

## 2. Elektrochemie

*In diesem Kapitel sind die Schritte zur Entwicklung einer elektrochemisch erstellten Kupfer-Indium-Diselenid (CIS) Solarzelle beschrieben. Nach einer kurzen Einführung und der Erläuterung der verwendeten Anordnung der Kontakte wird zunächst die Cu-Abscheidung auf ITO (Indium-Tinn-Oxid) im Detail beschrieben. Es folgt eine knappe Erörterung der In- und Ga-Abscheidungen. Außer ITO wurden auch andere leitfähige Substrate bei der elektrochemischen Abscheidung getestet. Über die erzielten Ergebnisse informiert der darauffolgende Abschnitt. Der Vollständigkeit halber werden schließlich noch die nicht selbst durchgeführte binäre  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - und die ternäre CIS-Abscheidung erläutert, auf deren Grundlage alle charakterisierten Zellen erstellt wurden. Schließlich sei erwähnt, dass die elektrochemischen Abscheidungen von Cu und Ga eigene Entwicklungen sind.*

## 2.1. Aufbau einer elektrochemischen Zelle

Der prinzipielle Aufbau einer elektrochemischen Zelle ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Sie besteht aus einem Gefäß, das den Elektrolyten und drei unterschiedliche Elektroden enthält: Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode.

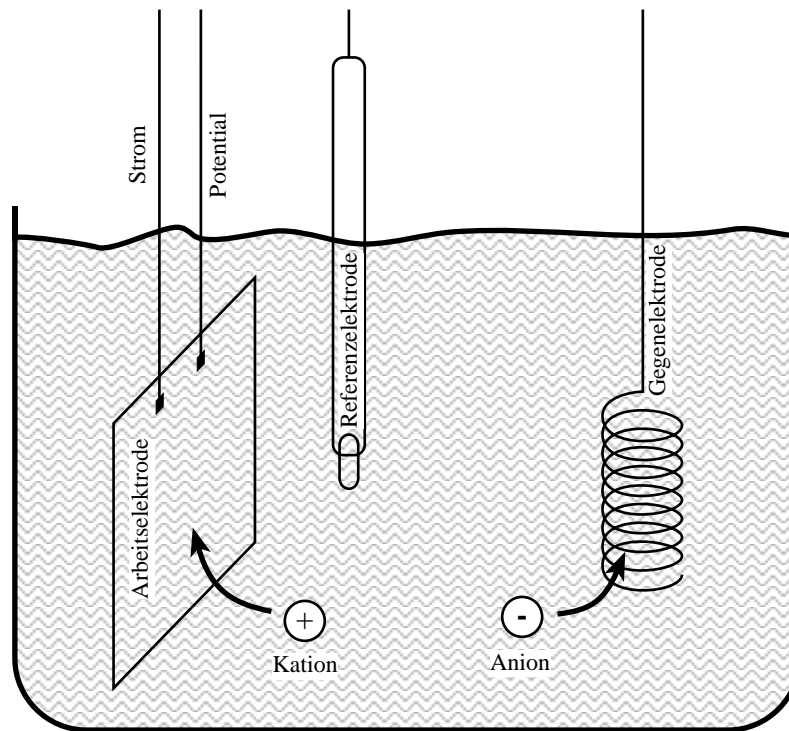


Abbildung 2.1: Prinzipieller Aufbau einer elektrochemischen Zelle

Die Arbeits- ist das Substrat, auf das abgeschieden wird. Sie ist mit je einem Kontakt für die Spannungsmessung und die Stromzuführung versehen, um den Einfluss eines eventuell vorhandenen Kontaktwiderstandes auf die Messung des Potentials auszuschließen.

Die Referenzelektrode ist ein Metall-Elektrolyt-Kontakt und dient als Bezugspunkt für die Spannungsmessung. Sie verbleibt an ihrem Ruhepotential, da durch sie näherungsweise kein Strom fließt. Das Ruhepotential wird im Wesentlichen durch die Metallionen-Konzentration im Elektrolyten kontrolliert. Bei den hier eingesetzten sogenannten Elektroden zweiter Art wird ein schwerlösliches Salz des Metalls verwendet, das aufgrund des Löslichkeitsproduktes die Metallionen-Konzentration in unmittelbarer Nähe der Metall-Elektrode (auf sehr niedrigem Niveau) konstant hält. Die Metallionen-Konzentration ist wegen des Löslichkeitsproduktes abhängig von der Anionen-Konzentration des Salzes im Elektrolyten. Zum Schutz der Referenzelektrode ist diese durch eine Glasfritte vom Elektrolyten der elektrochemischen Abscheidung getrennt, so dass ein Elektrolyt-austausch durch Konvektion ausgeschlossen ist. Der Ladungsausgleich zwischen dem Elektrolyten der Referenzelektrode und dem Elektrolyten der Abscheidung erfolgt durch Diffusion durch die Glasfritte. Bei fast allen Abscheidungen kam eine Ag/AgCl-Referenzelektrode mit ein-molarem NaCl zum Einsatz. Ihr Ruhepotential liegt bei 220 mV gegen eine *Normalwasserstoffelektrode*

(NHE). Für die in Abschnitt 2.7. beschriebene binäre und ternäre Abscheidung von  $\text{In}_2\text{Se}_3$  und CIS wurde eine  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$  Referenzelektrode verwendet. Ihr Ruhepotential liegt bei 650 mV gegen NHE.

Die Gegenelektrode hat die Aufgabe, den Stromkreis für den Abscheidungsstrom zu schließen. Sie besteht in der Regel aus Platin. Zur Ansteuerung der vier Kontakte wurde der *Potentiostat SI 1287* von der Firma *Solartron* verwendet.

Der Elektrolyt enthält außer den Ionen, die abgeschieden werden sollen, ein Leitsalz in hoher Konzentration (ca. 1 mol/L). Es bewirkt die Abschirmung des elektrischen Feldes im Elektrolyten. Die Abscheidung ist dadurch frei von Migrationseffekten. Zur Erzielung einer homogenen Schicht müssen daher nur Diffusions- und Strömungseffekte beachtet werden. Elektrolyte, in denen kontrollierte Strömungen erzeugt werden, sind hier als „bewegte“ Elektrolyte, alle anderen als „ruhende“ bezeichnet. Das ist selbst dann noch der Fall, wenn es aufgrund von Temperatur- oder Dichtegradienten mitunter zu erheblichen Konvektionsströmungen kommt.

Am ISFH wurden nur ruhende Elektrolyte verwendet. Sie haben den großen Vorteil, dass sie einfach auf große Abscheidungsflächen hochskaliert (*upscaling*) werden können, aber auch den Nachteil, dass sich Konvektionswalzen ausbilden. Solange die Arbeitselektrode horizontal eingebaut ist und bei Raumtemperatur betrieben wird, fällt dieser Nachteil nicht ins Gewicht. Wenn die horizontale Arbeitselektrode nach unten zeigt, führt die Verarmung des Elektrolyten zu einer stabilen Schichtung, d. h. es kommt zu keiner Konvektion. Zeigt die horizontale Arbeitselektrode dagegen nach oben, kommt es zwar zur Bildung von Konvektionswalzen, diese sind aber nicht ortsfest. Im zeitlichen Mittel führt ihre Fluktuation zu homogenen Abscheidebedingungen auf der ganzen Schicht.

Eine horizontale Abscheidung ist nicht möglich, wenn es zu Nebenreaktionen kommt, wie z. B. Wasserstoffbildung oder Fällung von unlöslichen Reaktionsprodukten, da diese zur Bedeckung der Arbeitselektrode führen. In diesem Fall muss ein bewegter Elektrolyt verwendet werden. Bei Abscheidung im ruhenden Elektrolyten auf vertikaler Arbeitselektrode ist die Ausbildung einer ortsfesten Konvektionswalze nicht zu umgehen. Ein Dickegradient ist hier nicht zu vermeiden, was auch Abbildung 2.2 zeigt.

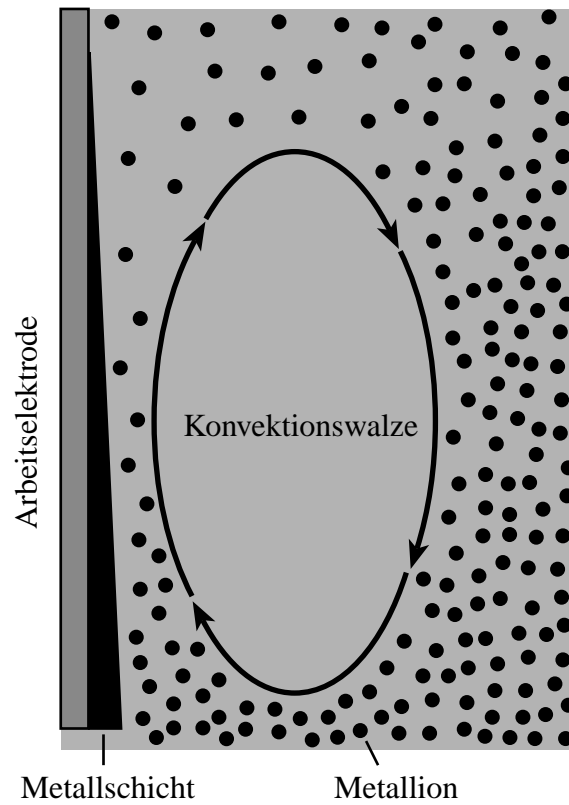


Abbildung 2.2: Entstehung einer ortsfesten Konvektionswalze

Die Dichte des Elektrolyten vor der Arbeitselektrode verringert sich aufgrund der Abscheidung von Metallionen. Zum Ausgleich bildet sich eine Konvektionswalze aus, welche am unteren Rand der Arbeitselektrode Elektrolyten zuführt, der nicht an Metallionen verarmt ist. Dadurch wird dort stärker abgeschieden und ein Gradient in der Schichtdicke bildet sich aus.

## 2.2. Die Kontaktierung: Anordnung und Methodik

Die Homogenität der elektrochemisch abgeschiedenen Schichten ist außer von Konvektionswalzen auch von der Potentialverteilung entlang der Arbeitselektrode abhängig. Wenn die Arbeitselektrode ein perfekter Leiter und das Potential somit überall gleich ist, kommt es zu keinen potentialbedingten Inhomogenitäten. Bei realen Arbeitselektroden kommt es jedoch zu Spannungsabfällen entlang der Elektrodenoberfläche. Liegt der maximale Spannungsabfall innerhalb eines charakteristischen Spannungsfensters, wächst die Schicht hinreichend homogen. Deshalb ist es wichtig, die mit ITO beschichteten Glasscheiben so zu kontaktieren, dass der Spannungsabfall möglichst gering ist. Für mehrere unterschiedliche Kontaktanordnungen wurde mittels der Methode der finiten Elemente die jeweilige Potentialverteilung berechnet. Die Berechnung erfolgt nach dem iterativen *Jacobi*-Verfahren [Press 90], welches im Anhang A dargestellt ist. In Abbildung 2.3 sind Ergebnisse für vier verschiedene Kontaktanordnungen aufgeführt. Das Teilbild A zeigt die Potentialverteilung für einen einzelnen Kontakt in der Mitte der Arbeitselektrode. In den Teilbildern B und C sind vier

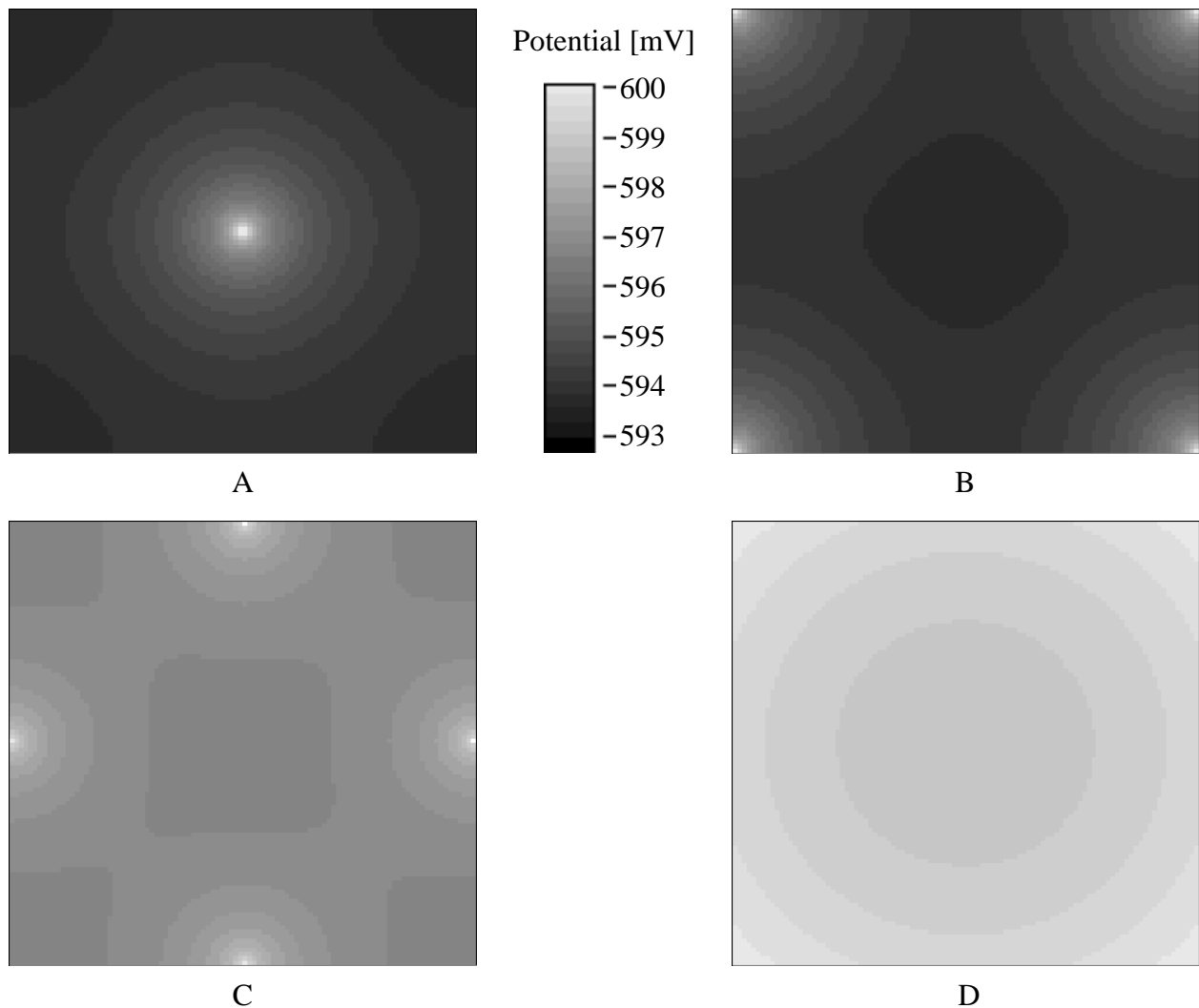


Abbildung 2.3: Potentialverlauf in der ITO-Arbeitselektrode für unterschiedliche Kontaktgeometrien

- A: Ein Kontaktpunkt in der Mitte
- B: Vier Kontaktpunkte in den Ecken
- C: Vier Kontaktpunkte auf den Seitenmitten
- D: Ein Kontakt entlang des gesamten Umfangs

Kontakte untergebracht: einmal in den Ecken (B) und einmal auf den Seitenhalbierenden (C). Im letzten Teilbild (D) ist der gesamte Umfang kontaktiert. Hier ist die laterale Variation des Potentials am geringsten. Sie ist um den Faktor 3 geringer als bei der Konfiguration C, die allerdings fürs *Upscaling* besser geeignet ist, da die durch die Kontakte benötigte Abscheidungsfläche kleiner ist. Die Konfiguration C ist deshalb zur Standardkonfiguration geworden.

Da nun die Kontaktkonfiguration vorgegeben ist und das Spannungsfester jeweils abgeschätzt werden kann, ist es bei bekanntem Schichtwiderstand mit den Ergebnissen der Simulation ebenfalls möglich, den maximal erlaubten Abscheidungsstrom festzulegen. Bei einer elektrochemischen Abscheidung kann der Abscheidungsstrom nur indirekt über die Ionenkonzentration beeinflusst werden. Ein maximaler Abscheidungsstrom ist somit gleichbedeutend mit einer maximalen Ionenkonzentration.

Für die Kontaktierung werden Federstifte der Firma *Ingun* verwendet. Diese müssen komplett vom Elektrolyten abgeschirmt sein, da sie sonst entweder durch die Bildung eines lokalen elektrochemischen Elements das Potential verschieben oder die Kontrolle der zur Abscheidung benötigten Ladung verhindern, da die Abscheidung sonst auch auf den Federstiften stattfinden würde. Außerdem sind die Elektrolyte in der Regel so sauer, dass das unedle Federmaterial sehr schnell korrodiert und dadurch den Elektrolyten verunreinigt.

Zur Abschirmung des Elektrolyten kommen O-Ringe aus Viton zum Einsatz, wie in Abbildung 2.4 gezeigt wird. Diese spezielle Kontaktierungsmethode ist sehr komfortabel in der Handhabung und erlaubt einen schnellen Ein- und Ausbau der Arbeitselektrode.

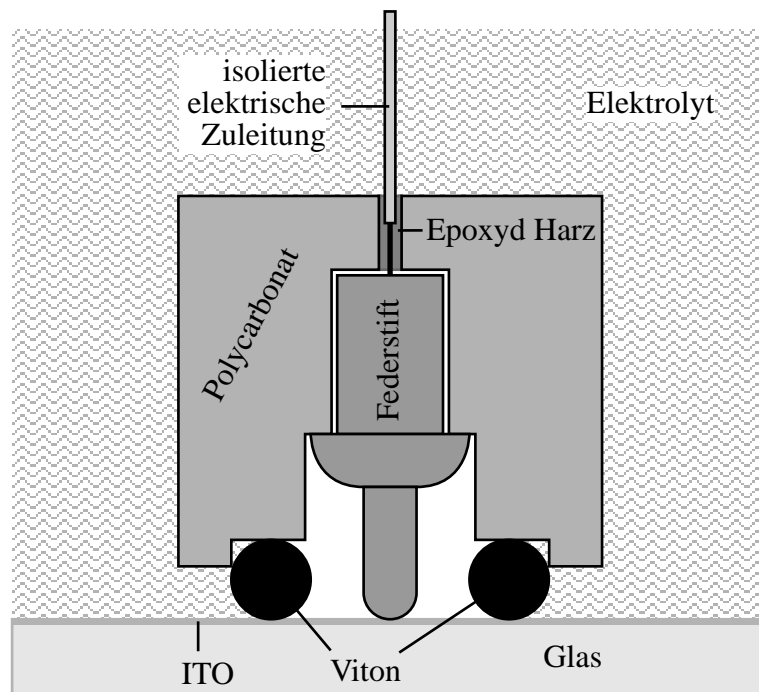


Abbildung 2.4: Kontaktierungs-Federstift mit Viton-O-Ring zur Elektrolytabschirmung

## 2.3. Die Kupfer-Abscheidung

Im Verlauf der Experimente wurde deutlich, dass eine gute Cu-Schicht metallisch glänzt, ihre Oberflächenrauigkeit also klein gegen die Wellenlänge des sichtbaren Lichts ist. Matte Schichten neigen dazu, innerhalb von wenigen Stunden an der Luft zu oxidieren und scheiden deshalb für die weitere Prozessierung aus. Deshalb wurden glänzende Schichten zum Ziel der Cu-Abscheidungen erklärt. Der hierzu nötige zeitliche Potentialverlauf und die Zusammensetzung des Elektrolyten sind im Folgenden aufgeführt. Alle in diesem Abschnitt angegebenen Potentiale beziehen sich auf eine Ag/AgCl-Referenzelektrode mit ein-molarem NaCl.

Für Cu gibt es eine große Anzahl von käuflich erwerbbaaren Galvanikbädern. Allen ist gemein, dass sie Glanzbildner enthalten. Glanzbildner sind in der Regel große organische Moleküle, wie z. B. Dextrose. Ihr Funktionsprinzip ist unbekannt. Bekannt ist jedoch, dass sie zum Teil mit in die abgeschiedene Schicht eingebaut werden. Zur Reduzierung von Effekten, die durch Fremdatome im CIS verursacht werden, wurde beschlossen, auf Glanzbildner zu verzichten. Deshalb musste die Cu-Galvanik neu entwickelt werden.

### Zeitlicher Potentialverlauf

Nach einer Standard-Einschaltprozedur, bei der das ITO für 60 s auf einem Potential von 0 mV gehalten wird, wird eine 30 s lange Spannungsrampe von -200 bis -600 mV durchlaufen. Es folgt

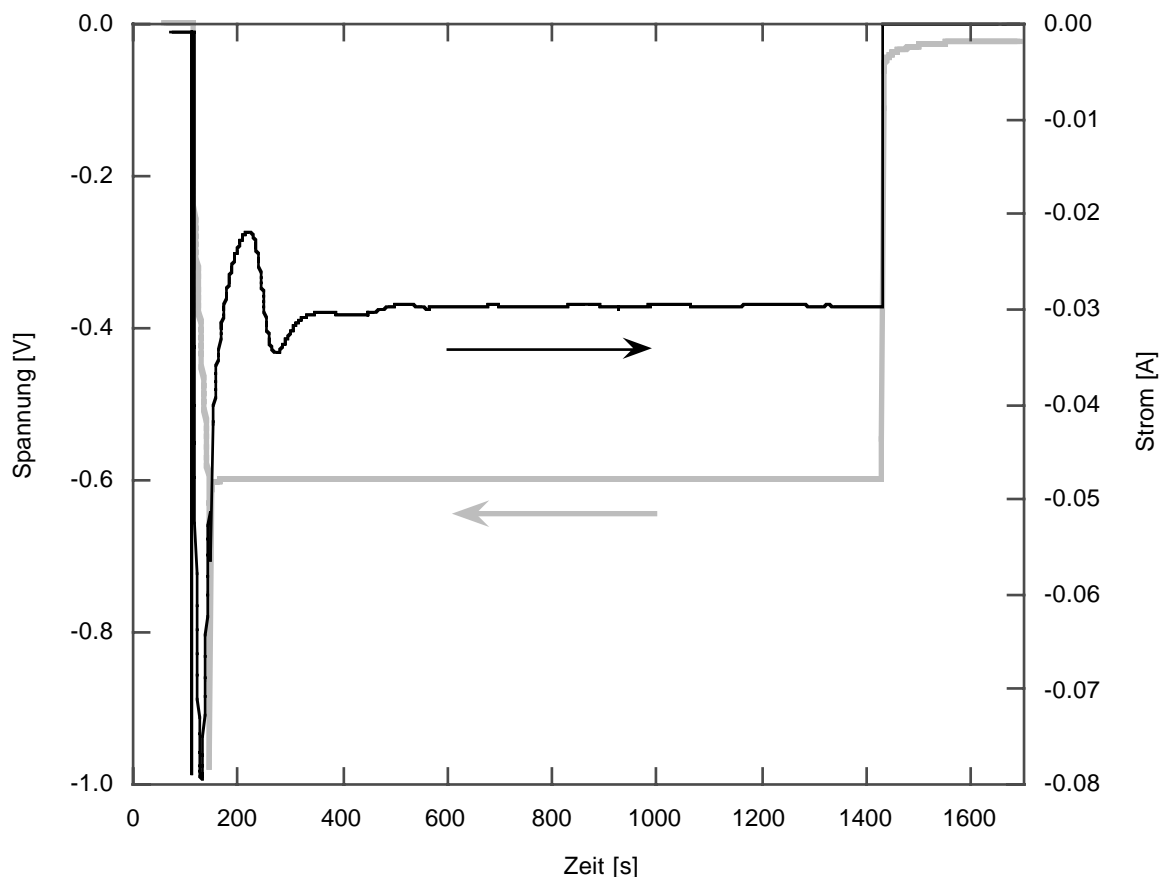


Abbildung 2.5: Zeitlicher Potential- und Stromverlauf bei der Cu-Abscheidung

ein Spannungspuls, der von -600 bis -1000 mV in 3 s und wieder zurück auf -600 mV in 1 s verläuft. Nun wird das Potential bei -600 mV gehalten, bis die Ladungsmenge abgeschieden ist, die der gewünschten Schichtdicke entspricht. Zum Abschluss der Abscheidung wird für 300 s galvanostatisch ein konstanter, kleiner (End-)Strom von -0.1 mA angelegt. Der Potential- und Stromverlauf ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

Der Spannungspuls hat den Zweck, das ITO oberflächlich zu reduzieren. Auf der so veränderten Oberfläche kann Cu wesentlich besser wachsen. Der Puls ist eine notwendige Voraussetzung für glänzende Cu-Schichten. Die dem Puls vorgeschaltete Spannungsrampe hat die Funktion, die Arbeitselektrode in den Diffusionsgrenzstrom zu treiben, so dass der Puls zu keiner weiteren Veränderung des Stromes führt und der Spannungsabfall innerhalb des Spannungsfensters von ca. 100 mV für Cu auf ITO bleibt. Der Diffusionsgrenzstrom stellt sich ein, wenn der Antransport der Cu-Ionen durch die Diffusion begrenzt ist. Wie bereits erwähnt, werden glänzende Schichten wesentlich schwächer oxidiert als matte. Dieses günstige Verhalten wird durch den Endstrom weiter verstärkt. Glänzende Schichten, die ohne Endstrom abgeschieden werden, oxidieren sichtbar an der Luft innerhalb von ca. 10 Tagen. Der Endstrom bewirkt eine Verlängerung dieser Zeit auf mindestens ein Jahr. Der Mechanismus, der diesen Schutz vor Oxidation bewirkt, ist nicht bekannt und bisher auch noch nicht Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

### Elektrolytzusammensetzung

Die Elektrolytzusammensetzung ist für einelementige Abscheidungen in großen Bereichen unkritisch. Sie wurde aufgrund von allgemeinen Überlegungen und durch Rückkoppelung mit dem Experiment festgelegt. Da ist zunächst einmal die Leitsalzkonzentration. Davon muss mindestens so viel vorhanden sein, dass Migration unterbunden wird. Ihr ist außerdem eine obere Grenze durch die Löslichkeit gesetzt, die nicht überschritten werden kann. Für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  liegen die beiden Grenzen bei 0.3 und 3.5 mol/L. Mit 0.7 mol/L werden beste Ergebnisse erzielt.

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 700 \text{ mmol/L} \quad (2.1)$$

Die Cu-Konzentration darf maximal so groß sein, dass der Diffusionsgrenzstrom den maximal erlaubten Abscheidungsstrom (siehe Abschnitt 2.2.) nicht überschreitet. Andererseits sollte sie so groß wie möglich sein, damit die Abscheidung nicht zu lange dauert. Die verwendete Konzentration ist

$$[\text{CuSO}_4] = 10 \text{ mmol/L} \quad (2.2)$$

Um das Cu am Ausfällen als Kupferhydroxid zu hindern, darf der pH-Wert 3.5 nicht überschreiten. Gleichzeitig darf der Elektrolyt aber auch nicht zu sauer sein, da sonst das ITO weggeätzt wird. Deshalb wird ein pH-Wert von

$$\text{pH } 3.5 \quad (2.3)$$

mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingestellt.



## 2.4. Die Indium-Abscheidung

Bei der In-Abscheidung konnte ich auf bestehendes Wissen am ISFH aufbauen. Der hier angegebene Potentialverlauf ist eine leichte Abwandlung der Variante von *Sylvia Thölert* [Thölert 95].

Das In wird auf Cu oder auf Ga/Cu abgeschieden. Der Schichtwiderstand der Metallschicht ist im Vergleich zum ITO klein. Der Potentialabfall entlang der Schicht ist hier nicht limitierend, da der Abscheidungsstrom zur Vermeidung von dendritischem Wachstum klein gehalten wird. Auch hier sind alle Potentiale bezüglich der Ag/AgCl-Referenzelektrode angegeben.

### Zeitlicher Potentialverlauf

Da der In-Elektrolyt nur sehr träge auf Potentialänderungen reagiert, muss zu Beginn der Abscheidung das Potential langsam in kleinen Schritten bis zum angestrebten Abscheidungspotential variiert werden. Dies geschieht wie folgt: -500 mV für 10 s und dann -550, -600, -650 und -700 mV für je 5 s. Dann werden -750 mV bis zum Abscheidungsende gehalten. Aufgrund der guten Erfahrung mit dem Endstrom beim Cu wird er auch hier angewendet, d. h. es fließen -0.1 mA für 300 s. Der zeitliche Potential- und Stromverlauf ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

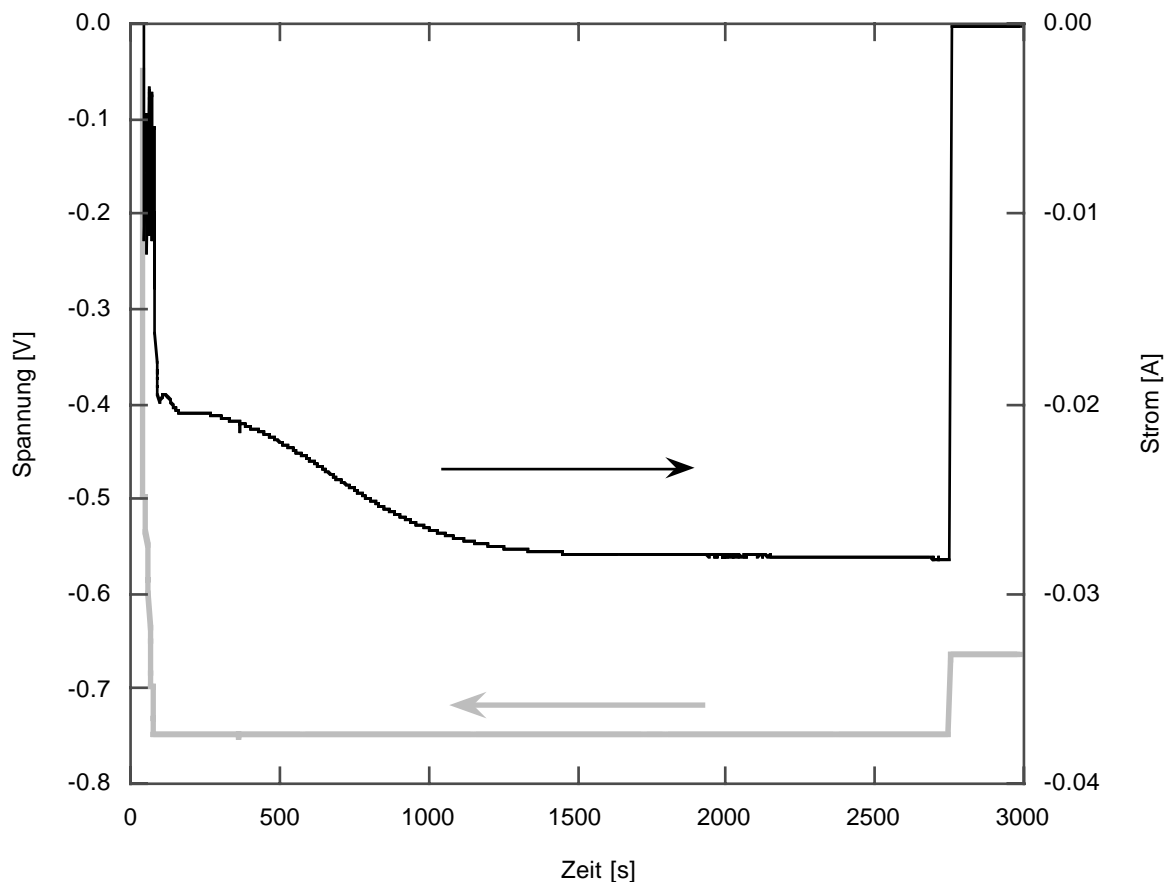


Abbildung 2.6: Zeitlicher Potential- und Stromverlauf bei der In-Abscheidung

**Elektrolytzusammensetzung**

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 700 \text{ mmol/L} \quad (2.4)$$

$$[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3] = 45 \text{ mmol/L} \quad (2.5)$$

$$\text{pH } 2.75 \quad (2.6)$$

## 2.5. Die Galium-Abscheidung

Auch hier ist der Spannungsabfall entlang der Schicht nicht limitierend (siehe Abschnitt 2.4.). Das Problem ist jedoch, dass sich Ga nur im extrem Sauren ( $\text{pH} < 1.5$ ) oder im extrem Alkalischen ( $\text{pH} > 13$ ) in Wasser lösen läßt. Bei mittleren pH-Werten fällt es als Galiumhydroxid aus. Alkalisch gelöstes Ga kann nicht elektrochemisch abgeschieden werden. Im Sauren gelöstes Ga löst aufgrund des niedrigen pH-Wertes das ITO auf, was zur Ablösung der Cu-Schicht führt. Daher muss das Ga durch die Zugabe von Citrat komplexiert werden, um es am Ausfällen bei pH 8 zu hindern. Hier kann eine Abscheidung erfolgen. Ga wird auf Cu oder In/Cu abgeschieden.

### Zeitlicher Potentialverlauf

Aufgrund der geringen Menge an durchgeführten Abscheidungen ist die gesammelte Erfahrung noch nicht ausreichend, um einen optimalen Potentialverlauf anzugeben. Nur das Abscheidungs-potential selbst steht fest. Es beträgt -1350 mV gegen Ag/AgCl.

### Elektrolytzusammensetzung

Das Ga muss vor der Komplexierung zunächst einmal in Lösung gebracht werden. Da Citrat in Schwefelsäure bei  $\text{pH} < 2$  nicht stabil ist, erfolgt die Lösung im Alkalischen. Der pH-Wert von 8 wird nach der Citrat-Zugabe mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingestellt.

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 700 \text{ mmol/L} \quad (2.7)$$

$$[\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3] = 25 \text{ mmol/L} \quad (2.8)$$

$$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 25 \text{ mmol/L} \quad (2.9)$$

$$\text{pH } 8 \quad (2.10)$$

## 2.6. Andere Substrate

Bisher wurden nur Abscheidungen auf der Basis von ITO-Substraten beschrieben. Zellstrukturen, bei denen das CIS direkt an das ITO grenzt, bilden für gewöhnlich keine Diode aus. Eine photovoltaische Stromerzeugung ist mit ihnen in der Regel nicht möglich. Es muss also versucht werden, eine Pufferschicht dazwischen zu etablieren oder auf andere Substrate abzuscheiden. Zum Vergleich wird auch versucht, die Zelle in umgekehrter Schichtfolge, also in der herkömmlichen Substratkonfiguration aufzubauen.

Ein großes Manko der elektrochemischen Abscheidung ist die Substratabhängigkeit. Manche Substrate sind nicht säurefest, andere reagieren mit dem Elektrolyten oder mit Zwischenprodukten der Abscheidung. Andere Substrate wiederum können die Wasserstoffentwicklung stark begünstigen und so jede andere Abscheidung unterbinden. Alles in Allem ist nicht zu erwarten, dass die erreichten Ergebnisse für die Cu-Abscheidung auf ITO auf andere Substrate übertragen werden können.

Während die Cu-Abscheidung auf Mo durch leichte Variation des Abscheidungspotentials zu realisieren ist, da hier nur die Wasserstoffentwicklung leicht begünstigt ist, ist sie auf ZnO nicht direkt übertragbar, da ZnO bei pH 3.5 nicht stabil ist. Auf CdS, der üblichen Pufferschicht der CIS-Solarzelle, ist wegen Austauschreaktionen zwischen Cu und Cd eine Cu-Abscheidung nicht möglich. So wurden auch so ungewöhnliche Pufferschichten wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{In}_2\text{Se}_3$  auf ihre Eignung als Substrat für die elektrochemische Abscheidung untersucht. Im Folgenden wird ein Überblick über die Resultate gegeben.

### Abscheidung auf Mo

Zur Erzeugung einer Solarzelle in der konventionellen Substratkonfiguration ist die Cu-Abscheidung auf Mo als erster Schritt durchzuführen. Hierfür muss lediglich das Abscheidungspotential von der Abscheidung auf ITO leicht verschoben werden, um eine Wasserstoffentwicklung am Mo zu verhindern. Der Spannungspuls, der beim ITO zur oberflächlichen Reduktion dient, ist hier nicht nötig. Für den Potentialverlauf erweist sich das folgende Schema als optimal. Die Potentiale sind gegen Ag/AgCl angegeben.

1. -100 mV für 5 s
2. Spannungsrampe von -100 bis -500 mV in 20 s
3. -500 mV bis zum Abscheidungsende
4. -0.1 mA Endstrom für 300 s

Für diese Abscheidung kann der gleiche Elektrolyt verwendet werden, wie in Abschnitt 2.3. beschrieben.

### Abscheidung auf ZnO

In [Nakada 98] wird beschrieben, dass undotiertes ZnO als Puffer verwendet werden kann. Für die Superstratkonfiguration muss die erste elektrochemisch abgeschiedene Schicht also auf diesem Substrat erzeugt werden.

Die Cu-Abscheidung kann wegen der Säureempfindlichkeit des ZnO mit dem Elektrolyten aus

Abschnitt 2.3. nicht realisiert werden. Es ist notwendig, die Cu-Ionen zu komplexieren, um den pH-Wert ins Neutrale verschieben zu können. Hierfür ist kein befriedigendes Verfahren gefunden worden.

Der In-Elektrolyt, wie in Abschnitt 2.4. beschrieben, ist ebenfalls zu sauer fürs ZnO. Komplexierungsversuche sind hier nicht unternommen worden.

Da alle Aktivitäten zur Abscheidung der einzelnen Elemente bei der Realisierung funktionierender Solarzellen durch die ternäre CIS-Abscheidung eingestellt wurden, ist Ga nicht auf ZnO abgeschieden worden, obwohl der pH-Wert des Elektrolyten in einem günstigen Intervall liegt.

### **Abscheidung auf CdS**

Als konventionelle Pufferschicht hat CdS eine besondere Bedeutung in der CIS-Technologie. Eine Cu-Abscheidung ist hierauf allerdings nicht möglich, da es zu einer Wechselwirkung zwischen den Cu-Ionen und dem CdS kommt. Die sich bildende Schicht ist porös, haftet nicht und oxidiert noch während der Abscheidung.

Eine In-Abscheidung ist indes durchaus möglich. Das Wachstum ist jedoch sehr inhomogen. Vermutlich ist der Durchgangswiderstand durch das CdS sehr inhomogen. An der Grenzfläche zum Elektrolyten kommt es dadurch zu großen Schwankungen im lokalen Abscheidungspotential.

### **Sonstiges**

Die Abscheidung glänzender Cu-Schichten wurde sonst nur noch auf  $\text{TiO}_2$  realisiert. Auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  und auf  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ist sie nicht möglich. Bei der Abscheidung auf  $\text{TiO}_2$  wird der gleiche Elektrolyt wie bei der Cu-Abscheidung auf ITO verwendet. Der folgende Potentialverlauf erzielt gute Ergebnisse. Die Potentiale sind gegen Ag/AgCl angegeben.

1. 0 mV für 60 s
2. Spannungsrampe von 0 bis -600 mV in 20 s
3. -600 mV bis zum Abscheidungsende
4. -0.1 mA Endstrom für 300 s

## 2.7. Binäre und ternäre Abscheidung

In diesem Abschnitt werden die binäre  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - und die ternäre CIS-Abscheidung kurz vorgestellt, welche von *Dr. Kampmann* entwickelt wurden. Sie sind für diese Arbeit wichtig, da alle charakterisierten Zellen mit diesem Abscheidungsverfahren hergestellt wurden. Binär bzw. ternär bedeutet, dass zwei bzw. drei Elemente gleichzeitig abgeschieden werden.

### $\text{In}_2\text{Se}_3$ -Abscheidung

Der Potentialverlauf ist denkbar einfach. Das Substrat wird bei 80 °C mit -1100 mV (gegen  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$ ) bis zum Abscheidungsende polarisiert, bei dessen Erreichen die Schicht sofort dem Elektrolyten entnommen wird. Die Zusammensetzung des Elektrolyten ist wie folgt:

$$[\text{K}_2\text{SO}_4] = 300 \text{ mmol/L} \quad (2.11)$$

$$[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3] = 1 \text{ mmol/L} \quad (2.12)$$

$$[\text{SeO}_2] = 1 \text{ mmol/L} \quad (2.13)$$

$$\text{pH } 2.4 \quad (2.14)$$

### CIS-Abscheidung

Auch hier wird bei 80 °C gearbeitet. Das Abscheidungspotential beträgt -950 mV (gegen  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$ ). Es wird eingeschaltet und die Schicht nach Abscheidungsende sofort entnommen. Der Elektrolyt setzt sich wie folgt zusammen:

$$[\text{K}_2\text{SO}_4] = 300 \text{ mmol/L} \quad (2.15)$$

$$[\text{CuSO}_4] = 1 \text{ mmol/L} \quad (2.16)$$

$$[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3] = 3 \text{ mmol/L} \quad (2.17)$$

$$[\text{SeO}_2] = 1.7 \text{ mmol/L} \quad (2.18)$$

$$\text{pH } 2.4 \quad (2.19)$$

## 2.8. Präparationsdaten

Die Präparationsdaten sämtlicher im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Alle Solarzellen haben ein *Soda-Lime-Glas* als Substrat.

Probennummer	Zellenart	TCO <sup>1)</sup> [nm]	Buffer [nm]	Absorber <sup>2)</sup> [nm]	Rückkontakt [nm]
11 <sup>3)</sup>	Substrat	ZnO 860	CdS	CIS-RTP 1140	Mo 550
46 <sup>4)</sup>	"	ZnO <sup>5)</sup> 150+520	"	CIS-Ko 2050	Mo 1000
443	"	ZnO <sup>5)</sup> ?+600	"	CIS-1V 1120	Mo 890
506 -2A	Superstrat	ITO 300	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 40	CIS-0.95V 1070	Au
548 -2A4/-1B2	"	"	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 330	CIS-1V 1060	Au
-1B1/5/8	"	"	"	"	Mo 580
-2D3	"	"	"	"	In
-2E7	"	"	"	"	Zn
549 -A2	"	"	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 270	CIS-1V 1200	Mo
-B2	"	"	"	"	In 660
-C1	"	"	"	"	Au 520
-D1/2	"	"	"	"	Ag/Cu
550 -2A2/-2B	"	"	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 180	CIS-1V 1670	Au
556 -1B2	"	"	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 90	CIS-0.9V 1080	Au
557 -1A	"	"	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> 30	CIS-1V 1260	Au

Tabelle 2.1: Präparationsdaten

Die Schichtdicken des TCO, der *Bufferschicht*, des Absorbers und der Metallschicht sind, wenn bekannt, in nm unter der Bezeichnung der Schicht angegeben. 1) TCO = *Transparent Conductive Oxid*; 2) Die Zahl, die mit dem CIS auf einer Höhe steht, gibt das Abscheidungspotential gegen Hg/HgSO<sub>4</sub> an. RTP = RAPID THERMAL PROCESSING; Ko = KOVERDAMPFUNG; 3) Diese Zelle wurde bei der Firma *Siemens* in München hergestellt. Zwischen dem Mo-Rückkontakt und dem CIS befindet sich eine unbekannte Schicht mit einer Dicke von 80 nm. 4) Diese Zelle ist vom *IPE* in Stuttgart. 5) Die erste Zahl ist die Dicke der intrinsischen ZnO-Schicht und die zweite die der mit Al dotierten ZnO-Schicht.

