

5 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, eine CuInS_2 -Solarzelle, die aus mehreren Halbleiterschichten besteht durch Beschreibungen aktueller wissenschaftlicher Artikel nachzubauen. Zunächst stand die Literaturrecherche mit der Suche nach Prozessen im Vordergrund, die mit der Ausstattung des Lehrstuhls für Mess- und Regeltechnik durchführbar sind. Als Ergebnis wurde eine Chalkopyrit-Solarzelle mit dem Aufbau Glas/Molybdän/ CuInS_2 /CdS/ITO gewählt. Für jede der benötigten Schichten wurden ein oder mehrere mögliche Prozesse ausgearbeitet und die Schichten getrennt voneinander hergestellt und charakterisiert.

Die Anforderungen an den Molybdän-Rückkontakt sind sehr hoch. Er soll sowohl einen niedrigen Widerstand, als auch eine gute Haftung aufweisen. Die Literatur empfiehlt für dieses Ziel eine Molybdän-Doppelschicht. Eine dünne Schicht Molybdän, die bei hohem Druck gesputtert wird, dient dabei als Haftgrund für eine dicke Schicht Niedrigdruck-Molybdän, das einen niedrigen Flächenwiderstand aufweist.

Die ersten Versuche haben jedoch gezeigt, dass es schwierig ist, einwandfreie Molybdän-Schichten herzustellen. Beim Sputtern dicker Schichten kam es zu starken Zug- oder Druckspannungen im Molybdän. Diese führen zu Rissen, schlechter Haftung oder Abplatzen der Metallschicht. In der vorliegenden Arbeit ist es dennoch gelungen stabile Molybdän-Schichten mit 500 nm Dicke herzustellen. Dafür wurde ein Umweg über eine dünne Aluminium-Schicht, die dem Molybdän als Haftgrund diente, gewählt. Die darauf gesputterte Molybdänschicht weist allerdings einen Flächenwiderstand auf, der mit rund $10 \text{ } \Omega/\text{sq}$ einen, um den Faktor 100 höheren Widerstand als in der Literatur angegeben, hat.

Die CuInS_2 -Absorberschicht wurde in einem Zwei-Phasenprozess hergestellt. Auf mit Molybdän beschichtete Substrate wurden Precursor aus Kupfer und Indium mit einem Cu/In-Verhältnis von 1,8 aufgedampft. In einem mit Stickstoff gespülten verschließbaren Glasrohr wurden die Vorläuferschichten bei 300 bis 450 °C mit elementarem Schwefel sulfuriert. Durch den Kupferüberschuss bildete sich eine unerwünschte Cu-S Oberflächenphase, die in der IonSys 1000 mit Argon-Plasma geätzt wurde. Unter der Cu_xS -Schicht bildet sich das thermodynamisch stabilere CuInS_2 .

Es gelang nicht, die Cu-S Oberflächenphase mit dem Plasmaätzverfahren vollständig von der Oberfläche zu entfernen. Es wurden sogar Unterätzungen dieser Schicht festgestellt. Durch Lücken im CuS kann die Absorberschicht und nach langer Ätzdauer sogar die darunterliegende Molybdän-Schicht durch das Argon-Plasma abgetragen werden. Die zurückgebliebenen CuS-Reste an der Oberfläche führen in der fertigen Solarzelle zu Kurzschlüssen, sie müssen deswegen unbedingt entfernt werden.

Bei EDX-Messungen wurde in den geätzten CIS-Schichten Aluminium detektiert. Dieses kann vermutlich, wie auch Natrium, durch den Molybdänkontakt in die Absorberschicht diffundieren und nimmt dort Einfluss auf die Kristallstruktur. Aluminium reagiert wie Kupfer, Indium oder Gallium mit Schwefel.

Durch Einführung eines zweiten Ofenschrittes ohne zusätzliche Schwefelzugabe und eines Ausheizschrittes im Vakuumofen, konnte schließlich die Qualität der Absorberschicht gesteigert und überschüssiger Schwefel von dem Proben entfernt werden. Durch Röntgenbeugung und EDX-Messungen konnte schließlich eine Cu-In-S-Phase nachgewiesen werden.

Cadmiumsulfid-Schichten wurden in einem chemischen Bad aus destilliertem Wasser, Cadmiumacetat, Thioharnstoff und Ammoniak als geschlossene, homogene Schichten mit 120 nm Dicke abgeschieden. Durch Zugabe von Ammoniumacetat, das als Puffer diente und die Bildung von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ verhindert, wurde die Reaktion langsamer, wodurch homogene Schichten mit einer Dicke von weniger als 80 nm erfolgreich abgeschieden werden konnten. Diese Schichten wiesen eine hohe Transmission im sichtbaren Teil des Spektrums auf, waren jedoch nicht vollkommen geschlossen. Die Bestimmung der Bandlücke ergab für die hergestellten Proben Werte von rund 2,3 eV in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten, die Bandlücken zwischen 2,3 und 2,4 eV für CdS-Halbleiterschichten angeben.

Als transparenter, leitender Frontkontakt wurden 300 nm Indiumzinnoxid aus Pellets in einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage auf Glasträger aufgedampft. Die dadurch entstehenden dunkelgrauen, metallisch wirkenden Vorläuferschichten weisen Flächenwiderstände von etwa 700 Ω/sq auf. Durch Oxidation im Ofen konnte transparentes, leitfähiges ITO hergestellt werden. Oxidation bei 450 °C für 3 h lieferte ITO mit einer hohen Transmission von 70 bis 90 % im sichtbaren Teil des Spektrums. Die Bandlücke wurde zu 4,05 eV bestimmt, ein Wert der gut mit Literaturangaben übereinstimmt. Als Flächenwiderstand wurden durchschnittlich rund 20 Ω/sq gemessen. In der Literatur werden Werte von 6 Ω/sq berichtet.

Durch die flexible Gestaltungsmöglichkeit von CuInS_2 -Solarzellen stellen diese eine ideale Möglichkeit dar, um als unterstützende Energiequelle für einen Sensorknoten eingesetzt zu werden. Die eingesetzten Materialien sind sehr preiswert. CuInS_2 -Solarzellen sind deswegen ein vielversprechender Low-Cost Ansatz für die Realisierung von Sensorclustern. Die Herstellung von CuInS_2 -Solarzellen kommt ohne das toxische Selen aus und alle Prozessschritte lassen sich mit der Ausstattung am Lehrstuhl durchführen.

6 Ausblick

In den Versuchen konnten alle für die Dünnschichtsolarzelle benötigten Schichten hergestellt werden. Dabei hat sich gezeigt, dass sich durch eine weitere Optimierung der Prozessparameter noch zusätzliche schichtspezifische Verbesserungen der Eigenschaften erreichen lassen sollten.

Beispielsweise könnte durch bessere Auswahl der Parameter für das Sputtern von Molybdän eine weitere Absenkung des Schichtwiderstandes bewirkt werden. Dadurch könnte es auch möglich sein, auf die Aluminium-Haftschiicht zu verzichten und so direkt eine Doppelschicht aus Hoch- und Niedrigdruckmolybdän herzustellen.

Bei der Absorberschicht könnte man durch eine Verkleinerung des Cu/In-Verhältnisses die Dicke der Cu-S Oberflächenphase reduzieren und diese unerwünschte Schicht durch einen Plasmaätzprozess statt dem äußerst toxischen Kaliumcyanid-Prozess entfernen. Auch die Sulfurierung und Ausheizschritte unter Vakuum bei 400 bis 500 °C sind zur Verbesserung der Absorberschicht vorstellbar.

Beim Cadmiumsulfid konnten bereits dünne, annähernd geschlossene Schichten im chemischen Bad abgeschieden werden. Um den Prozess noch weiter zu verbessern, muss das optimale Verhältnis zwischen Thioharnstoff und Ammoniumacetat gefunden werden. Auch durch Variation der Badtemperatur könnten hier weitere Verbesserungen erzielt werden.

Der Schichtwiderstand und die Transmission von ITO können weiter optimiert werden. Weitere Tests im Oxidationsofen und Aufdampfen von Vorläuferschichten unter Sauerstoffatmosphäre wären hier gangbare Wege.

Schließlich steht noch das Zusammenfügen der fertigen CuInS_2 -Solarzelle aus. Hierfür ist ein gut überlegter Prozess notwendig, der die Endprodukte mit möglichst hoher Ausbeute liefern kann.

Man ist beim Thema Dünnschichtsolarzellen nicht auf die in dieser Arbeit beschriebenen Schichten angewiesen. Für beinahe jede Schicht gibt es Ersatz. Es könnten in zukünftigen Arbeiten andere Chalkopyrit-Absorbermaterialien untersucht werden. Cadmiumsulfid kann durch cadmiumfreie Pufferschichten ersetzt werden. Auch die Suche nach neuen Fensterschichten mit verbesserten Eigenschaften ist noch nicht abgeschlossen.