



Andreas Stadler

Photonik der Solarzellen II

Solarzellen mit schwefelhaltigen
Absorberschichten

EBOOK INSIDE

 Springer Vieweg



Photonik der Solarzellen II

Andreas Stadler

Photonik der Solarzellen II

Solarzellen mit schwefelhaltigen
Absorberschichten

Andreas Stadler
München, Deutschland

ISBN 978-3-658-23025-8 ISBN 978-3-658-23026-5 (eBook)
<https://doi.org/10.1007/978-3-658-23026-5>

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Vieweg

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, ein Teil von Springer Nature 2018

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag, noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Springer Vieweg ist ein Imprint der eingetragenen Gesellschaft Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH und ist ein Teil von Springer Nature.

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Abraham-Lincoln-Str. 46, 65189 Wiesbaden, Germany

Im Andenken an Herbert Dittrich

Vorwort

In diesem Buch werden weitere Messverfahren und Experimente zu speziellen potenziellen Absorber-Material-Konzepten systematisch erarbeitet, welche ergänzend zum Buch *Photonik der Solarzellen*, 2. Aufl., ISBN 978-3-658-18964-8, Springer Verlag, 2017, übersichtlich zusammengestellt und diskutiert werden.

Im Buch *Photonik der Solarzellen* wurden exakte **theoretische Modelle** für die *optische Analyse von Dünnschichten* und die *optoelektrische Analyse von Dünnschicht-Solarzellen* entwickelt. **Experimentell untersucht** wurden vorwiegend *transparente, aluminiumdotierte Zinkoxid TCO-Schichten* und *opake Zinnsulfid-Absorberschichten* sowie *Solarzellen mit diesen aluminiumdotierten Zinkoxid (ZnO:Al) TCO-Schichten (Transparent Conducting Oxide)*, ggf. *Cadmium-Sulfid (CdS) Pufferschichten, Zinnsulfid Absorberschichten und Molybdän Grundkontakten*.

Hier liegen **weitere experimentelle Ergebnisse zu Solarzellen mit schwefelhaltigen Absorberschichten** vor. Untersucht wurden, neben kurzen *Ergänzungen zu ZnO:Al und ITO-Transparent Conductive Oxide (TCO) Schichten*, vorwiegend unterschiedliche *Puffer- und Zwischenschichten* (z. B. *CdS, i-ZnO:Al, Bi₂S₃*) und deren Einfluss auf die Funktion von Solarzellen. Umfangreiche Versuche wurden zu verschiedenen *schwefelhaltigen Absorber-Materialien* durchgeführt. Hier wurden *Konzentrations-Variationen unterschiedlicher Elemente* (z. B. *Sn, Pb, Bi, Sb, Cu, S*) genauso analysiert, wie der Einfluss von *Raum und Zeit*, des *realen Gasgesetzes* und *typischer Sputter-Parameter* auf die physikalischen Werte der untersuchten Dünnschichten.

München, 06.06.2018

Andreas Stadler

Inhaltsverzeichnis

1	Übersicht zu den Experimenten	1
1.1	CI(G)S-Technologie und Sulfosalze	1
1.2	Auswahl der Materialien, Produktionsverfahren und Analysemethoden	2
1.3	Untersuchte Materialsysteme	6
	Literatur	7
2	Transparente, isolierende und leitende Materialien	9
2.1	Glas- und Bor-Silikat-Glas (BSG) Substrate	9
2.2	Transparente, leitende Oxide (TCO)	12
2.2.1	Ergänzendes zu aluminiumdotierten Zinkoxidschichten (ZnO:Al)	12
2.2.2	Indium-Zinn-Oxid (ITO)	21
2.3	Weiterführende Literatur	26
	Literatur	26
3	Opake, absorbierende Sulfide (Absorber)	27
3.1	Bismutsulfid Bi_xS_y	27
3.1.1	Variation des Abstandes r vom Depositionszentrum	28
3.1.2	Variation der Substrat-Temperatur während des Sputterns	31
3.1.3	Annealing in Schwefelatmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen	34
3.2	Antimonsulfid Sb_xS_y	38
3.2.1	PDC-gesputtertes Sb_2S_3	38
3.2.2	RF-gesputtertes Sb_2S_3	41
3.3	Das ternäre System $\text{Sn}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$ – gebildet aus SnS und Bi_2S_3	43
3.3.1	Schichten aus homogenen $\text{Sn}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$ -Targets	43
3.3.2	Schichten, hergestellt mit $\text{Sn}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$ -Gradienten-Targets	51
3.3.3	Solarzellen mit SnS/ Bi_2S_3 -Gradienten-Absorberschichten	68
3.4	Das ternäre System $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$	78
3.4.1	Schichten, gesputtert mit homogenen $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Targets	78
3.4.2	RF-gesputtertes Sb_2S_3 nach PDC-gesputtertem SnS	83

3.5	Das quaternäre System $\text{Cu}_w\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$	86
3.5.1	Homogene $\text{Cu}_w\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Absorberschichten	86
3.5.2	$\text{SnS}/\text{Cu}_w\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Gradienten-Absorberschichten	92
3.5.3	$\text{SnS}/\text{Cu}_w\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Doppel-Gradienten-Absorberschichten	106
3.5.4	Exkurs: Standard-Solarzellen (mit $\text{Cu}_w\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Absorberschichten).	108
3.5.5	Solarzellen mit $\text{SnS}/\text{Cu}_w\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Gradienten-Absorberschichten.	130
3.6	Das quaternäre Materialsystem $\text{Cu}_w\text{Pb}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$	159
3.6.1	Opto-elektronische Messungen an $\text{Cu}_w\text{Pb}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$ -Schichten.	159
3.6.2	Solarzellen mit $\text{Cu}_w\text{Pb}_x\text{Bi}_y\text{S}_z$ -Absorberschichten.	174
3.7	Das quaternäre Materialsystem $\text{Cu}_w\text{Pb}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$	177
3.7.1	Opto-elektronische Messungen an $\text{Cu}_w\text{Pb}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Schichten	177
3.7.2	Solarzellen mit $\text{Cu}_w\text{Pb}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Absorberschichten	193
	Literatur.	200
4	Anhänge	201
4.1	Anhang A: Verbindungen, ausschließlich mit Zink Zn und Sauerstoff O, entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2.	201
4.2	Anhang B: Verbindungen, ausschließlich mit Zink Zn, Sauerstoff O und Aluminium Al entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2.	202
4.3	Anhang C: Verbindungen, ausschließlich mit Zink Zn, Sauerstoff O, Stickstoff N und Aluminium Al entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2.	203
4.4	Anhang D: Verbindungen, ausschließlich mit Indium In, Zinn Sn und Sauerstoff O entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2	203
4.5	Anhang E: Verbindungen, ausschließlich mit Zinn Sn und Schwefel S, entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2	204
4.6	Anhang F: Verbindungen, ausschließlich mit Zinn Sn, Schwefel S und Kupfer Cu, entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2.	205
4.7	Anhang G: Verbindungen, ausschließlich mit Bismut Bi und Schwefel S, entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2.	205
4.8	Anhang H: Verbindungen, ausschließlich mit Zinn Sn, Bismut Bi und Schwefel S, entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2.	206
4.9	Anhang I: Verbindungen, ausschließlich mit Zinn Sn, Bismut Bi, Schwefel S und Kupfer Cu, entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2.	206

4.10	Anhang J: Verbindungen, ausschließlich mit Blei Pb, Bismut Bi, Schwefel S und Kupfer Cu, entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2.	206
4.11	Anhang K: Verbindungen, ausschließlich mit Antimon Sb und Schwefel S, entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2	207
4.12	Anhang L: Verbindungen, ausschließlich mit Zinn Sn, Antimon Sb und Schwefel S, entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2	208
4.13	Anhang M: Verbindungen, ausschließlich mit Zinn Sn, Antimon Sb, Schwefel S und Kupfer Cu, entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2.	208
4.14	Anhang N: Verbindungen, ausschließlich mit Blei Pb, Antimon Sb, Schwefel S und Kupfer Cu, entsprechend der Inorganic Crystal Structure Database ICSD 2010/2.	209



Übersicht zu den Experimenten

1

1.1 CI(G)S-Technologie und Sulfosalze

CI(G)S-Technologie: Bekannt ist bereits die sogenannte CI(G)S-Technologie, die primär auf chemischen Verbindungen von Kupfer, Indium (Gallium) und wahlweise Schwefel oder Selen sowie einigen weiteren Elementen basiert. Die prominentesten Vertreter sind Kupfer-Indium-Disulfid CuInS_2 , Kupfer-Indium-Diselenid CuInSe_2 , Kupfer-Gallium-Disulfid CuGaS_2 und Kupfer-Gallium-Diselenid CuGaSe_2 . Der Bandabstand für Kupfer-Gallium-Diselenid beträgt beispielsweise $E_g = 1,02$ eV. Das teilweise Ersetzen von Indium durch Gallium und von Selen durch Schwefel erlaubt es, den Bandabstand an die fotovoltaische Anwendung anzupassen (*Bandgap-Engineering*). Damit ergibt sich eine große Vielfalt an möglichen Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid Cu(In,Ga)Se_2 oder noch allgemeiner Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid-Disulfid $\text{Cu(In,Ga)(Se}_2\text{,S}_2\text{)}$ Strukturen. Diese Verbindungen stellen I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter dar (Gruppennummern des Periodensystems). Diese werden wegen ihres Kristallaufbaus den Chalkopyriten zugeordnet. Aufgrund des hohen Absorptionsvermögens von Licht, welches auch durch die tief-schwarze Farbe dieser Materialien belegt wird, weisen die CI(G)S-Solarzellen einen sehr hohen Wirkungsgrad und eine hohe Quanteneffizienz auf.

Solarzellen: CI(G)S-Solarzellen sind nur etwa $3 \mu\text{m}$ dick, während Solarzellen auf Siliziumbasis mindestens c.a. $150 \mu\text{m}$ dick sein müssen. Es wird damit deutlich weniger Halbleitermaterial benötigt, auch werden Dünnschichtsolarzellen aus polykristallinem Material hergestellt, was den notwendigen Energieaufwand gegenüber der Herstellung von hochreinem, kristallinem Silizium deutlich reduziert. Des Weiteren können ganze Module direkt in einer Produktionslinie hergestellt werden – ohne den Umweg über einzelne Solarzellen, die anschließend verschaltet werden müssen. Die Produktionstechnik erlaubt auch die Herstellung von semitransparenten Modulen. Der Wirkungsgrad von CI(G)S-Solarzellen liegt im Moment bei 10–12 %. Bei kleinen Laborzellen werden

Wirkungsgrade von etwas über 20 % erreicht. Dies beruht auch darauf, dass Chalkopyrite ein vergleichsweise breites Spektrum des Lichts nutzen können.

Sulfosalze: Als Sulfosalze bezeichnet man in der Chemie Salze Schwefel-, Selen- oder Tellurhaltiger Säuren (Sulfosäuren) wie beispielsweise $H_2(SnS_3)$, $H_3(BiS_3)$ und $H_3(SbS_3)$. Diesbezüglich ergeben sich die Zusammensetzungen ternärer Sulfosalze über die Formel

$$A_m(B_nX_p), \quad (1.1)$$

worin

- A für die Metallkationen Pb^{2+} , Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Tl^+ , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Au^+ steht,
- B für die Kationen As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Te^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} , As^{5+} , Sb^{5+} , V^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} , In und
- X für Chalkogenanionen S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , die teilweise ersetzt sein können durch Cl^- oder O^{2-} .

Sulfosalze bestehen jedoch i. a. aus weit mehr als drei chemischen Elementen, die dann zu *quaternären, quinternären usw. Systemen* führen. Die Strukturformeln sind meist so komplex, dass die Anzahl der jeweiligen Atome nicht immer im ganzzahligen Verhältnis zueinander angegeben wird. Häufig werden Sulfosalzminerale aus komplexen Strukturen mit gleichen Strukturformeln (*Raumgruppen*) derart zusammengesetzt, dass sie sog. Überstrukturen bilden, in welchen gitterübergreifend unterschiedliche periodische Anordnungen dieser gleichen, vergleichsweise großen Strukturbausteine dem Kristall seinen Charakter verleihen. Auch deshalb wird ihre bislang unvollständige Klassifizierung mitunter widersprüchlich diskutiert. Die wohl umfassendste und allgemeingültigste Klassifizierung der Sulfosalze ist in [1] zu finden.

Solarzellen: Sulfosalz Dünnschicht-Solarzellen konnten an der Universität Salzburg bereits mit Erfolg hergestellt werden; jedoch ist an einer Verbesserung der Wirkungsgrade und Quanteneffizienten noch zu arbeiten.

1.2 Auswahl der Materialien, Produktionsverfahren und Analysemethoden

Auswahl der Materialien (*Prof. Dr. Herbert Dittrich*): Für die Produktion von Solarzellen sind folgende wesentliche Aspekte zu beachten:

- Kosten für Rohstoffe in ausreichender Menge und Qualität,
- zielgerichtete Verwendbarkeit dieser Rohstoffe in herkömmlichen Produktionsanlagen und -verfahren und
- Umweltverträglichkeit der Produktions- und Recyclingprozesse.

Typische CI(G)S-Materialien, wie Indium In und Gallium Ga, sind vergleichsweise teuer. Auch für Metallkationen, wie Silber Ag, und Anionen, wie Selen Se oder Tellur Te, sind

die Kosten deutlich höher als für Zink Zn, Zinn Sn, Antimon Sb, Bismut Bi und Schwefel S. Der Aspekt der Umweltverträglichkeit schränkt zudem die Verwendung von Blei Pb, Quecksilber Hg, Cadmium Cd und Arsen As ein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Absorberschichten bevorzugt ungiftige, preisgünstige Materialien verwendet. Für die TCO-Schichten wurden aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) und Indium-Zinn-Oxid (ITO) verwendet. Für die Pufferschichten musste auf Cadmiumsulfid (CdS) zurückgegriffen werden, das gebunden giftiges Cd enthält. Für die Metallgrundkontakte wurde Molybdän (Mo) gesputtert.

Auswahl des Produktionsverfahrens (*Prof. Dr. Herbert Dittrich*): Sulfide kommen vielfältig in der Natur vor. Vielfältig ist auch die kontrollierte Synthese von schwefelhaltigen Dünnschichten. Zur Herstellung kann das Erhitzen von pulverförmigem, stöchiometrisch vermishtem Ausgangsmaterialien [2], die Sol-Gel Technik, die Beschichtung durch Aufsprühen bzw. Zerstäuben [3], die (elektro)chemische Badabscheidung CBD (Chemical Bath Deposition) [4, 5] oder die Sonochemische Synthese [6] verwendet werden. Bei diesen Verfahren sollte eine thermische Nachbehandlung erfolgen.

Darüber hinaus können auch physikalische Gasphasenabscheidung PVD (Physical Vapour Deposition) [7–11], gepulstes DC (Direct Current) bzw. RF (Radio Frequency) Sputtern, thermisches (PE)CVD ((Plasma Enhanced) Chemical Vapour Deposition) [12–14], Elektronenstrahlverdampfung oder (gepulste) Laserablation [15, 16] verwendet werden. Auch diese Verfahren können ggf. mit thermischen Behandlungen (z. B. Tempern, Annealing) kombiniert werden.

Alle *im Rahmen dieses Buches* untersuchten Dünnschichten wurden mit einem computergesteuerten *Leybold Optics CLUSTEX 100 M Sputter-Cluster-Tool* (*Uwe Brendel, Dr. Hermann-Josef Schimper, Johannes Stöllinger*) erzeugt. Dieses besteht aus zwei miteinander über ein Transportsystem verbundene Vakuumkammern. Zur Evakuierung der Kammern werden eine Drehschieberpumpe (Vorpumpe) und eine Turbomolekularpumpe (Hauptpumpe) verwendet. Die Kathodenstrahlzerstäubung (Sputtern) erfolgt in beiden Kammern entweder mit (gepulstem) Gleichstrom ((Pulsed) Direct Current, (P)DC) oder mit Hochfrequenz (Radio Frequency, RF = 13,56 MHz). Hierbei werden in der ersten Kammer die sauerstoffhaltigen TCO-Schichten (z. B. aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO:Al), runde 6 inch Targets mit 98 wt% ZnO, 2 wt% Al₂O₃ und einer Reinheit von 99,95 %) und die Metall-Grundkontakte (z. B. Molybdän, Mo, runde 6 inch Mo-Standardtargets) gesputtert. In der zweiten Kammer werden die schwefelhaltigen Absorberschichten (z. B. Zinnsulfid (SnS), runde 2 inch SnS-Targets mit einer Reinheit von 99,99 %) aufgebracht. Grundsätzlich wird durch das Herstellungsverfahren Sputtern (Kathodenstrahlzerstäubung) die Materialauswahl nicht eingeschränkt.

Die *Herstellung aller vermessenen Solarzellen* erfolgte durch sequenzielles Sputtern der Schichtenfolge Grundkontakt (Mo)/Absorber (z. B. Cu_wSn_xSb_yS_z)/ggf. Puffer- (CdS) und Zwischenschichten/TCO (ZnO:Al bzw. ITO, TCO = Transparent Conducting Oxide, ZnO:Al = aluminiumdotiertes Zinkoxid, ITO = Indium Zinn Oxid). Diese Sequenz von Sputterprozessen erfolgte in situ. Lediglich zur nasschemischen Aufbringung der Pufferschicht war das Vakuum zu brechen.

Um nun diese **Schichtenfolge in vereinzelte Solarzellen zu strukturieren** (Dr. Andreas Stadler), wurden – mangels photolithographischer Strukturierungsverfahren – $5 \times 5 \text{ mm}^2$ große Quadrate mit einem Edelstahlskalpell derart geritzt, dass TCO-, Puffer- und Absorberschicht durchtrennt wurden, während die mechanisch sehr robuste Molybdän-Schicht über das ganze Substrat hinweg elektrisch durchgängig erhalten blieb. Abschließend wurde mit sauberer, ölfreier Druckluft gereinigt. Hierbei handelt es sich um ein vergleichsweise grobes mechanisches Vorgehen im Rahmen nanophysikalischer Produktionsverfahren für Solarzellen.

Verglichen wurden Dunkel- und Hell-Messungen, wobei die Hell-Messungen sowohl mit Sonnenlicht als auch mit künstlicher Beleuchtung durchgeführt wurden.

Analysemethoden: Grundsätzlich können für das Gewinnen von Einsichten in den atomaren und elektronischen Aufbau der Sulfide alle aus der Festkörper-, Ober- und Grenzflächenphysik bekannten, nach Möglichkeit zerstörungsfreien, Analysemethoden verwendet werden. Hierzu gehören beispielsweise die Gruppe der Spektroskopieverfahren XPS, AES, UPS, SIMS, LEED, E(E)LS, ISS, IPE, EXAFS, APS, ESD, PSD, TDS, RBS, usw.

Auch die *im Rahmen dieses Buches* verwendete **UV/Vis/NIR-Spektroskopie** (Dr. Andreas Stadler) gehört zu dieser Gruppe von Messverfahren. Verwendet wird ein computergesteuertes (UV-WinLab) Perkin Elmer Lambda 750 mit einer Spektralon beschichteten $60 \text{ mm}/8^\circ$ (Durchmesser/Neigungswinkel) Integrationskugel (Ulbricht-Kugel). Hierbei werden Photonen aus dem ultra-violetten, dem sichtbaren (visible) und dem nahen infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums verwendet, um wellenlängen- oder energieabhängige Transmissions- $T(\lambda, E)$ und Reflexionsraten $R(\lambda, E)$ von Dünnschichten unterschiedlicher Materialien zu bestimmen. So erfolgt die Datennahme bei Raumtemperatur von $\lambda = 2500 \text{ nm}$ bis $\lambda = 200 \text{ nm}$ in $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$ -Schritten auf einer Fläche von etwa $0,35 \text{ cm}^2$.

Röntgen-Diffraktometrie (XRD) (Gerold Tippelt, Johannes Stöllinger) Ergebnisse wurden mit einem Siemens D500 Pulverdiffraktometer erarbeitet. Es verwendet graphitmonochromatisierte $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ Strahlung, die übliche Bragg-Brentano Geometrie und ein Szintillationszählrohr als Detektor. Das Theta-Theta Goniometer erlaubt vollautomatische Messungen der Intensität als Funktion des Streuwinkels. Messdurchläufe (40 kV, 45 mA, 5 s) wurden in Schrittweiten von $0,02^\circ$ über einen 2θ Bereich von 5° bis 75° durchgeführt. Die Datenauswertung erlaubt eine Bestimmung der Struktur und der Gitterkonstanten.

Die Röntgen-Diffraktometrie Messungen wiesen nicht immer exakt eine Kristallstruktur je gemessener Schicht auf. Deshalb sind im Anhang alle bislang nachgewiesenen Strukturen der untersuchten Materialien entsprechend der *Inorganic Crystal Structure Databank 10/2* aufgelistet.

Die **Mikrosonde (wellenlängen- (WDX) oder energiedispersive Analyse (EDX) von Röntgenstrahlen)** (Dr. Dan Topa) erlaubt eine quantitative chemische Analyse von Festkörperproben. Die computergesteuerte JEOL JXA-8600 Elektronen-Mikrosonde wird mit etwa 25 kV und 30 nA betrieben. Gemessen wird über eine Dauer von 20 s für Peaks und über 7 s für Hintergründe (Defokus $\approx 20 \mu\text{m}$). Verwendet werden folgende Röntgenlinien: Stibnit ($L_\alpha(\text{Sb})$, $K_\alpha(\text{S})$), Bi_2S_3 ($L_\alpha(\text{Bi})$) und reines Metall ($L_\alpha(\text{Sn})$). Die Rohdaten werden bereits im Computer mit einer ZAF-4 Prozedur korrigiert.

Mikrosonden-Messungen wurden für Glassubstrate, aluminiumdotiertes Zinkoxid und eine Bi_2S_3 -Probe durchgeführt. Die zur Verfügung stehenden Messstandards mit den verwendeten Linien sind in Tab. 1.1 zu sehen. Auch hier kann auf die *Inorganic Crystal Structure Databank 10/2* zurückgegriffen werden, um die chemische Zusammensetzung einer untersuchten Schicht nachzuschlagen.

Leitfähigkeitsmessungen (Dr. Andreas Stadler) wurden mit einem Pro4 Vier-Spitzen-Messplatz von Lucas Labs (Signatone Corporation) durchgeführt. Dieser beinhaltet einen Probenhalter mit 100 mm Durchmesser und einen Messkopfkopfhalter. Gesteuert wird der Messplatz von einem Keithley 2400 SourceMeter und einem Dell Vostro 1520 Computer mit Pro4 Software. Die Wolframcarbid Messspitzen weisen einen Radius von 10 mil und einen Abstand von 40 mil auf. Der Messkopf wird bei Raumtemperatur mit einem Federdruck von 45 g aufgesetzt.

Dünnschicht-Solarzellen sind opto-elektronische Halbleiterdioden (Heterostrukturen), deren primäre Funktion die Wandlung optischer in elektrische Energie ist. Opto-elektrische Messungen werden mit einem beleuchteten **Strom-Spannungs-Messplatz** (Dr. Andreas Stadler) durchgeführt. Als Messgerät dient ein computergesteuertes (LabTracer 2.0) Keithley 2601 System Source Meter, das über Triaxialleitungen, zur Abschirmung elektrischer und magnetischer Störfelder, mit den goldbeschichteten Federmessspitzen verbunden ist. Die derart gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien ($j(U)$ -Kennlinien) wurden sowohl unter Ausschluss von Licht (Abdeckung mit einem lichtdichten Tuch) als auch beleuchtet durchgeführt. Als Lichtquellen dienten entweder die Sonne zur Mittagszeit oder eine künstliche Lichtquelle, bestehend aus fünf separat schaltbaren, dimmbaren und in ihrer Position variierbaren *Halogen Spot-Lampen* (Philips Twistline Alu 50 W, 230 V, 40 D, L6). Zur Messung der Beleuchtungsstärke beider Lichtquellen diente das PRC Krochmann RadioLux 111 Lux-Meter. Die Abhängigkeit der Lichtintensität von der Wellenlänge, d. h. das Beleuchtungsspektrum im Wellenlängenbereich von 200 nm bis etwa 1100 nm, wurde computergesteuert (SpectraSuite) mit dem Spektrometer Ocean Optics 4000 abgeschätzt. Da elektrische Prozesse insbesondere in halbleitenden Materialien stark temperaturabhängig sind, wurden die zu untersuchenden Schichten und Solarzellen auf einem temperierbaren Probenhalter vermessen. Mit Hilfe von Peltier-Elementen, dem Temperaturregelgerät Peltron 400/15 RS und einer Wasserkühlung konnte der Probenhalter auf Temperaturen zwischen $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und $+40\text{ }^\circ\text{C}$ stabilisiert werden.

Tab. 1.1 Weitere Messstandards für die verwendete Mikrosonde JEOL JXA-8600

Material	Standard	Linie
Si	Quartz (SiO_2)	K_α
Al	Al_2O_3	K_α
Mg	MgO	K_α
Na	NaCl	K_α
Ca	Wollostin (CaSiO_4)	K_α
Fe	FeO	K_α
Mn	MnO	K_α
Zn	ZnSiO_4	K_α
Ba	Ba-Glas	K_α

1.3 Untersuchte Materialsysteme

Als Trägersubstanzen für die standardgemäß mittels *UV/Vis/NIR-Spektroskopie* und der *Vier-Spitzen-Messmethode* untersuchten **Schichten**, sowie der mittels *Strom-Spannungsmessungen* untersuchten Dünnschicht-Solarzellen wurden meist *Bor-Silikat-Glas Substrate* von der Firma Schott mit der Typenbezeichnung AF45 (AF37), aber auch optisch nahezu vergleichbare *Dia-Gläser*, verwendet. Diese **Trägersubstanzen** wurden eingangs *spektroskopisch (UV/Vis/NIR)* und bzgl. ihrer *chemischen Zusammensetzung (Mikrosonde)* untersucht.

Transparente, leitende Oxide (TCO = Transparent Conducting Oxides) waren in Form von *aluminiumdotiertem Zinkoxid (ZnO:Al)* bereits Gegenstand des ersten Bandes dieses Werkes. Ergänzend dazu werden (mit Ausnahme der Trägersubstanzen) ausschließlich für das ZnO:Al vereinzelt *Röntgendiffraktometrie-* und *Mikrosondenmessungen* nachgeliefert, vgl. auch Anhang A bis Anhang C. Zudem wird das in der Fotovoltaik übliche *Indium-Zinn-Oxid (ITO = Indium-Tin-Oxide)* untersucht, siehe auch Anhang D.

Den Hauptanteil dieses Buches nehmen jedoch mit fast 90 % die **sulfidischen Absorbermaterialien** ein. Die Systematik der verwendeten *binären, ternären* und *quaternären Zinn-, Bismut-, Antimon-, Kupfer- sowie Blei enthaltenden Sulfide* zeigt Tab. 1.2. Für die Herstellung dieser Schichten wurden unterschiedliche Konzepte angewandt, die aus Tab. 1.2 nicht hervorgehen. So wurde beispielsweise zuerst mit PDC eine SnS-Schicht und dann mit RF eine Sb₂S₃-Schicht gesputtert, mit dem Ziel eine inhomogene Sn_xSb_yS_z-Schicht (vertikale Gradientenschicht) zu erhalten. Auch wurden laterale materialspezifische Konzentrationsgradienten erzeugt, indem ein zweigeteiltes Target verwendet wurde.

Tab. 1.2 Mit UV/Vis/NIR Spektroskopie systematisch untersuchte Dünnschichten, vgl. Anhang A bis Anhang N. Die Ergebnisse der ZnO:Al- und Sn_xS_y-Schichten sind im ersten Band dieses Werkes zu finden. Die Ergebnisse aller anderen Schichten folgen in diesem Band. Das quaternäre Materialsystem Cu_wSn_xBi_yS_z wurde nicht eingehend untersucht, da bereits das entsprechende ternäre Materialsystem Sn_xBi_yS_z als Absorbermaterial, in den verwendeten Solarzellen, keine sinnvollen Ergebnisse lieferte

Material	r/ mm	∇c/ mm	d _{TarSub} / mm	t _{Sp} / min	p/ μbar	T/°C	P/W	f/ kHz	t _{Br} / ms	S-Anneal	Anhang
ZnO:Al	×		×	×	×	×	×	×			A, B, C
ITO						×					D
Sn_xS_y	×		×	×	×	×	×	×	×		E, F
Bi_xS_y	×					×				×	G
Sb_xS_y						×					K
Sn_xBi_yS_z	×	×		(×)	(×)	×	(×)		(×)		H
Sn_xSb_yS_z	×	×					×	×			L
(Cu _w Sn _x Bi _y S _z)											I
Cu_wSn_xSb_yS_z	×	×			×	×		×		×	M
Cu_wPb_xBi_yS_z	×	×				×				×	J
Cu_wPb_xSb_yS_z	×	×				×				×	N

Die aus diesen Schichten hergestellten **Dünnschicht-Solarzellen** wurden mit *Strom-Spannungs Messungen* untersucht; Leerlaufspannungen, Kurzschlussstromdichten, Wirkungsgrade und Füllfaktoren bestimmt. Eingehendere Untersuchungen von Solarzellen wurden mit $\text{SnS}/\text{Cu}_w\text{Sb}_y\text{S}_z$ Gradienten-Absorberschichten gemacht. Dies, da hier durchwegs die höchsten Wirkungsgrade zu verzeichnen waren.

Ein *Exkurs* zeigt vorab systematisch die opto-elektrischen Eigenschaften der einzelnen – die Standard-Solarzelle bildenden – Schichten (Molybdän Grundkontakt, $\text{SnS}/\text{Cu}_w\text{Sb}_y\text{S}_z$ Gradienten-Absorberschichten, Cadmiumsulfid Pufferschichten, ZnO:Al TCO-Schichten). Die Probenbeschaffenheit wurde mittels *REM* sowohl im Querschnitt als auch in der Draufsicht veranschaulicht und der Einfluss der Lichtquelle auf die Messergebnisse untersucht.

Die **Absorberschicht** innerhalb dieser Standard-Solarzellen

- wurde bei unterschiedlichen Temperaturen gesputtert,
- Gradienten- und Doppel-Gradientenschichten wurden verwendet,
- die Abkühldauer nach dem Sputtern der Absorberschicht wurde variiert,
- es wurde nach Fertigstellung der Absorberschicht in Argonatmosphäre getempert,
- nach dem Sputtern der Schicht, in situ die folgenden Schichten gesputtert, aber auch das Vakuum gebrochen (Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr).

Pufferschichten wurden aus *Cadmiumsulfid* hergestellt; der Einfluss sowohl deren Dicke (bei gleichbleibend dicker Absorberschicht), als auch der Dicke der Absorberschicht (bei gleichbleibend dicker Pufferschicht), auf die Messergebnisse untersucht. Als **Zwischenschichten** wurden zudem *intrinsisches ZnO:Al* und Bi_2S_3 verwendet. Dies, da damit alle Dotierungen von Puffer- und Zwischenschichten getestet werden konnten. Die intrinsischen ZnO:Al -Schichten wurden mit entsprechendem Sauerstoffgehalt im Prozessgas in etwa gleich dick hergestellt, wie die CdS Puffer- und Bi_2S_3 -Zwischenschichten.

Als **TCO-Schichten** wurden für diese Standard-Solarzellen sowohl *aluminiumdotiertes Zinkoxid*, als auch *Indium-Zinn-Oxid* verwendet.

Literatur

1. Y. Moëlo, E. Makovicki et al., Eur. J. Mineral. 2008, **20**, 7–46.
2. T. Balic-Zunic et al., Acta Crystallographica Section B, Structural Science, ISSN 0108–7681, 2005.
3. S.A. Manolache et al., Thin Solid Films 515 (2007) 5957–5960.
4. P.S. Sonowane et al., Mat. Chem. & Physics 84 (2004) 221–227.
5. Y. Rodriguez-Lazcano, J. Electrochem.Soc. 152 (2005) G635-G638.
6. B. Pejova et al., Chem. Mater. 2008, 20, 2551–2565.
7. H. Dittrich et al., Inst. Phys. Conf. Ser. No. 152 (1998) Section B: Thin Film Growth and Characterization, 293–296.

8. C. Laubis et al., *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 152 (1998) Section B: Thin Film Growth and Characterization*, 289–292.
9. P.H. Soni et al., *Bull. Mater. Sci.* 26 (2003) 683–684.
10. L.I. Soliman et al., *Fizika A* 11 (2002) 139–152.
11. A. Rabhi et al., *Materials Letters* 62 (2008) 3576–3678.
12. J. Gutwirth et al., *MRS Symposium Proceedings, Vol. 918 (2006)* 65–74.
13. J. Gutwirth et al., *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 835–840.
14. M.Y. Versavel et al., *Chem. Commun.* 2006, 3543–3545.
15. T. Wagner et al., *Appl. Phys. A* 79 (2004) 1563–1565.
16. J. Gutwirth et al., *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 497–502.



Transparente, isolierende und leitende Materialien

2

2.1 Glas- und Bor-Silikat-Glas (BSG) Substrate

Generell sollten **transparente, isolierende Glas- und BSG-Substrate** (Bor-Silikat-Glas) sehr geringe Reflexionen (ggf. mit Antireflexionsschicht) und Transmissionen von nahezu 100 % aufweisen – ihre Absorptionen sollten folglich vernachlässigbar klein sein. Die Tatsache, dass es sich hierbei um Isolatoren handelt, beruht einerseits auf dem Mangel an kostengünstigen transparenten, leitenden Substraten. Andererseits können hiermit ggf. auch undefinierte Substratströme vermieden werden.

Theorie

Dünnschicht-Solarzellen können auf diesen Substraten grundsätzlich entweder **Bottom-Up** aufgebaut werden, d. h. die Schichtenfolge lautet: *BSG/Mo/Absorber/ggf. Puffer/TCO* – oder sie werden **Top-Down** aufgebaut, hier lautet die Schichtenfolge: *BSG/TCO/ggf. Puffer/Absorber/Mo* (BSG = Bor-Silikat-Glas, Mo = Molybdän, TCO = Transparent Conducting Oxide).

Für *Laborzwecke* empfiehlt sich der erste Fall, da hier Verluste an einfallendem Licht lediglich durch die TCO (Transparent Conducting Oxide) Schichten verursacht werden, die meist auch schon ein gewisses Antireflexionsverhalten aufweisen. Für die *industrielle Serienfertigung* kann jedoch auch die Top-Down-Variante von Vorteil sein, da eine schützende Glasscheibe für die Solarzellen unerlässlich ist.

Sowohl isolierende als auch leitfähige, optisch transparente Materialien sind also für die Produktion von Solarzellen erforderlich. Als isolierende Substrate wurden zwei unterschiedliche **Dia-Deckgläser**, ein **Objektträger (Mikroskopie)** und zwei **Bor-Silikat-Gläser (BSG, Schott AF37 und AF45)** miteinander verglichen.

Diese Materialien auf Siliziumoxid Basis weisen innerhalb des wellenlängen- oder energieabhängigen Bereichs Transmissionsraten T_S zwischen 89 % (Objekträger) und 94 % (Schott AF45) und Reflexionsraten R_S von 10 % bis 6 % auf. Damit kann die Absorption dieser Substrate wegen der Bilanzgleichung

$$A_S = 1 - (R_S + T_S) \quad (2.1)$$

weitestgehend vernachlässigt werden. Im Vergleich der verwendeten Substrate weist das Bor-Silikat-Glas AF45 von Schott die höchsten Transmissions- und geringsten Reflexionsraten auf, vgl. Abb. 2.1.

Die **Fehlerdiskussion zur UV/Vis/NIR-Spektroskopie** soll hier für alle folgenden Messungen einmalig erfolgen. So zeigt Abb. 2.2 den typischen Messfehler für ein wellenlängenabhängiges Spektrum. Dieser beläuft sich im Wellenlängenbereich von $\lambda = 200$ nm bis etwa $\lambda = 2000$ nm auf $\Delta R = \Delta T < 0,2$ % und verbleibt für Wellenlängen $\lambda > 2000$ nm auch unter $\Delta R = \Delta T = 1$ %. Da i. a. primär der Wellenlängenbereich von $\lambda = 200$ nm bis etwa $\lambda = 2000$ nm von Interesse ist, kann für den weiteren Verlauf dieses Kapitels der Messfehler des Geräts ohne Beschränkung der Allgemeinheit vernachlässigt werden.

Von den bereits gezeigten Substraten, wurden das Bor-Silikat-Glas (Schott AF45) und die beiden Diagläser auch mit der **Mikrosonde** untersucht. Dies mit dem Ziel, deren chemische Zusammensetzung zu bestimmen. Beide Diagläser weisen neben dem Hauptbestandteil SiO_2 nennenswerte Anteile Na_2O , CaO , MgO und Al_2O_3 (in abnehmender Menge)

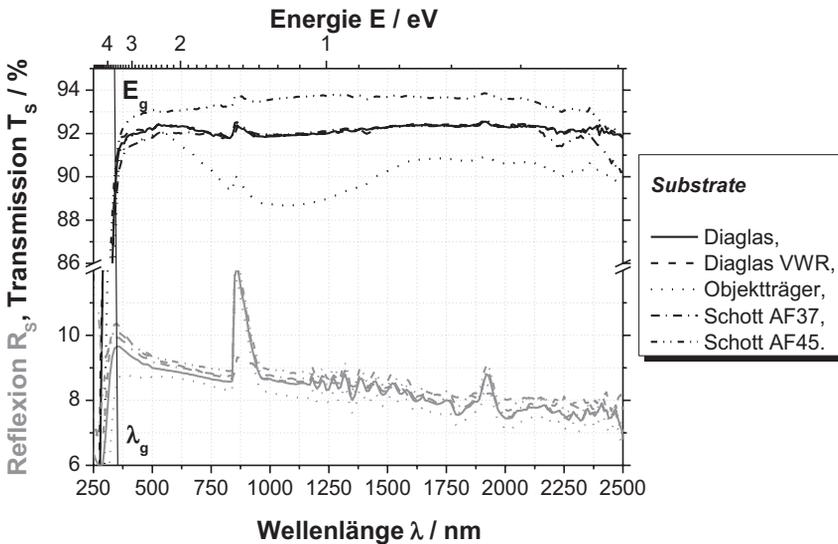


Abb. 2.1 Reflexions- R_S und Transmissionsspektren T_S der verwendeten Glas-Substrate. Der Peak bei 800 nm ... 850 nm beruht auf einem Monochromatorwechsel und ist typisch für das Perkin Elmer Lambda 750

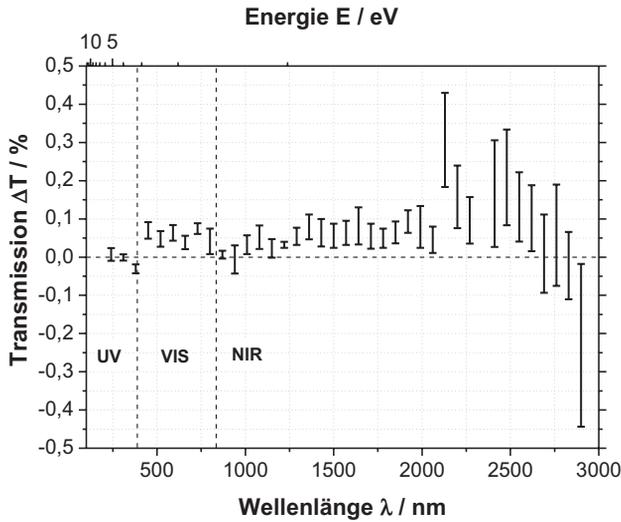


Abb. 2.2 Typischer Messfehler ΔT des UV/Vis/NIR-Spektrometers Lambda 750 von der Firma Perkin-Elmer

Tab. 2.1 Mikrosondenergebnisse für Dia- und Bor-Silikat-Gläser

Referenzen	$c_{\text{Dia}}/\%_{\text{at}}$	$c_{\text{Dia,VWR}}/\%_{\text{at}}$	$c_{\text{BSG,AF4S}}/\%_{\text{at}}$
SiO ₂	75,0325	72,574	51,096
Al ₂ O ₃	1,8225	1,26	11,472
MgO	4,5	4,44	0
Na ₂ O	12,7275	13,91	0,1
CaO	6,45	6,484	0,118
K ₂ O	0,0975	0,958	0,008
FeO	0,095	0,012	0,022
MnO	0,0125	0,006	0,002
ZnO	0,0225	0,022	0,004
BaO	0,0025	0,028	23,828
O	0	0	0
<i>Summe</i>	<i>100,7625</i>	<i>99,694</i>	<i>86,65</i>

auf. Das Bor-Silikat-Glas (BSG) hingegen zeigt hohe Bestandteile BaO und Al₂O₃, sowie einer oder mehrerer oxidischer Verbindungen, welche nicht in Tab. 2.1 verzeichnet sind, in Höhe von insgesamt etwa 13,35 %_{at}. Da es sich um *Bor*-Silikat-Glas handelt, dürfte dies bevorzugt eine Bor-Verbindung sein.

Die Bandlückenenergie von SiO₂ liegt bei etwa $E_{g,\text{SiO}_2} = 8,9$ eV, die aller untersuchten Gläser hingegen bei etwa $E_{g,\text{Glas}} = 3,6$ eV, siehe Abb. 2.1. Dem entsprechend müssen die, dem SiO₂ zugesetzten, Elemente für diese erhebliche *Senkung der Bandlücke* verantwortlich sein.

2.2 Transparente, leitende Oxide (TCO)

2.2.1 Ergänzendes zu aluminiumdotierten Zinkoxidschichten (ZnO:Al)

Gesputterte, aluminiumdotierte Zinkoxidschichten (ZnO:Al) als transparente, leitende Schichten (TCO = Transparent Conducting Oxides) wurden bereits im ersten Band dieses Werkes ausführlich diskutiert. Anhand des Beispiels: *Sauerstoffzusatz zum inerten Argongas beim Sputtern von ZnO:Al-Schichten*, sollen diese jedoch nochmals ausführlicher aufgearbeitet werden.

Theorie

Die bisherigen Analysen von Dünnschichten und Solarzellen basierten auf *UV/Vis/NIR-Messungen*, *Schichtwiderstandsmessungen mit Vier-Spitzen-Messplatz*, und *j(U)-Messungen*, die zu **makroskopischen physikalischen Größen** führen. Um **mikroskopische, struktur-bestimmende Aussagen** über die analysierten Schichten machen zu können müssen weitere Messverfahren herangezogen werden, wie *Mikrosonden-* und *Röntgendiffraktometriemessungen*. Diese sind jedoch grundsätzlich Gegenstand anderer Arbeiten (vgl. Dan Topa, Johannes Stöllinger) und werden deshalb nur beispielhaft in diesem Kapitel verwendet.

UV/Vis/NIR-Messungen: Aluminiumdotierte Zinkoxid (ZnO:Al) Dünnschichten auf Bor-Silikat-Glas (BSG) zeigen über 80 % Transmission im sichtbaren (Vis) und dem angrenzenden ultravioletten (UV) und nahen infraroten (NIR) Bereich des optischen Spektrums, vgl. Abb. 2.3. Da etwa 20 % des einfallenden Lichts reflektiert wird, wird im sichtbaren Bereich nahezu nichts absorbiert.

Hochenergetische UV-Strahlung und thermische NIR-Strahlung hingegen wird sehr wohl absorbiert. *Die Aufnahme thermischer Strahlung kann unterbunden werden, wenn über 1 % reaktiver Sauerstoff dem inerten Argon-Prozessgas zugesetzt werden.* Die bestimmten Bandlückenenergien E_g von ZnO:Al Dünnschichten bleiben unabhängig von der Sauerstoffkonzentration c_{O_2} bei etwa $E_g = 3,15\text{eV}$.

Im sichtbaren Bereich des Spektrums betragen die Brechungsindizes $n_{Sch} \approx 1,9$ und die Lichtgeschwindigkeiten $c_{Sch} \approx 1,6 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$, vgl. Abb. 2.4. Sputterprozesse mit bis zu 4,78 % Sauerstoffzusatz zum inerten Argongas zeigen, insbesondere mit steigenden Wellenlängen, erhöhte Brechungsindizes n_{Sch} (zunehmende optische Dichte des Materials). Dies ist auf den Einfluss einer steigenden Anzahl an Defekten (Korngrenzen) zurückzuführen, die mit einem überstöchiometrischen Angebot an reaktiven Sputteranteilen n (Zustandsgleichung des realen Gases) zwangsläufig entstehen. Belegt wird dies durch die, mit steigendem Sauerstoffgehalt c_{O_2} , sinkende Kristallgröße d_{cryst} , vgl. Tab. 2.4.

Die Absorptionskoeffizienten α_{Sch} (und Imaginärteile der Wellenfunktionen) sind für gewöhnlich in transparenten Spektralbereichen vergleichsweise klein und steigen zum Absorptionsbereich hin an, vgl. Abb. 2.5. Sauerstoffzufuhr zum Prozessgas senkt die Absorptionskoeffizienten.

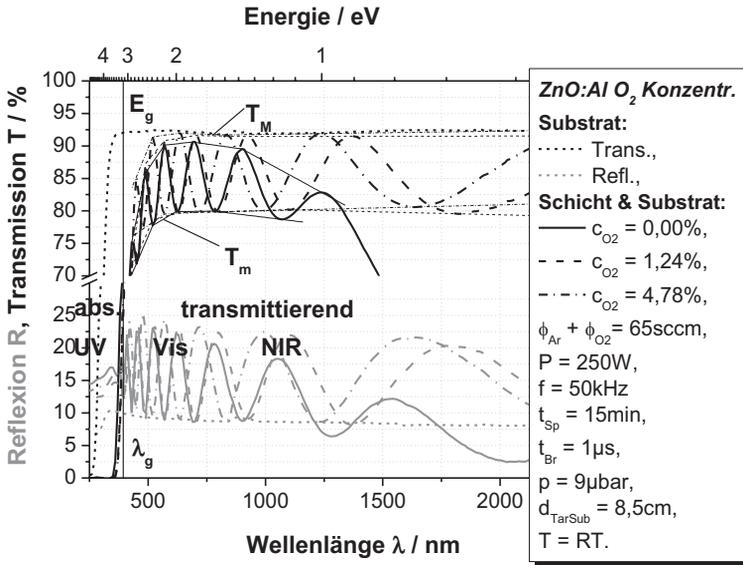


Abb. 2.3 UV/Vis/NIR Spektren aluminiumdotierter Zinkoxid (ZnO:Al) Schichten auf BSG Substraten. Gezeigt sind auch Reflexions- und Transmissions-Spektren unbeschichteter Bor-Silikat-Glas (BSG) Substrate und die Einhüllenden T_m, T_M der Transmissions-Spektren, wie sie für das Keradec/Swanepoel Modell verwendet werden. Der Sauerstoffgehalt des Argon-Prozessgases wurde von 0 % bis zu etwa 5 % erhöht

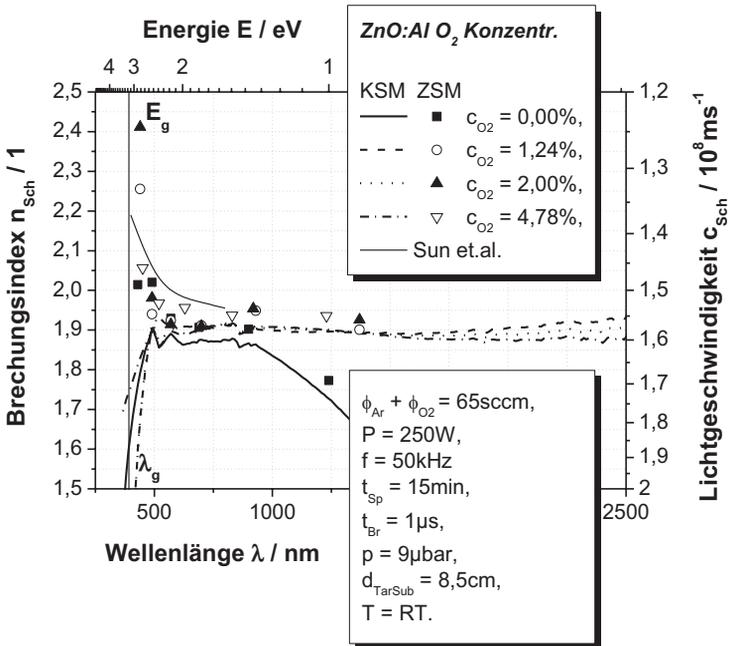


Abb. 2.4 Brechungsindizes n_{Sch}, und Lichtgeschwindigkeiten c_{Sch} für ZnO:Al Schichten, gesputtert mit unterschiedlichen Konzentrationen reaktiven Sauerstoffs im inerten Argon Prozessgas. Ausgewertet wurde mit dem Zwei-Schichten-Modell (ZSM) und dem Keradec/Swanepoel Modell (KSM). Die Brechungsindizes wurden mit Werten von Sun et al. [1] verglichen