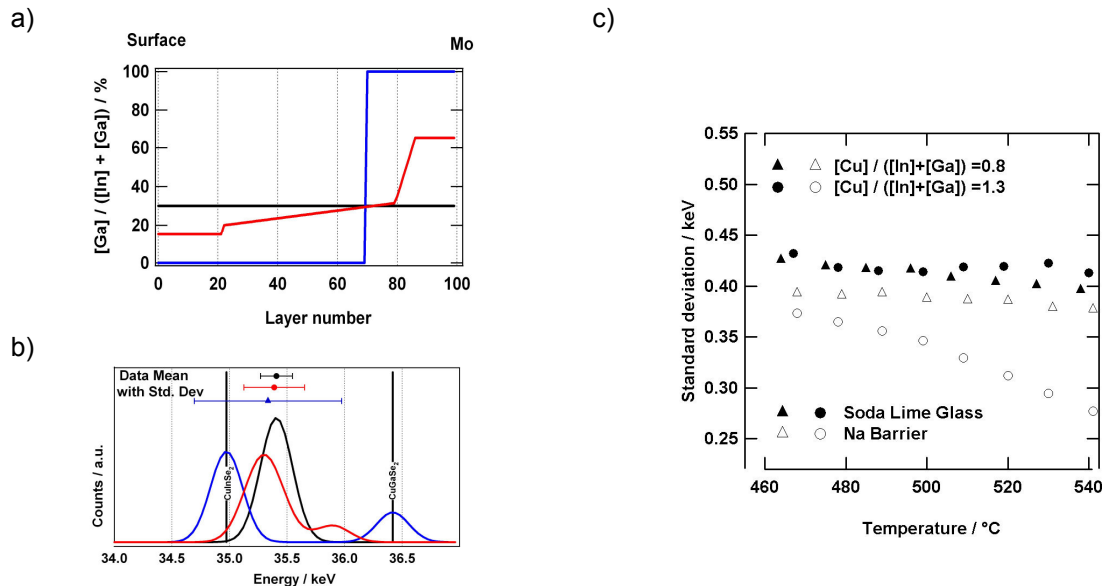


Abbildung 6: a) Ga-Gehalt als Funktion der Tiefe in der modellierten $Cu(In,Ga)Se_2$ -Dünnschicht mit 100 Unterschichten. b) Gerechnete energiedispersive Beugungsprofile, Mittelwerte und Standardabweichungen. c) Aus dem Diffractionsprofil der Chalkopyritphase (In-reich und Ga-reich CIGSe in Abb.2) extrahierte Standardabweichung als Funktion der Temperatur für Cu-arme und Cu-reiche Schichten, mit und ohne eine Na-Barriere.

Abb. 6c) zeigt die Standardabweichungen der angepassten Diffractionsprofile der Chalkopyritphase im Temperaturbereich von 460°C bis 540°C. Die Abbildung zeigt Daten für Cu-arme ($[Cu]/([In]+[Ga]) \sim 0.8$) und Cu-reiche ($[Cu]/([In]+[Ga]) \sim 1.3$) Schichten und in Anwesenheit oder Abwesenheit einer Na-Barriere.

Aus der Modellierung und den Experimenten folgt: 1) die Anwesenheit einer Na-Barriere fördert die In/Ga Durchmischung in Cu-armen und Cu-reichen Schichten, 2) die In/Ga Durchmischung ist schneller in Cu-reichen als in Cu-armen Chalkopyritschichten, wenn eine Na-Barriere vorhanden ist, 3) ohne eine Na-Barriere ist das Cu-Reichtum neutral oder sogar negativ für die In/Ga Durchmischung.

Die Ergebnisse aus dieser Studie wurden veröffentlicht in:

H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, R. Caballero, D. Abou-Ras, M. Klaus, S. Gledhill, A. Weber, C. Kaufmann and H.-W. Schock. *Real-time study of Ga diffusion processes during the formation of $Cu(In,Ga)Se_2$: The role of Cu and Na content*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **116**, 102 - 109 (2013), doi: [10.1016/j.solmat.2013.04.008](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.04.008).

Echtzeituntersuchung des 3-Stufenprozesses

Erstmalig weltweit konnten im Rahmen dieses Projektes 3-Stufen-Prozesse zur Herstellung von CuInSe_2 , CuGaSe_2 und Cu(In,Ga)Se_2 mittels Röntgenbeugung im Echtzeit untersucht werden. Die drei Stufen sind

- Bei einer Substrattemperatur von 350°C werden in Ga-Se bzw. In-Se, oder abwechselnd Ga-Se und In-Se Dünnschichten abgeschieden.
- Bei einer Substrattemperatur von 530°C wird Cu-Se bis zur Bildung von Cu(In,Ga)Se_2 und Cu-Se angeboten.
- Bei einer Substrattemperatur von 530°C wird Ga-Se, In-Se bzw. In-Ga-Se angeboten bis die Schicht nur aus der Phase Cu(In,Ga)Se_2 besteht.

Die EDXRD Methode erlaubt zusammen mit Beugungsreflexen auch die Aufnahme von Fluoreszenzlinien von Cu, In, Ga und Se, die Informationen. Darüber hinaus wurden gleichzeitig für die Industrie relevante, optischen Prozesskontrollensignale aufgenommen: Laserlichtstreuung (LLS), Reflektion im Infraroten Wellenlängenbereich (ILR) und Temperaturmessung mittels eines Pyrometer. Diese ermöglichen eine direkte Übertragung der Erkenntnisse zum industriellen Einsatz.

3- Stufen Prozess für die Herstellung von CuInSe_2

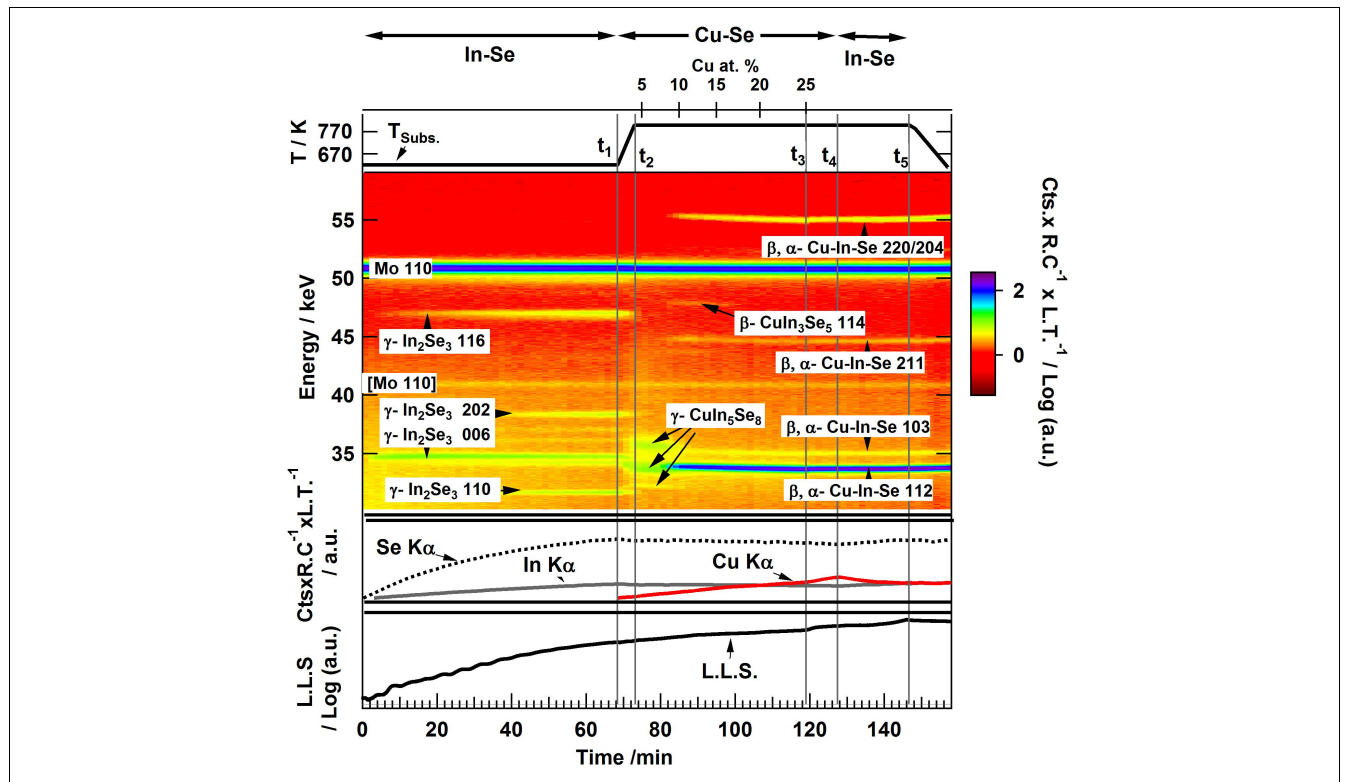


Abbildung 7: Herstellung von CuInSe_2 mittels eines In-Se / Cu-Se / In-Se Prozess. Beugungssignale und Fluoreszenzsignale wurden auf die Stärke des Ringstroms korrigiert.

Folgende Erkenntnisse ergeben sich auch den Messungen in Abbildung 7:

- In-Se Precursoren kristallisieren in der hexagonalen γ Phase
- Am Anfang der 2. Stufe (Cu-Se-Abscheidung) treten Reflexe auf, die zur γ - CuIn_5Se_8 -Phase



zugeordnet wurden (obwohl es verschiedene Vorschläge für die Struktur dieser Phase gibt¹). Diese Zuordnung wurde aus folgenden Gründen gemacht: a) diese Phase ist laut dem quasibinären Phasendiagramm $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ zu erwarten¹, wenn der Prozess diesem Schnitt folgt und b) die Reflexe konnten anhand der ICDD-Karte 038-0956 identifiziert werden. Diese Karte beschreibt eine Phase mit einer Zusammensetzung zwischen $\text{Cu}_{0,8}\text{In}_{5,2}\text{Se}_{8,2}$ und CuIn_5Se_8 ². Diese Phase ist durch die Abwechselung der Stapelung des Se-Untergitters charakterisiert (teilweise Hexagonal, teilweise kubisch). Keine der von Folmer gemessenen Reflexe sind im EDXRD Spektrum zu sehen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass auch andere gemessenen Strukturen für die CuIn_5Se_8 Phasen³ für diese Reflexe verantwortlich sein können.

- Die Reflexe 112 und 220/240 wurden zur $\beta\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ und $\alpha\text{-CuInSe}_2$ zugeordnet. Diese Phasen zeigen eine tetragonale Struktur. Eine Trennung dieser beide Phasen ist anhand von diesen Reflexen nicht möglich.
- Die Gitterkonstanten der tetragonalen Phasen nehmen mit Cu-Einbau zu.
- Der Stöchiometriepunkt, an dem die Zusammensetzung von Cu-arm zu Cu-reich übergeht, wird durch Zunahme des LLS-Signals, durch Zunahme des Pyrometersignals und durch eine Zunahme des Cu-Ka Fluoreszenzsignals charakterisiert.

Tabelle 1: Zusammenfassung der beobachteten Phasen im Cu-In-Se-System bei 530°C.

Phasen	Existenzbereich, Literatur	Beobachteter Existenzbereich	ICDD file
$\gamma\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$	~7 at.% Cu [1]	2 at. % Cu bis 11 at. % Cu	38-0956
$\beta\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$	10 at.% Cu bis 17 at.% Cu [2]	9 at. % Cu bis 19 at. % Cu	51-1221
$\alpha\text{-CuInSe}_2$	21 at.% Cu bis 25 at.% Cu [2]	19 at. % Cu bis 25 at.% Cu	81-1936
$\alpha\text{-CuInSe}_2$ und Cu_2Se	> 25 at.% Cu [2]	Cu_2Se Reflexe nicht beobachtet	

-
- 1 Stanbery, B. J. (2002). *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 27, 73-117
 - 2 Folmer, J. C. W., Turner, J. A., Noufi, R. & Cohen, D. (1985). *Journal of the Electrochemical Society* 132, 1319.
 - 3 Duran, L., Wasim, S. M., Durante Rincon, C. A., Hernandez, E., Rincon, C., Delgado, J. M., Castro, J. & Contreras, J. (2003). *Physica Status Solidi (a)* **199**, 220-226.
Merino, J. M., Mahanty, S., Leon, M., Diaz, R., Rueda, F. & Martin de Vidales, J. L. (2000). *Thin Solid Films* **361**, 70-73.



3- Stufen Prozess für die Herstellung von CuGaSe₂

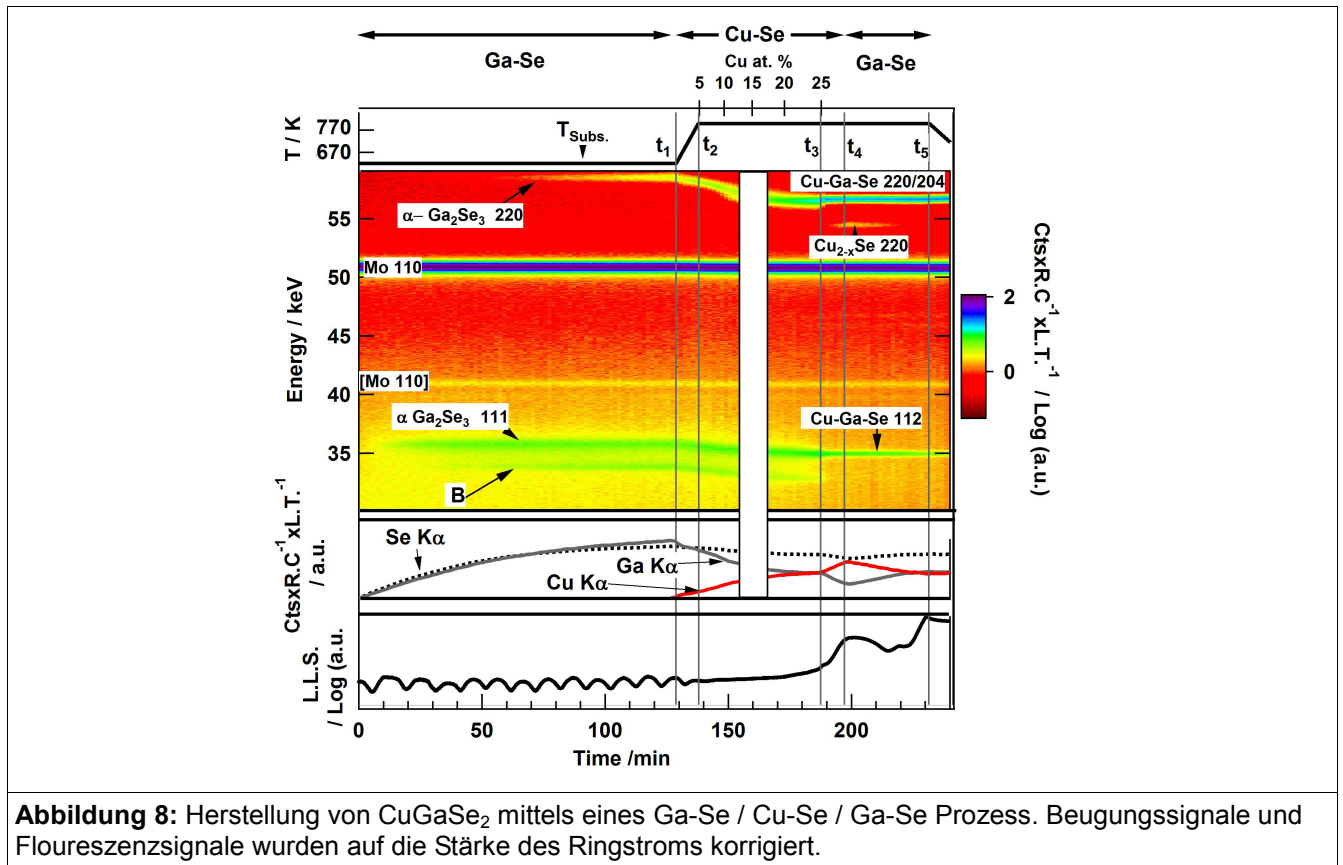


Abbildung 8: Herstellung von CuGaSe₂ mittels eines Ga-Se / Cu-Se / Ga-Se Prozess. Beugungssignale und Fluoreszenzsignale wurden auf die Stärke des Ringstroms korrigiert.

Folgende Erkenntnisse ergeben sich auch den Messungen in Abbildung 8:

1. Es wurde beobachtet, dass der Ga-Se Precursor hauptsächlich in der kubischen α -Ga₂Se₃ Phase kristallisiert. Die Hauptreflexe könnten auch durch die β -Phase erklärt werden, dies würde aber eine starke Textur dieser Phase voraussetzen. Es gibt zusätzliche Reflexe, notiert mit A und B in Abb. 8, die weder zum Beugungsbild der β - noch der α -Phase gehören. Die Zuordnung dieser Reflexe bleibt unklar und muss weiter untersucht werden.
2. Es gibt einen stetigen Übergang zwischen den Reflexen der Ga₂Se₃ Phasen und den Reflexen, die zu den tetragonalen Cu-Ga-Se Phasen gehören: CuGa₅Se₈, CuGa₃Se₅ und CuGaSe₂¹.
3. Der Stöchiometriepunkt wird durch die Zunahme des LLS-Signals, durch die Zunahme des Pyrometersignals und durch eine Zunahme des Cu-Ka-Fluoreszenzsignals charakterisiert.
4. Am Stöchiometriepunkt verschwindet der nicht identifizierte Reflex B und die Breite des Reflexes 112 nimmt ab. Dies ist mit einer Rekristallisation der Schicht erklärt. In einer separaten Studie der Rekristallisation von CIGSe-Schichten wurde dieser Reflex Stapelfehlern zugeordnet. Anschließend wird ein zusätzlicher Reflex beobachtet, der zur Cu_{2-x}Se Phase zugeordnet wurde, unter der Annahme einer starken Texturierung dieser Phase. Dieser Reflex verschwindet in der dritte Stufe des Prozesses, in der Ga und Se angeboten werden.

1 Lehman, S. (2008). PhD thesis, Freie Universitaet Berlin.


Tabelle 2: Zusammenfassung der beobachteten Phasen im Cu-Ga-Se-System bei 530°C.

Phasen	Existenzbereich, Literatur	Beobachteter Existenzbereich	ICDD file
Festkörperlösung Ga ₂ Se ₃ und γ-Cu-Ga-Se	0 at.% Cu bis 10 at.%Cu [1]	0 at.% Cu bis 25 at.%Cu	65-6161
β-CuGaSe ₂	19 at.% Cu bis 25 at.%Cu [1]	25 at.%Cu	81-0903
β-CuGaSe ₂ und Cu ₂ Se	> 25 at.% Cu [1]	> 25 at.%Cu	06-0680

-
- 1 Duran, L., Wasim, S. M., Durante Rincon, C. A., Hernandez, E., Rincon, C., Delgado, J. M., Castro, J. & Contreras, J. (2003). *Physica Status Solidi (a)* **199**, 220-226.



3- Stufen Prozess für die Herstellung von Cu(In,Ga)Se_2

Folgende Erkenntnisse ergeben sich aus den Messungen während der Herstellung von Cu(In,Ga)Se_2 :

1. Im Schichtsystem tritt Diffusion sowohl von In in Ga_2Se_3 als auch von Ga in In_2Se_3 auf, die zur Vergrößerung bzw. Verkleinerung der entsprechenden Gitterkonstanten führen (siehe Abb. 9).
2. Am Anfang der zweiten Stufe treten Reflexe auf, die nicht zum Beugungsbild der tetragonalen Cu-In-Ga-Se Phasen gehören. In Anlehnung an die Ergebnisse im Fall von Cu-In-Se werden diese Reflexen zu $\gamma\text{-Cu(In,Ga)}_5\text{Se}_8$ zugeordnet.
3. Der Stöchiometriepunkt wird wie zuvor durch die Zunahme des LLS-Signals, durch die Zunahme des Pyrometersignals und durch eine Zunahme des Cu-Ka-Floureszenzsignals charakterisiert.

Vergleich CuInSe_2 und CuGaSe_2

Im Gegensatz zu den schnellen, abrupten Übergängen im Cu-In-Se-System, verlaufen die Übergänge im Cu-Ga-Se-System kontinuierlich von kubischem Ga_2Se_3 zu tetragonalem CuGaSe_2 , was konform mit dem Modell des topotaktischen Wachstums ist. Der Übergang zwischen den beiden Phasen mit kompatibler Kristallstruktur (d.h. das Se-Untergitter hat in beiden Phasen dieselbe Struktur) findet durch eine kontinuierliche Aufweitung der Gitterkonstanten während der Zunahme der Cu-Konzentration statt (siehe Abbildung 9). Da zu erwarten ist, dass diese Zunahme der Gitterkonstanten zu Druckspannung in der Schicht führt und da diese Stauchung einen wichtigen Einfluss auf die Defektbildung haben kann, wurde die Entwicklung der lateralen, makroskopischen Schichtspannungen analysiert (siehe nächster Abschnitt).

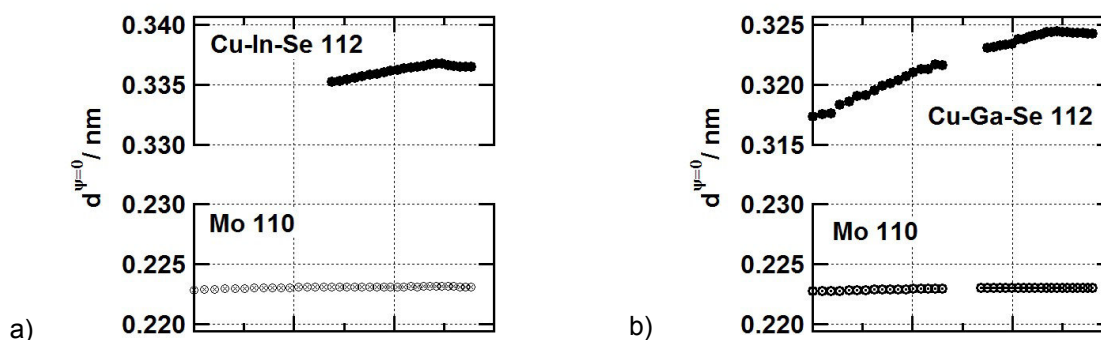


Abbildung 9: a, b) Entwicklung der Gitterebenenabstände der 112-Reflexe der tetragonalen (a) Cu-In-Se- und (b) Cu-Ga-Se-Phasen sowie des Mo-110-Reflexes. c) und d) Differenz der Gitterebenenabstände gemessen unter $\Psi=0^\circ$ (Gitterebenen parallel zur Probenoberfläche) und $\Psi=65^\circ$ (zur Probenoberfläche verkippt).

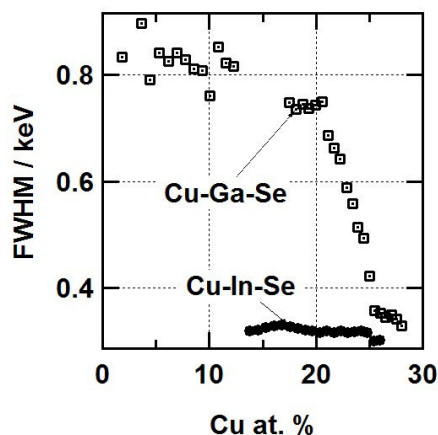


Abbildung 10: Entwicklung der Halbwertsbreiten der 112-Diffraktionslinien der tetragonalen Cu-In-Se- und Cu-Ga-Se-Phasen.

In-situ Analyse von lateralen Schichtspannungen während des 3-Stufen-Prozesses

Die in-situ Untersuchungen von Schichtspannungen wurden ermöglicht durch den Einsatz eines neuartigen 2-Detektor-Systems der EDDI-Beamline am BESSY II. Der erste Detektor ist so positioniert, dass er Gitterebenen sieht, die parallel zur Oberfläche der Probe orientiert sind. Der zweite Detektor dagegen sieht Gitterebenen, die relativ zur Oberfläche um 65° verkippt sind. Durch den Vergleich der Entwicklung der so gemessenen Gitterebenen, können Dehnungen und Stauchungen innerhalb der Schicht beobachtet werden.

Daraus ergab sich, dass bis zum Erreichen des Stöchiometriepunktes bei 25 at.% Cu die Gitterebenenabstände zunehmen – im Cu-Ga-Se-System stärker als im Cu-In-Se-System. Während dieser Zunahme bleiben die Gitterebenenabstände in der Mo-Schicht unterhalb der Cu-In-Se-, bzw. Cu-Ga-Se-Schicht nahezu konstant – damit können Änderungen der Signallagen aufgrund von Messartefakten ausgeschlossen werden.

Wie erwähnt, ist bei einer Ausdehnung des Kristallgitters bei einer Schicht, die fest mit einem starren Substrat verbunden ist, die Ausbildung von Druckspannung, bzw. Schichtstauchung zu erwarten. Unsere Messungen zeigen, dass die Gitterebenenabstände, die verkippt zur Oberfläche gemessen wurden ($d_{\psi=65^\circ}$), kleiner sind als die, die parallel zur Oberfläche gemessen wurden ($d_{\psi=0^\circ}$). Dieses Ergebnis ist für Druckspannung zu erwarten. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass die Differenz der verkippten und parallelen Gitterebenenabstände bei Erreichen des Stöchiometriepunktes bei 25 at.% Cu abrupt abnehmen. Dies weist auf einen schnellen Spannungsabbau hin. Erklärt werden kann der Spannungsabbau durch eine stark erhöhte Mobilität der Atome in der Schicht und eine damit ermöglichte Rekristallisation. Abbildung 10 zeigt, dass gleichzeitig mit dem Spannungsabbau die Reflexbreiten abnehmen, was auf eine Vergrößerung der Kristallite in der Schicht hinweist. Es ist bekannt, dass hohe Solarzelleneffizienzen nur mit Cu-armen Schichten erreicht werden, die während des Prozesses zwischenzeitlich Cu-reich waren. Der Grund dafür war bis jetzt jedoch nicht genau verstanden. Unsere Echtzeit-Messungen zeigen erstmals, dass genau am Stöchiometriepunkt innerhalb kurzer Zeit ein Spannungsabbau stattfindet. Es ist anzunehmen, dass eine plötzlich erhöhte Mobilität der Atome, die den Spannungsabbau ermöglicht, auch zu einem Abbau von Defekten innerhalb des Verbindungshalbleiters stattfindet und dass dies der Grund ist, warum eine Cu-reiche Prozessphase die Solarzelleneffizienz signifikant steigert.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Absorberschicht am Stöchiometriepunkt innerhalb weniger Sekunden rekristallisiert. Da dieser Vorgang nach Stand der Kenntnisse der wichtigste Schritt für die

Herstellung von hocheffizienten Absorberschichten ist, weist dieses Ergebnis darauf hin, dass die Herstellungszeit mittels Koverdampfung stark reduziert werden kann.

Zukünftige, detaillierte Echtzeituntersuchungen dieses Prozessschrittes in Verbindung mit ex-situ Analysen der Halbleitereigenschaften sollten zu neuen, spannenden Erkenntnissen führen, die helfen, den Prozess effizienter und zeit- sowie kostensparender zu gestalten.

Simulation von Fluoreszenz-Signalen zur Bestimmung von Tiefenverteilungen

Die während der Prozesse gemessenen Fluoreszenzintensitäten liefern Informationen über die Tiefenverteilungen der Elemente innerhalb der Schicht. Während der Synthese von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ liefern die Fluoreszenz-Signale insbesondere Informationen über die Ausbildung des Ga-Gradienten. Dazu ist eine sehr gründliche Analyse aller möglichen Einflüsse auf die Fluoreszenzsignale nötig, um ein zuverlässiges Modell der Entwicklung der Tiefenverteilungen zu erhalten und um Fehlinterpretationen ausschließen zu können.

Mit Hilfe der Simulation der Fluoreszenzsignale wurde die Entwicklung der Kupferverteilung während der 2. Stufe analysiert. Dazu wurden verschiedene Modelle angenommen und die daraus resultierenden Fluoreszenzintensitäten berechnet und mit den gemessenen Intensitäten verglichen. Die Modelle sind in Abbildung 11 veranschaulicht. Gezeigt sind die berechneten Verläufe der Kupfer- und Selen-Fluoreszenzen für eine Schicht mit homogener Cu-In-Se-Verteilung als Funktion des Cu-Gehaltes. Für Cu-Konzentrationen oberhalb der Stöchiometrie (25at.% Cu) wurden zusätzlich die Fluoreszenzintensitäten für eine $\text{CuInSe}_2/\text{Cu}_2\text{Se}$ -Schichtstapel berechnet. D.h., dass hier eine Zunahme der integralen Kupferkonzentration der Schicht zu einer Zunahme der Cu_2Se -Schicht an der Oberfläche der Probe führt. Darüber hinaus wurde eine kontinuierliche Vermischung der Cu_2Se und der CuInSe_2 -Schicht mit variierendem Vermischungsgrad modelliert.

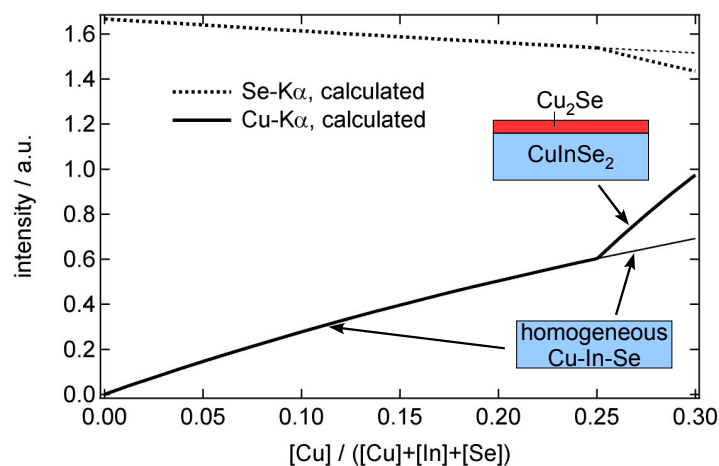


Abbildung 11: Simulierte Fluoreszenzlinien für eine homogene Verteilung von Cu in einer Cu-In-Se-Schicht in Abhängigkeit vom Kupfergehalt sowie für eine Segregation von Cu_2Se an der Probenoberfläche für einen Kupfergehalt oberhalb der CuInSe_2 -Stöchiometrie.

Der Vergleich der Verläufe der simulierten und der gemessenen Fluoreszenzintensitäten in Abbildung 12 zeigt, dass bis 25at.% Cu das erste Modell (homogene Cu-In-Se-Verteilung) und oberhalb 25at.% Cu ein Modell mit Cu_2Se -Abscheidung an der Oberfläche den gemessenen Verlauf der Fluoreszenzsignale erklären kann. Hier zeigten sich jedoch deutliche Unterschiede zwischen Kupfer-



Indium-Selenid- und Kupfer-Gallium-Selenid-Schichten: Während Kupfer in die Kupfer-Indium-Selenid-Schicht sehr gut eindringen kann, bleibt es bei der ansonsten recht ähnlichen Verbindung Kupfer-Gallium-Selenid an der Oberfläche. Dies könnte ein Grund sein, warum mit reinem Kupfer-Gallium-Selenid bisher keine hohen Solarzellenwirkungsgrade erzielt werden konnten.

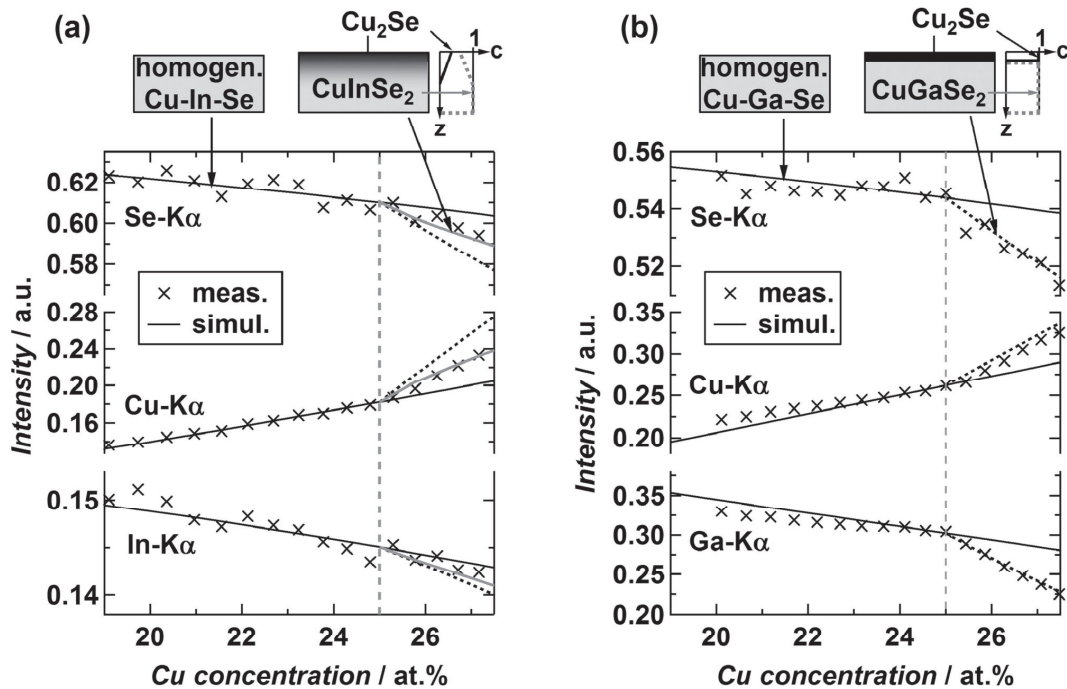


Abbildung 12: Gemessene und gerechnete Fluoreszenz-Signale in Abhängigkeit vom integralen Kupfergehalt während der 2. Stufe des (a) CuInSe_2 und (b) CuGaSe_2 3-Stufen-Prozesses. Für die Rechnung wurde unterhalb 25% Kupfer eine homogene Cu-In-Se-Schicht und oberhalb von 25% Kupfer ein $\text{CuInSe}_2/\text{Cu}_2\text{Se}$ Schichtstapel angenommen

Die Ergebnisse dieser Studie wurden veröffentlicht in:

H. Rodriguez-Alvarez, A. Weber, J. Lauche, C. A. Kaufmann, T. Rissom, D. Greiner, M. Klaus, T. Unold, C. Genzel, H.-W. Schock and R. Mainz. *Formation of CuInSe_2 and CuGaSe_2 thin-films deposited by three-stage thermal co-evaporation: a real-time X-ray diffraction and fluorescence study.* *Advanced Energy Materials* (2013), doi: [10.1002/aenm.201300339](https://doi.org/10.1002/aenm.201300339).

Grenzen des Wachstums

Cu(In,Ga)S_2

Es wurde eine Serie von Cu(In,Ga)S_2 -Absorbern hergestellt, die als Imitation des Wachstums dienen soll (Meilenstein 6). Dafür wurden In/Cu-Ga Dünnschichten in einem RTP (Rapid Thermal Processing) Verfahren sulfuriert. Hierbei wurde die RTP-Herstellungszeit als Hauptparameter zwischen 260 und 400 Sekunden variiert. 260 Sekunden hatte sich als minimale Zeit für die vollständige Sulfurierung der Metalle in der gegebenen Sulfurierungsgeometrie ergeben und damit die minimale Zeit für die sinnvolle Herstellung von Solarzellen. Aus diesen Schichten wurden Solarzellen hergestellt.



Abbildung 13 zeigt die elektrische Charakterisierung der hergestellten Solarzellen als Funktion der RTP-Herstellungszeit. Die Daten, Mittelwert und Standardabweichung, beziehen sich auf die Messungen von 0.5 cm^2 Solarzellen, die aus den ursprünglichen $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Substraten geritzt wurden.

Durch diese Untersuchungen haben sich 350 Sekunden für eine RTP Sulfurisierung von In/Cu-Ga Dünnschichten als optimale RTP-Herstellungszeit herausgestellt, wobei auch nach 260 Sekunden schon funktionsfähige Solarzellen hergestellt werden konnten. Dabei ist zu beachten, dass sowohl die Leerlaufspannung als auch der Kurzschlussstrom mit zunehmenden RTP-Herstellungszeiten bis zu einer optimalen Zeit ($t = 350 \text{ Sek}$) zunehmen. Der Füllfaktor nimmt dagegen stetig ab.

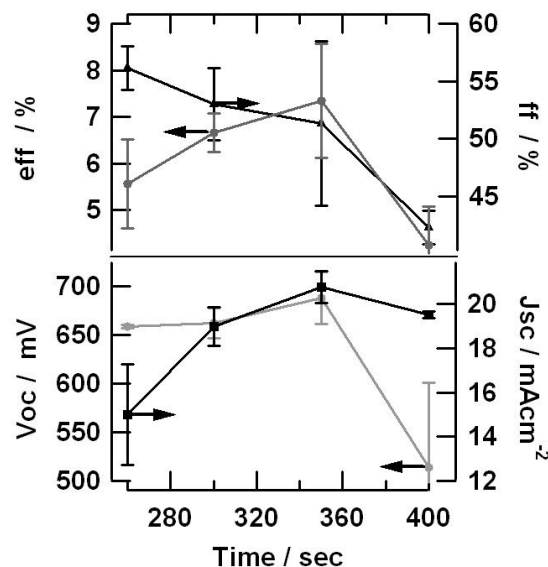


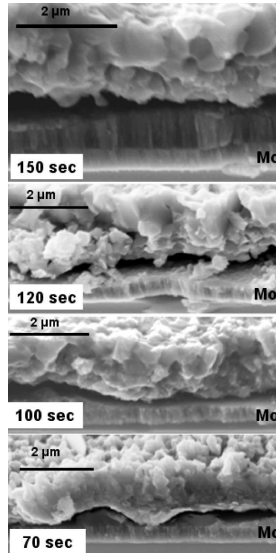
Abbildung 13: Elektrische Charakterisierung der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ Solarzellen für die Experimentreihe: Imitation des Wachstums: in der Mittelwert und Standardabweichung des Wirkungsgrads, Leerlaufspannung, Füllfaktor und Kurzschlussstrom als Funktion der RTP-Herstellungszeit.

$\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ I

Als Ergänzung zur Sulfurierungsreihe wurde eine Selenisierungsreihe durchgeführt mit dem Ziel die kürzeste Herstellungszeit für $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Absorbermaterial zu finden. Dafür wurden Mo/In/Cu-Ga Dünnschichten (mit $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) \sim 0.7$ und $[\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}]) \sim 0.1$ laut Röntgenfluoreszenz-Analysen) in einem RTP (Rapid Thermal Processing) Verfahren selenisiert. Die Selenisierungszeit wurde zwischen 70 und 150 Sekunden in vier Schritten variiert. Die Schichten wurden mittels XRD und REM charakterisiert. Solarzellen wurden von den Absorbern hergestellt und elektrisch charakterisiert.

Absorbercharakterisierung: Abbildung 15 zeigt REM und XRD Aufnahmen der Cu-In-Ga-Se Dünnschichten nach 70, 100, 120 und 150 Sekunden Selenisierung. Im XRD-Spektrum ist zu erkennen, dass nach 70 Sekunden Selenisierung die metallischen Cu-In-Ga Phasen nicht vollständig verbraucht sind. Nach 100 Sekunden sind alle Chalkopyrit- $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Reflexe deutlich zu erkennen. Die Körner sind aber so klein, dass im REM-Bild keine Korngrenzen zu erkennen sind. Nach 120 Sekunden sind größere Körner im oberen Bereich der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Dünnschicht zu erkennen. Nach 150 Sekunden wächst die MoSe_2 Phase vermutlich an der Grenzfläche zwischen Mo und $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Nach 150 Sekunden ist auch eine Verschiebung zu höheren Beugungswinkeln des Haupt-Chalkopyritreflexes zu sehen. Dies deutet auf eine In/Ga Durchmischung in dieser Schicht hin. Bei kürzerer Herstellungszeit wurde eine Trennung zwischen In-reichem und Ga-reichem Chalkopyrit festgestellt.

a)



b)

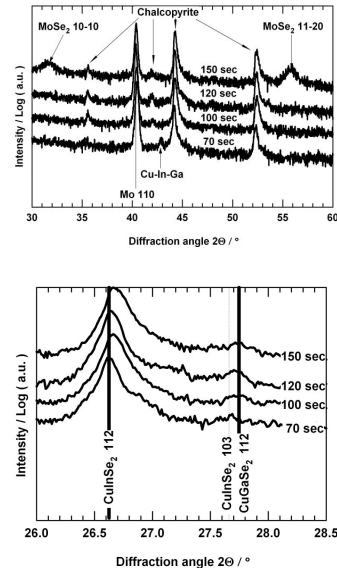


Abbildung 14: a) Rasterelektronenmikroskop- und b) Röntgenbeugungsaufnahmen der selenisierten Cu-In-Ga Dünnschichten.

Solarzellencharakterisierung: Aus diesen Schichten wurden Solarzellen hergestellt. Tabelle 3 zeigt die elektrische Charakterisierung der resultierenden Solarzellen. Es werden sowohl die Parameter der besten Zellen als auch der Mittelwert und die Standardabweichung von sechs Zellen pro Prozess gezeigt. Ab 100 Sekunden können Cu(In,Ga)Se₂ Absorber für Solarzellen hergestellt werden. 120 Sekunden ist jedoch ein Optimum für das gewählte Selenisierungsverfahren.

Tabelle 3: Elektrische Kennwerte der Cu(In,Ga)Se₂-basierten Solarzellen. Die Absorberschichten wurden mittels eines RTP-Selenisierungsverfahrens hergestellt mit vier Selenisierungszeiten: 70, 100, 120 und 150 Sekunden.

Selenisierungszeit / Sek	Wirkungsgrad / %	Leerlaufspannung / mV	Kurzschlussstrom / mAcm ⁻²	Füllfaktor / %
150	7.9 (7.4±0.4)	391(389±3)	31.8 (29.7±1.6)	64 (64±1)
120	8.4 (7.6±0.6)	405 (400±5)	31.4 (30.0±1.2)	66 (63±4)
100	6.9 (5.9±0.7)	392 (394±3)	30.6 (28.1±1.8)	58 (54±4)
70	0	0	0	0

Durch diese Untersuchungen konnte für die Selenisierung von metallischen Vorläuferschichten eine Mindest-Herstellungszeit von 100 Sekunden bestimmt werden.

Cu(In,Ga)Se₂ II

Für die Herstellung von Absorbern bzw. Solarzellen mit unterschiedlichen Reaktionsraten wurde die Heizrampe während der Selenisierung von In/Cu-Ga Dünnschichten variiert. Hierbei wurde die Endtemperatur auf 600°C festgehalten, und Heizrampen von 24, 48, 97, 193 Kmin⁻¹ benutzt. Die [Cu]/([In]+[Ga])- und [Ga]/([In]+[Ga])-Verhältnisse betragen nominell 0.8 und 0.1. Von den hergestellten Absorberschichten wurden Solarzellen hergestellt.



Tabelle 4 zeigt die photovoltaischen Parameter der hergestellten Solarzellen. Die Solarzellenergebnisse zeigen eine deutliche Tendenz zur Verbesserung bei zunehmender Heizrampe. Vor allem nimmt der Parallelwiderstand mit steigender Rate zu. Dies spiegelt sich in einem verbesserten Füllfaktor wieder.

Tabelle 4: Elektrische Kennwerte der Cu(In,Ga)Se₂-basierten Solarzellen. Die Absorberschichten wurden mittels eines Selenisierungsverfahrens mit Variation der Heizrate hergestellt.

Heizrampe/ K min ⁻¹	Eta. / %	Voc / mV	Jsc / mA cm ⁻²	ff / %	Rs /Ohm cm ²	Rp /Ohm cm ²
24	4.5 (4.3±0.1)	312 (308±4)	33.8 (33±0.6)	43 (42±1)	3.5 (3.6±0.1)	136 (116±13)
48	6.6 (6.1±0.3)	360 (354±3)	37.6 (30.0±1.2)	48 (47±2)	3.3 (3.5±0.2)	280 (250±64)
97	8.2 (7.2±0.9)	414 (406±14)	36.4 (34.6±1.8)	54 (51±3)	4 (5.6±0.7)	661 (556±143)
193	Schichten im KCN-Bad abgefallen	-	-	-	-	-



II.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Von den Personalmitteln wurden eine Postdoc-Stelle und eine Techniker-Stelle finanziert. Die Mittel für Material wurden hauptsächlich für den Betrieb der In-situ Prozesskammern verwendet.

II.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Alle Arbeiten wurden an den Zielen des Projektes ausgerichtet und möglichst effizient in Bezug auf Ausgaben und Zeit umgesetzt. Zur Vermeidung von technischen und wissenschaftlichen Fehleinschätzungen wurden alle Vorhaben mit während der Planungsphase mit anderen fachkundigen Kollegen diskutiert.

II.4 Voraussichtlicher Nutzen im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplanes

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“).

Darüber hinaus werden die Erkenntnisse zur Weiterentwicklung des Cu(In,Ga)Se₂-Koverdampfungsprozesses genutzt.

Die In-situ-Kammer, die im Rahmen des Projektes aufgebaut und in Betrieb genommen wurde, steht nun für weitere Untersuchungen und zukünftige Projekte am HZB zur Verfügung.

II.5 Fortschritt bei anderen Stellen

Nach unserer Kenntnis ist die innerhalb des Projektes aufgebaute In-situ PVD-Kammer in Verbindung mit BESSY II weltweit die einzige Anlage, die Beobachtungen von strukturellen Entwicklungen während der Cu(In,Ga)Se₂-Koverdampfung in Echtzeit mittels EDXRD/XRF ermöglicht. Es sind uns keine Ergebnisse bei anderen Stellen bekannt, die die Führungsrolle des HZB auf diesem Gebiet streitig machen.

Als Alternative wurde der Cu(In,Ga)Se₂-Koverdampfungsprozess auch von anderen Gruppen mit Hilfe von Abbruchexperimenten untersucht¹. Ergebnisse aus solchen Untersuchungen haben während der Projektlaufzeit zusätzliche, wichtige Erkenntnisse geliefert, können jedoch die Echtzeitanalyse nicht ersetzen, da Informationen wie Phasenbildung und Entwicklung von Spannungen bei hohen Temperaturen, sowie zeitliche Auflösung von schnellen Reaktionen über diesen Weg nicht zugänglich sind.

1 S. M. Schleussner, T. Törndahl, M. Linnarsson, U. Zimmermann, T. Wätjen and M. Edoff. *Development of gallium gradients in three-stage Cu(In,Ga)Se₂ co-evaporation processes*. Prog. Photovolt: Res. Appl. **20**, 284-293 (2012).



II.6 Veröffentlichungen

II.6.1 Erfolgte Veröffentlichungen

H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, R. Scheer and H. Schock, *Reaction paths during the sulfurization of In/Cu-Ga and Cu-In-Ga thin films for the fabrication of Cu(In,Ga)S₂ at different heating rates*, in Proc. 24rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, 2010, pp. 3BV.2.69, doi: 10.4229/25thEUPVSEC2010-3BV.2.69.

H. Rodriguez-Alvarez, N. Barreau, C. Kaufmann, A. Weber, M. Klaus, T. Painchaud, H.-W. Schock and R. Mainz. *Recrystallization of Cu(In,Ga)Se₂ thin films studied by X-ray diffraction*. Acta Mater. **61**, 4347-4353 (2013), doi: [10.1016/j.actamat.2013.04.006](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.006).

H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, R. Caballero, D. Abou-Ras, M. Klaus, S. Gledhill, A. Weber, C. Kaufmann and H.-W. Schock. *Real-time study of Ga diffusion processes during the formation of Cu(In,Ga)Se₂: The role of Cu and Na content*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **116**, 102 - 109 (2013), doi: [10.1016/j.solmat.2013.04.008](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.04.008).

H. Rodriguez-Alvarez, A. Weber, J. Lauche, C. A. Kaufmann, T. Rissom, D. Greiner, M. Klaus, T. Unold, C. Genzel, H.-W. Schock and R. Mainz. *Formation of CuInSe₂ and CuGaSe₂ thin-films deposited by three-stage thermal co-evaporation: a real-time X-ray diffraction and fluorescence study*. Advanced Energy Materials (2013), doi: [10.1002/aenm.201300339](https://doi.org/10.1002/aenm.201300339).

Pressemitteilung des HZB:

http://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/news_seite?nid=13741&sprache=de&typoid=1

Konferenzbeiträge:

H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, R. Scheer and H.W. Schock. *Reaction paths during the sulfurization of In/Cu-Ga and Cu-In-Ga thin films for the fabrication of Cu(In,Ga)S₂ at different heating rates*. EU-PVSEC, Valencia, 2010

H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, R. Caballero, C. Kaufmann, S. Gledhill, C. Genzel, H.-W. Schock. *In/Ga intermixing in Cu(In,Ga)Se₂ thin films for solar cells: a real-time X-ray diffraction study*. EUROMAT, Montpellier, 2011

R. Mainz, H. Rodriguez-Alvarez, et al. *In situ x-ray analysis of the three-stage Cu(In,Ga)Se₂ co-evaporation process*. EU-PVSEC, Frankfurt, 2012

II.6.2 Geplante Veröffentlichungen

H. Rodriguez-Alvarez, A. Weber, R. Mainz, C.A. Kaufmann, T. Rissom, M. Klaus, Ch. Genzel, H.-W. Schock. *Phase transformations during the incorporation of In into Cu thin films at 770 K*.

R. Mainz, H. Rodriguez-Alvarez, A. Weber, C.A. Kaufmann, M. Klaus, Ch. Genzel, H.-W. Schock, *Strain release during recrystallization of CuInSe₂ and CuGaSe₂ investigated in real time*

R. Mainz, H. Rodriguez-Alvarez, A. Weber, C.A. Kaufmann, M. Klaus, Ch. Genzel, H.-W. Schock, *Evolution of Ga distributions during Coevaporation of Cu(In,Ga)Se₂*

W. Witte, ..., R. Mainz, H. Rodriguez-Alvarez et al. *GALLIUM GRADING IN CU(IN,Ga)SE₂ THIN-FILM SOLAR CELLS*