

# Nationaler Energie-Forschungs-Fonds

**NEFF**~~Bäumleingasse 22~~~~4001 Basel~~~~Tel. 081 23 30 66~~

Pfluggässlein 2/Freie Strasse 38 4001 BASEL Tel.: 061 / 262 04 44

191894  
Beilage 378.2 B

An den

Nationalen Energie-Forschungs-Fonds

Pfluggässlein 2/  
Freie Strasse 38  
Postfach 309  
4001 BASEL

Schlussbericht

☒

Gesuch-Nr. 378.2

Zwischenbericht

☐Bitte leer  
lassen!

## Bericht und Abrechnung

1. **Projekt-Träger:** AFIF  
Einstein-Gebäude der ETH  
Technopark, Pfingstweidstrasse 30, 8005 Zürich

---

Berichtersteller: PD Dr. H. Zogg  
Dr. A.N. Tiwari

---

Titel des Projektes: Entwicklung von photovoltaischen Solarzellen  
in Dünnschichttechnik

---

Datum der Gesuchsbewilligung  
durch Stiftungsrat: März 1992

---

Beginn der Projektarbeiten: Januar 1992

---

Datum bereits erstatteter  
Zwischenberichte: --

---

Ende der Berichtsperiode: 31. Dezember 1992

---

|                                          |             |
|------------------------------------------|-------------|
| Bewilligter Beitrag                      | Fr. 195'000 |
| Hiervon bezogen                          | Fr. 175'000 |
| Beanspruchte Restzahlung                 | Fr. 20'000  |
| Definitiv nicht beanspruchte Restzahlung | Fr. 0       |

## 2.1 Schilderung der Projektbearbeitung

### 2.1.1 Einleitung

Mit polykristallinen Dünnschicht-Solarzellen aus Verbindungshalbleitern können bei kostengünstiger Fertigung hohe Wirkungsgrade ( $>10\%$ ) erzielt werden. Sie sind nach wie vor die z.Z. einzigen Alternativen zu kristallinen Silizium-Zellen mit vernünftigem Wirkungsgrad. Bei den bereits grosstechnisch gefertigten Dünnschichtzellen aus amorphem Silizium (a-Si) betragen die Modul-Wirkungsgrade (nach Alterung) bestenfalls ca. 5%, und es besteht wenig Hoffnung, diese wesentlich erhöhen zu können. Demgegenüber zeigen Dünnschichtzellen aus CdTe oder CuInSe<sub>2</sub> (CIS) keine Alterung, solche Zellen sind allerdings kommerziell (noch) nicht erhältlich. Der kürzlich erhaltene Rekordwirkungsgrad für eine Dünnschichtsolarzelle beträgt 17%, er wurde innerhalb des EUROCIS-Konsortiums (vgl. unten) mit einer auf CIS-basierenden Technik erhalten [1,2].

Aufgrund des von der Gruppe des Gesuchstellers durchgeführten NEFF-Projektes Nr. 378 über Dünnschichtsolarzellen, sowie des geringen Interesses der schweizerischen Industrie bezüglich finanziellem Engagement in dieser Entwicklung, haben wir auf Anraten der NEFF-Paten Anschluss bei EG-Programmen innerhalb JOULE II (nichtnukleare Energien) gesucht. Gerne wurden wir als weiterer Partner im internationalen Konsortium "EUROCIS" sowie auch "EUROCAD" aufgenommen. EUROCAD befasst sich mit der Entwicklung von auf CdTe-basierenden Dünnschichtzellen, EUROCIS mit Zellen aus CIS (CuInSe<sub>2</sub>) und verwandten Materialien. Beide EG-Projektanträge (genauer Inhalt vgl. das Gesuch zu diesem Projekt) wurden in der Zwischenzeit von der EG bewilligt und laufen bereits. Wir erhalten seit diesem Jahr vom BBW, welches für die Finanzierung der schweizerischen Partner in EG-Programmen zuständig ist, eine (allerdings gegenüber den EG-finanzierten Partnern überproportional gekürzte) Unterstützung für EUROCIS, nicht aber für EUROCAD.

Für die finanzielle Ueberbrückung bis zum Beginn der Finanzierung unserer Arbeiten durch die EG bzw. BBW wurde das vorliegende NEFF-Projekt Anfang 1992 bewilligt. Dabei wurde die Auflage gemacht, dass die Anstrengungen auf CIS konzentriert werden, die ebenfalls vorgesehenen Untersuchungen mit GaAs- und CdTe-Zellen in Zusammenarbeit mit anderen Instituten wurden nicht bewilligt. Ebenfalls wurden wir zu enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Festkörperphysik der ETH (Gruppe von Känel) angehalten.

#### Referenzen:

- [1] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K.-O. Vaterlaus, H.W. Schock, ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cells with improved performance", Appl. Phys. Lett. 62, 597, 1993.
- [2] J. Hedström, H. Ohlén, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, H.W. Schock, ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with improved performance", Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Louisville, May 1993.

### 2.1.2 EG-Programm EURO CIS

EURO CIS umfasst z.Z. 12 Partner aus Westeuropa, d.h. praktisch alle bekannten Gruppen welche mit dem CIS-Materialsystem erfolgreich arbeiten. Davon stammen 10 Partner aus Hochschul- oder ähnlichen Instituten, 2 Partner sind Industriefirmen.

Mit der Erneuerung des Programms für 1993/94 sind wir dazugestossen. Das 2-Jahres Projekt wird von der EG mit insgesamt 1'200'000 ECU unterstützt. Die Totalkosten der EG-Partner (EG-Beitrag und Eigenleistungen) belaufen sich auf 1'907'400 ECU, dazu kommen 828'000 ECU der 3 Nicht-EG Teilnehmer. Eine Liste der Partner befindet sich im Anhang 3.

Wie bereits erwähnt, konnte EURO CIS kürzlich eine auf CIS-basierende Zelle mit 17% Wirkungsgrad demonstrieren. Die Absorberschichten aus CIS (CuInGaSe) wurden am KTH in Schweden gewachsen (Gruppe Prof. L. Stolt), während die Fensterschichten und Solarzellenfabrikation vom IPE in Stuttgart (Gruppe Dr. Schock, gleichzeitig Projektkoordinator) stammen. Ohne Zugabe von Ga, d.h. reine CIS-Zellen weisen Wirkungsgrade von maximal 15% auf.

### 2.1.2 Entwicklungsprogramm von EURO CIS

Ziel des Programmes ist die Entwicklung einer Technik für CIS-Zellen mit mind.  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  Zellgrösse und Wirkungsgraden besser als 10%. Die besten Zellen werden z.Z. in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_x$  mit einer 4-Quellen Aufdampftechnik hergestellt. Allerdings sind die Materialeigenschaften von CIS und insbesondere die Eigenschaften der Grenzfläche zur Fensterschicht noch zum grossen Teil unverstanden. Viele Herstellungsrezepte beruhen auf reiner Empirie und dürften weit weg von einem Produktionsoptimum liegen. Z.B. ist die Materialzusammensetzung nahe der Grenzfläche gar nicht  $\text{CuInSe}_2$ , sondern liegt für die hocheffizienten Zellen eher bei  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Für die Praxis extrem wichtig ist die kürzlich erarbeitete Erkenntnis, dass etwas höhere Abscheidetemperaturen eine viel grössere Toleranz des Cu zu In Atomflussverhältnisses während des Aufdampfprozesses zulassen.

Mit unserem Teil, nämlich Wachstum von einkristallinen CIS-Schichten zur Materialcharakterisierung und Zellenherstellung verspricht sich das Konsortium erleichtertes Verständnis der Eigenschaften unter besser definierten Bedingungen, welches dann auf den polykristallinen Fall angewendet werden kann. Bereits haben wir dazu erfolgreiche Vorversuche durchgeführt und epitaktische CIS-Schichten erhalten. Da unsere eigene Abscheideapparatur noch nicht vollständig fertiggestellt ist, wurden die Schichten beim Partner in Stuttgart (Gruppe Dr. Schock, Institut für physikalische Elektronik, Universität Stuttgart) gewachsen. Genauere Angaben zu unserem bisher geleisteten wissenschaftlichen Teil sind im Anhang 1 festgehalten (in englischer Sprache).

Obwohl unsere Rolle im EURO CIS-Programm sich auf Herstellung einkristalliner Schichten konzentriert, werden wir dank der guten Zusammenarbeit auch in der Lage sein, die für die Anwendungen gebrauchten polykristallinen Schichten selbst herzustellen und vollständige Zellen zu fabrizieren. Zum guten Informationsaustausch zwischen den verschiedenen Partnern dienen regelmässige Meetings. Diese Meetings verlaufen dank der präkompetitiven Phase in offener Atmosphäre, jeder Partner freut sich, seine Resultate vollumfänglich den

anderen mitzuteilen. Von diesem Gesichtspunkt aus profitieren wir ebenfalls enorm von diesem Programm.

## 2.2 Unvorhergesehene Ereignisse und Entwicklungen

keine

## 2.3 Erfolg der Projektarbeiten im Verhältnis zu den Erwartungen bei der Gesuchstellung

Unsere Erwartungen wurden durch die ermöglichte Teilname am EUROCIS-Programm in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht vollständig erfüllt, und wir erwarten nach Fertigstellung der angepassten Abscheidkammer demnächst eine Fülle von neuen Ergebnissen.

Etwas enttäuscht sind wir von der Behandlung des Gesuches durch das BBW. Unsere Unterstützung wurde erst lange nach dem Anlaufen der Finanzierung der EG-Partner zugesprochen und erst noch überproportional gekürzt. Die bei unzähligen Anlässen verbreitete Aussage, eine Teilname von Schweizer Forschungsgruppen an EG-Programmen werde begrüsst, liege im Interesse der Schweiz und die Finanzierung würde (im angemessenen Verhältnis zur Finanzierung der direkt von der EG finanzierten Partner) durch die Schweiz sichergestellt, hat sich für unseren Fall als nicht richtig erwiesen. Für EUROCIS wurden uns sFr. 503'550 für die 2-Jahres Periode zugesprochen. Die Mittel wurden gegenüber den Gesuchen derart gekürzt, dass, anstatt die Aktivitäten durch einen weiteren, bereits ausgelesenen Mitarbeiter angemessen zu verstärken, die Arbeiten eher eingeschränkt werden mussten. w

Zum Teil liegt dies daran, dass uns die Teilnahme am Projekt EUROCAD, welches von der EG ebenfalls angenommen wurde und bereits läuft, bisher immer noch nicht bewilligt wurde. Auch wenn wir aus Gründen des Umweltschutzes auf Cd-haltige Solarzellen verzichten wollen, würde uns die aktive Teilnahme an EUROCAD die vorgesehenen Untersuchungen an einkristallinen Schichten und Grenzflächen erleichtern und für das bessere Verständnis helfen. Dies käme auch den CIS-Zellen zugute. Ebenfalls wäre der Informationsaustausch mit den EUROCAD-Gruppen sichergestellt.

## 2.4 Erfolgte bzw. beabsichtigte Anmeldung von Schutzrechten

Als Folge der eher wissenschaftlich ausgerichteten Arbeiten können z.Z. keine Schutzrechte abgeleitet werden.

## 2.5 Publikationen/Vorträge

### **Publikationen**

A.N. Tiwari, H. Zogg, S. Blunier, K. Kessler, C. Maissen, J. Masek,  
Growth of heteroepitaxial CdTe layers on reusable Si substrates and a lift-off  
technique for thin film solar cell fabrication  
"The CdTe Thin Film Cell", Special Issue Int. Journal Solar Energy 12, 1992,  
pp. 187-195.

A.N. Tiwari, S. Blunier, H. Zogg  
Heteroepitaxy of I-III-VI Semiconductors on Si using IIa-Fluoride Buffer Layers  
Proc. Photovoltaic cells & devices R&D contractor meeting, Portici, 25-26 march  
1993 (Commission of the European Communities, Directorate-General XII, Science,  
Research, Development), pp. 118-119.

### **Vorträge**

S. Blunier, A.N. Tiwari, S. Teodoropol, H. Zogg  
Epitaxial growth of CdS on Si(111) with  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  intermediate buffer  
7th European Workshop on Molecular Beam Epitaxy **EURO-MBE**, March 7-10, 1993,  
Bardonecchia, Italy.

S. Blunier, A.N. Tiwari, H. Zogg, M. Ruckh\*, J. Kessler\*, D. Schmid\*, H.W.  
Schock\*

Heteroepitaxial growth of CuInSe layers on  $\text{SrF}_2/\text{Si}$   
**MRS spring 93 meeting, San Francisco**, 12-16 April 1993.

\* Institut für physikalische Elektronik, Stuttgart BRD

A.N. Tiwari  
Epitaxial CIS-layers on Si  
Presentation at 3<sup>rd</sup> JOULE-II EURO-CIS  
Contractors meeting, Stockholm & Helsinki, 3-4 June 1993.

## **2.6 Allfällig gewünschte Mitwirkung des NEFF bei beabsichtigten Publikationen**

Wir beabsichtigen, demnächst einen populärwissenschaftlichen Beitrag über  
die langfristig ökologisch aufgezwungene zunehmende Wichtigkeit der Energie-  
gewinnung mit Solarzellen zu verfassen. Hier wären wir an einer Mitwirkung  
geeigneter Experten des NEFF interessiert.

## 2.7 Hinweise auf offene, vom NEFF künftig zu verfolgende Forschungsbereiche

Solarzellenforschung.

Vgl. 2.6, Solarzellen werden langfristig immer wichtiger werden.

## 2.8 Fakultativer Zusatzbericht

Detaillierter wissenschaftlicher Zusatzbericht vgl. Anhang 1

## 2.9 Finanzielles

Der Kredit von Fr. 195'000 für das Projekt 378.2 wurde wie folgt aufgeteilt:

| Gesuch:                 |             | Betriebsbuchhaltung:            |                |
|-------------------------|-------------|---------------------------------|----------------|
|                         | (total)     | zu Lasten anderer Kredite (PTT) | zu Lasten NEFF |
| - Personalkosten        | Fr. 289'000 | Fr. 128'170                     | Fr. 193'332    |
| - Verbrauchsmaterial    | Fr. 40'000  | Fr. 6'280                       | Fr. 1'328      |
| - Reise/Konferenzspesen | Fr. 6'000   | Fr. 5'550                       | Fr. 2'560      |
|                         | <hr/>       | <hr/>                           | <hr/>          |
|                         | Fr. 335'000 | Fr. 140'000                     | Fr. 197'220    |

Die Ueberschreitung des bewilligten NEFF-Beitrags in der Betriebsbuchhaltung um Fr. 2'221.50 wird von der AFIF übernommen.

Die Details zur Abrechnung des NEFF-Teiles sind im Anhang 2 beigelegt.

## 2.10 Aus NEFF-Mitteln finanzierte Investitionen

Für das vorliegende Projekt Nr. 378.2 wurden keine Investitionen getätigt.

Im Vorläuferprojekt Nr. 378, Laufdauer 1988 bis Ende 1990, wurden Investitionen für den Aufbau der MBE-Abscheideapparatur, deren Steuerung sowie einem Ar-Laser für verbesserte Schichtherstellung bewilligt und angeschafft. Die Details dazu sind in den entsprechenden Berichten zum Projekt 378 festgehalten.

Alle diese Investitionen sind in Gebrauch und werden für die weitere Arbeit innerhalb des EG-Projektes EUROKIS weiter benötigt.

## Anhang 1. wissenschaftlicher Zusatzbericht

### Summary

CuInSe<sub>2</sub>, a compound semiconductor from the I-III-VI<sub>2</sub> series has emerged as one of the most promising material for thin film solar cells. Record efficiency of  $\approx 16\%$  and the apparent stability of CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin film polycrystalline solar cells has established its credentials for photovoltaic applications. Because of our experience in thin film solar cells we have redirected our research and development activity towards the development of CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cells. We have done a thorough literature survey to understand the problems and issues in this field. Although high efficiency solar cells of CuInSe<sub>2</sub> have been obtained, there is a strong need to study the basic properties of this class of materials, and the effects of structural disorders on the performance of solar cells. Under the frame work of this project we are developing a high vacuum evaporation system for the heteroepitaxial growth (growth of a single crystal thin film on a single crystal substrate of different material) of CuInSe<sub>2</sub> and other related alloys on the Si substrates. The properties of CuInSe<sub>2</sub> single crystal layers will be compared with the polycrystalline layers grown on Mo coated glass substrates. In a later phase, thin film solar cells of CuInSe<sub>2</sub> will be fabricated.

For this technologically important subject we are actively collaborating with other researchers in Europe within the EURO CIS-II consortium (a group of researchers from 11 institutions in Europe engaged in the R&D of CuInSe<sub>2</sub> material and solar cells). The EURO CIS-II research proposal has been accepted by the commission of the european communities and is sponsored under the frame work of the JOULE II programme.

At present the system for the growth of CuInSe<sub>2</sub> thin films is being installed in our laboratory. We have designed the system for the evaporation of five different elements (Cu, In, Ga, Se, S) and most of the critical parts are being fabricated/assembled in-house. We hope that the first CuInSe<sub>2</sub> growth experiments may be performed within the next two months. Meanwhile, we have been working in collaboration with the group of Prof. W.H. Bloss and Dr. H.W. Schock (Institute für Physikalische Elektronik, Universität Stuttgart). For the preliminary study, the three source elemental evaporation system at IPE Stuttgart has been used for the growth of CuInSe<sub>2</sub> layers on SrF<sub>2</sub>/Si(111) substrates prepared at AFIF. We have successfully grown heteroepitaxial CuInSe<sub>2</sub> layers of different composition on SrF<sub>2</sub>/Si(111) substrates, and the structural properties of the layers have been studied.

### 1. Introduction

The opto-electronic properties of Cu-III-VI<sub>2</sub> compound semiconductors are suitable for photovoltaic applications. In recent years there has been a considerable improvement in the efficiency of CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cells. These cells are apparently stable for terrestrial applications and are being

considered even for space applications. Recently, CuInSe<sub>2</sub> solar cells with 15.4% efficiency have been obtained [1]. The efficiency increased to 16.9% when quaternary CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> was used as an absorber [2]. This increase in the cell efficiency is due to the increased band gap of the CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> alloy layer. In high efficiency ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub>/Mo/glass solar cells the 'CuInSe' absorber is actually a bilayer stack of two widely different compositions and structural phases. In these cells, the thickest part is the CuInSe<sub>2</sub> layer (2-3 μm thickness), while the CdS part is only 10 nm thick. Research is ongoing to even omit the 100Å CdS layer completely and form the heterojunction with ZnO only.

All these solar cells are polycrystalline and have reached to the level where understanding of the point and line defects in CuInSe<sub>2</sub>, and the basic material properties of ternary and multinary compounds are important. For engineering the high efficiency solar cells and understanding the constraints, it is essential to compare the opto-electronic properties of the polycrystalline layers with single crystal layers which are almost free of large structural defects. Growth of bulk single crystals of these compounds with controlled stoichiometry is difficult, and is even more difficult for the quaternary or multinary compounds with varied composition, optical and electrical properties. Thin film growth processes are easier and convenient for such applications. The added flexibility is that it allows the growth of polycrystalline and single crystal layers (epitaxial layers) under identical growth conditions. However, for the epitaxial growth the choice of a suitable substrate is an important factor. Single crystal substrates of I-III-VI<sub>2</sub> compounds are not easily available. From the device application point of view Si is an attractive substrate material. Although it has many advantages there is a problem of lattice and thermal expansion mismatch. The use of a suitable intermediate buffer on Si helps to overcome this problem.

Under these considerations heteroepitaxy of I-III-VI<sub>2</sub> semiconductors on Si using IIa-fluoride (CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>) buffer layers is an attractive approach for the overgrowth of single crystal thin films. The CaF<sub>2</sub> crystal structure of the fluorides is compatible with cubic and tetragonal structures of the overgrowth, and the lattice constant of the buffer layer can be tailored over a wide range to match with the lattice constant of ternary or multinary I-III-VI<sub>2</sub> compounds, as shown in figure 1. The strain (mismatch induced) relieving capability of the IIa-fluorides is another advantage.

## 2. Objectives of the project

We have already mentioned some of the important issues of CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cells and have described the basis for this project. Considering our relevant experience and the importance of basic material properties for solar cell fabrication, we decided to direct our research and development activities towards the following objectives within the framework of the NEFF- and EURO-CIS-projects:



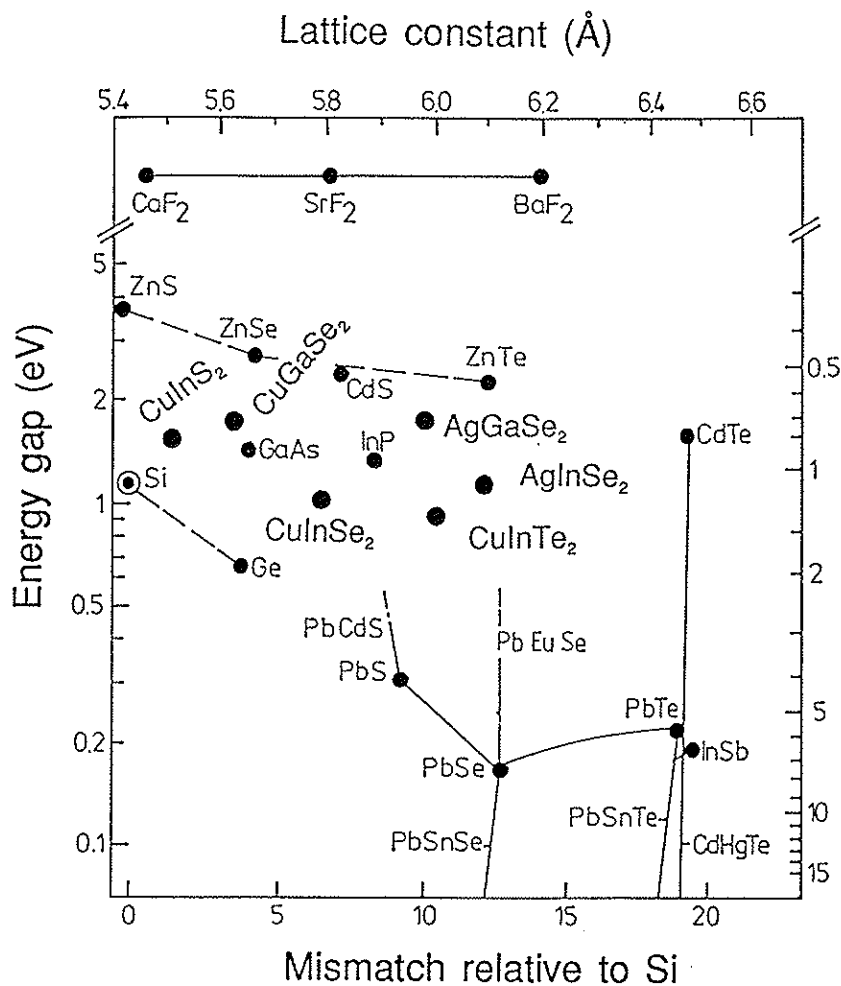


Fig. 1. Lattice constants and band gaps of semiconductors and II<sub>VI</sub>- fluorides.

- (1) Growth of single crystal thin films of CuInSe<sub>2</sub> and related compounds of different compositions for the understanding of structural, electrical and optoelectronic properties.
- (2) Compare the properties of single crystal thin films with polycrystalline layers deposited on Mo/Glass to understand the role of grain boundaries and other structural defects.
- (3) Feasibility of conventional CuInSe<sub>2</sub> solar cells on Mo/Glass and the possibility of thin film single crystal CuInSe<sub>2</sub> solar cells.

### 3. Literature survey and scientific collaboration

We have done a literature survey to get more insight into the problems and issues of the rapidly growing and technologically important field. The first task, which relied on literature survey, was to decide about a suitable process for the epitaxial growth of CuInSe<sub>2</sub> layers which should be simultaneously compatible for the polycrystalline solar cell fabrication.

We have made scientific contacts with the other researchers involved in the similar field. Our research proposal was appreciated and found compatible by the EURO CIS consortium. This is a group of researchers from 11 institutions of different countries in Europe. This famous consortium is responsible for making the world record highest efficiency CuInSe<sub>2</sub> solar cells. With our research proposal, now we are in the EURO CIS-II consortium and the research proposal of EURO CIS has been accepted for the financial support by the commission of the european communities under the frame work of the JOULE II programme. We are actively collaborating with the other researchers of the EURO CIS group.

We also have good contacts with the group of Dr. H. von Känel, E.T.H. Zürich to collaborate, work together on the topics of mutual interest and share some instruments.

#### **4. Development of CuInSe<sub>2</sub> thin film growth system**

We decided to use vacuum evaporation of the elements for the growth of CuInSe<sub>2</sub> layers. High efficiency solar cells have been obtained with this three source evaporation technique. Instead of buying a very expensive system from any commercial supplier, we have used our experience on ultra high vacuum evaporation systems to construct a more flexible and versatile chamber. We have designed the system for the evaporation of five different elements (Cu, In, Ga, Se, S). Most of the critical parts, for example rotating substrate holder with x-, y- and z-movement, effusion sources, ovens for the thermal evaporation of elements and shutters have been fabricated and assembled in-house starting from existing drawings of our other growth chambers in most cases. At present the system is being installed and the first thin film growth experiments will be performed very soon. The system is compatible and connected to already existing II-VI and II<sub>3</sub>-fluoride MBE machines through a vacuum tunnel. This will facilitate the loading of the substrates and in-situ transfer of substrates for the growth of different materials without exposing the surface to ambient air.

#### **5. Epitaxial CuInSe<sub>2</sub> on SrF<sub>2</sub>/Si(111) substrates**

We have performed a few preliminary experiments of CuInSe<sub>2</sub> growth on SrF<sub>2</sub>/Si(111) substrates in collaboration with the group of Dr. H.W. Schock (Institute für Physikalische Elektronik, Universität Stuttgart). Three source elemental evaporation has been used at IPE Stuttgart for the growth of CuInSe layers on SrF<sub>2</sub>/Si(111) substrates prepared at AFIF. To optimize the deposition conditions, substrate temperature and growth rates were varied in a limited range. The layers have been characterized by x-ray diffraction (XRD), electron channeling in a scanning electron microscope (SEM), ion channeling in Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The crystal quality and morphology of the CIS layers grown under identical conditions depend on the Cu/In ratio in the layer. The crystal quality of the Cu-rich layer is superior compared to the In-rich layer. A typical electron channeling pattern of a CuInSe layer is shown in figure 2.

This pattern proves that the layer is epitaxial, untwinned, and of type B lattice orientation with respect to the buffer layer.

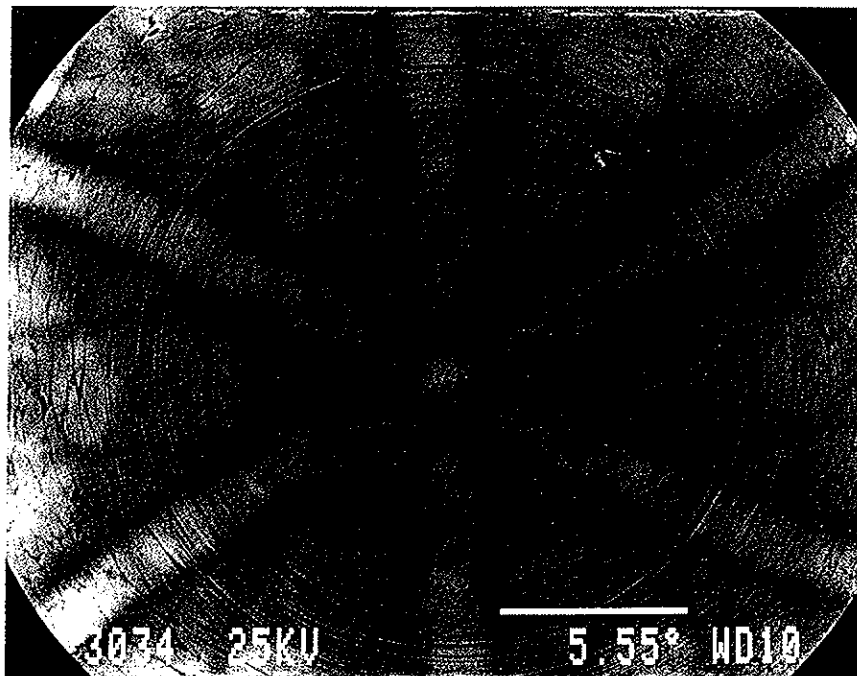


Fig. 2. SEM channeling pattern of  $\text{CuInSe}_2/\text{SrF}_2/\text{Si}$  showing 3-fold symmetry and type B-epitaxy compared to  $\text{SrF}_2$  buffer.

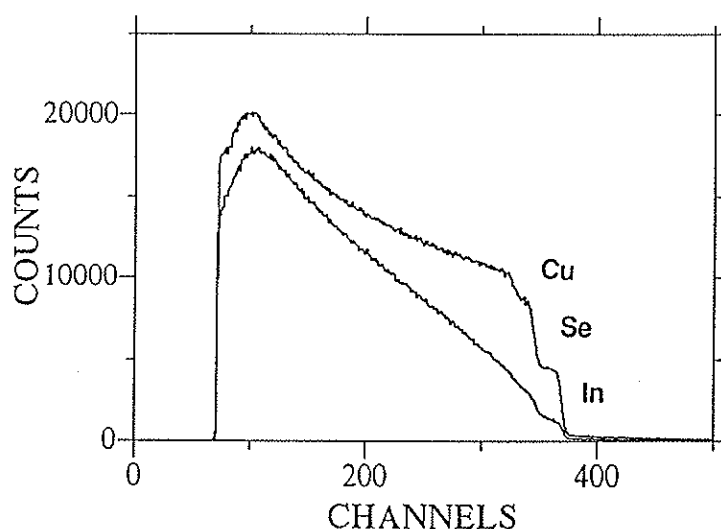
The XPS valence band spectra of In-rich  $\text{CuInSe}_2$  layers on Mo/glass and on  $\text{SrF}_2/\text{Si}$ -substrates are almost similar but in case of Cu-rich layers the valence band spectra are different. The valence band edge is sharp and an additional structure is observed for epitaxial  $\text{CuInSe}_2/\text{SrF}_2/\text{Si}$ . The shape of these spectra are not completely understood at present, but will be of importance for understanding the heterojunction properties.

Figure 3 shows the 2 MeV He-ion Rutherford backscattering (RBS) spectra of a typical  $\text{CuInSe}_2$  layer on  $\text{SrF}_2/\text{Si}(111)$ . The ion channeling minimum yield  $X_{\text{min}}$ . (defined as the ratio of the yield in aligned to random crystallographic direction) is a measure of the single crystal quality. For very high quality,  $X_{\text{min}}$  is below 5%. In these preliminary growth the  $X_{\text{min}}$  is 27%, and is lower for Cu-rich layers compared to In-rich layers.

## 6. Conclusions

In conclusion we have initiated research and development activity for heteroepitaxial growth of  $\text{CuInSe}_2$  layers on  $\text{SrF}_2/\text{Si}$ -substrates for photovoltaic applications. We (collaboration of AFIF Zürich and IPE Stuttgart) already have successfully grown epitaxial  $\text{CuInSe}_2$  layers of different compositions on

RBS 2 MeV  $^4\text{He}^+$  ion channeling  
 $\text{CuInSe}_2/\text{SrF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$   
 $X \text{ min.} \approx 27\%$



$T_s \approx 500^\circ\text{C}$ , Rate  $\approx 5 \text{ \AA/s}$ , Thickness  $\approx 2 \mu\text{m}$

**$X \text{ min.}$  is a measure of crystal quality**

Fig. 3. RBS 2 MeV ion channeling spectra of  $\text{CuInSe}_2/\text{SrF}_2/\text{Si}(111)$  in random and aligned direction. The  $\text{CuInSe}_2$  thickness is about  $2 \mu\text{m}$  and  $X_{\text{min}} \approx 27\%$ .

$\text{SrF}_2/\text{Si}(111)$  substrates, and the epitaxial layers have been characterized. The results of this study were presented at the EC-contractors meetings, and at the Materials Research Society 1993 spring meeting, San Francisco, USA.

The ultra high vacuum evaporation system for the growth of epitaxial and polycrystalline  $\text{CuInSe}_2$  and related multinary compounds has been designed and is being installed at present.

## References

- [1] L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K.-O. Vaterlaus, H.W. Schock, *ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cells with improved performance*, Appl. Phys. Lett. **62**, 597, 1993.
- [2] J. Hedström, H. Ohlsén, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, H.W. Schock, *ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with improved performance*, Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Louisville, May 1993.

## Anhang 2

### Abrechnung Betriebsbuchhaltung

AFIF 1 AUFTRAGSKONTROLLE SEITE: 16  
DATUM: 12.01.93

1510.000 1510 HZ TARIF.:10 EXTERN NEFF  
Solarzellen Dünnschichttech BERECH:MA+KST Bäunleingasse 22  
EROEFF.:010592 ABSCHL:300493 STATUS:IN ARBEIT Postfach  
ZEITART: LOHN...:201 4001 Basel  
PERIODE:010191 BIS...:311292 061/272 30 60

| UNDEN LAUFENDE PERIODE |     |       |         |        |                                 |
|------------------------|-----|-------|---------|--------|---------------------------------|
| MA                     | KST | DATUM | STUNDEN | ANSATZ | BETRAG BEMERKUNG                |
| 310                    |     | TOTAL | 776.00  | 88.00  | 68288.00 BLUNIER ST.            |
| 850                    |     | TOTAL | 999.00  | 104.00 | 103896.00 TIWARI A.N.           |
| 970                    |     | TOTAL | 133.50  | 75.00  | 10012.50 WEIBEL H.              |
| 980                    |     | TOTAL | 87.00   | 128.00 | 11136.00 ZOGG H.                |
|                        |     | TOTAL | 1995.50 | 96.88  | 193332.50                       |
| PERIODE                |     | TOTAL | 1995.50 | 96.88  | 193332.50 VOM 010191 BIS 311292 |

| KOSTEN LAUFENDE PERIODE |     |        |        |        |                                    |
|-------------------------|-----|--------|--------|--------|------------------------------------|
| MA                      | ART | DATUM  | MENGE  | ANSATZ | BETRAG BEMERKUNG                   |
| 4                       |     | 240692 | 325.10 | 1.00   | 325.10 Balzers AG, Balzers         |
| 4                       |     | 270792 | 23.40  | 1.00   | 23.40 Handk.Büromaterial SB        |
| 4                       |     | 010892 | 660.40 | 1.00   | 660.40 Anteil Rg.Physik-Dept.ETH   |
| 4                       |     | 010892 | 67.10  | 1.00   | 67.10 Distrelec, Nänikon           |
| 4                       |     | 010892 | 65.40  | 1.00   | 65.40 Gloor Instruments AG,Uster   |
| 4                       |     | 060892 | 65.85  | 1.00   | 65.85 Balzers, Zürich              |
| 4                       |     | 300992 | 37.00  | 1.00   | 37.00 Anteil Rg. Physik-Dept.ETH   |
| 4                       |     | 031292 | 84.35  | 1.00   | 84.35 Burr-Brown AG, Rüschlikon    |
| 4                       |     | TOTAL  |        |        | 1328.60 VERBRAUCHSMATERIAL         |
| 660                     |     | 260892 | 622.40 | 1.00   | 622.40 AT Registr. 11.Photov.Conf  |
| 660                     |     | 080992 | 454.00 | 1.00   | 454.00 Spesen SB, MBE Konf.Gmünd   |
| 660                     |     | 220992 | 220.00 | 1.00   | 220.00 Spesen AG,Photov.Montreux   |
| 660                     |     | 061092 | 100.00 | 1.00   | 100.00 Spesen SB, Bahn ZH-Stuttg.  |
| 660                     |     | 091092 | 150.00 | 1.00   | 150.00 Spesen AT, Uni Stuttgart    |
| 660                     |     | 191092 | 120.00 | 1.00   | 120.00 Spesen HZ, Eurocis          |
| 660                     |     | 301192 | 82.00  | 1.00   | 82.00 Spesen SB, Stuttgart         |
| 660                     |     | 301192 | 812.00 | 1.00   | 812.00 Spesen AT, Montreux, Stuttg |
| 6                       |     | TOTAL  |        |        | 2560.40 ALLG. AUFWAND              |
| PERIODE                 |     | TOTAL  |        |        | 3889.00 VOM 010191 BIS 311292      |

| FAKTUREN LAUFENDE PERIODE |        |                                     |
|---------------------------|--------|-------------------------------------|
|                           | DATUM  | BETRAG BEMERKUNG                    |
|                           | 011092 | 87500.00 1.Tranche - Mai 92         |
|                           | 311092 | 87500.00 2.Tranche -Nov.92 Rq.67/92 |
| PERIODE                   | TOTAL  | 175000.00 VOM 010191 BIS 311292     |

## JOULE II

Proposal:

### EUROCIS II

**Chalcopyrite Based Thin Film Solar Cells:  
Upscaling for Submodule Production and Fundamental Studies for  
Improved Materials and Devices.**

European Renewable Energy Centers Agency (EUREC-AGENCY)

Zentrum für Solarenergie und Wasserstoffforschung (ZSW),  
Institut für Physikalische Elektronik (IPE) Germany

Royal Institute of Technology (KTH), Sweden

Ecole National Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP), France

Newcastle Polytechnic (NP), Great Britain

Laboratorium voor en Elektronica en Meettechniek (LEM), Belgium

ENEA, Italy

CIEMAT, Spain

Universidad Complutense de Madrid (UCM) Spain

Microchemistry, Finland (MC)

Centre d'Electronique de Montpellier (CEM), France

Arbeitsgemeinschaft für Industrielle Forschung (AFIF/ETH), Switzerland

Contract: JOU2 - CT 92 - 0187

## List of Participants

| Institut                                                                                                                                                | Name                                  | Telephon                       | Telefax                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Royal Institut of Technology<br>KTH-ELECTRUM (KTH)<br>Solid State Electronics<br>P.O. Box 1298<br>S-16428 Kista, Sweden                                 | Dr. Lars Stolt                        | 46-8-752 14 07                 | 46-8-752 77 82                 |
| SWEDISH INSTITUT OF<br>MICROELECTRONICS<br>P.O. Box 1084<br>Isafjordsgatan 22<br>S-164 21 Kista, Sweden                                                 | Jonas Hedström                        | 46-8-752 10 00                 | 46-8-750 54 30                 |
| Laboratoire D'Electrochimie<br>(ENSCP)<br>11, rue Pierre et Marie Curie<br>75231 Paris France                                                           | Dr. Jaques Vedel<br>Dr. Daniel Lincot | 33-1-44276695<br>33-1-43545385 | 33-1-44276750<br>33-1-44276750 |
| NEWCASTLE PHOTOVOLTAICS<br>APPLICATIONS CENTRE<br>EFW5@UK.AC.NPY (NP)<br>University of Northumbria<br>Ellison Place, Newcastle upon Tyne<br>NE1 8ST, UK | Dr. Michael J. Carter<br>Mark Hyland  | 44 91 235 8555                 | 44 91 235 8561                 |
| University of Gent (UG)<br>Department of Electronics<br>and Information Systems<br>Pietersnieuwstraat 41<br>B-9000 Gent Belgium                         | Dr. Marc Burgelman<br>Marc Casteleyn  | 32-91-643381                   | 32-91-643594                   |
| ENTE PER LE NUOVE<br>TECNOLOGIE L'ENERGIA<br>ET L'AMBIENTE (ENEA)<br>Centro Ricerche Fotovoltaiche<br>(CRIF)<br>C.P.32 80055 Portici (NA)<br>Italy      | Dr. Antonio Parretta                  | 081-7723262                    | 081-7766902                    |
| INSTITUTO DE ENERGIAS<br>RENOVABLES (IER-(CIEMAT))<br>Arda. Complutense 22<br>28040 Madrid Spain                                                        | Dr. José Herrero                      | 34-1-1-346 66 70               | 34-1-346 60 37                 |
| UNIVERSIDAD COMPLUTENSE<br>DE MADRID (UCM)<br>Dep. de Fisica Aplicada<br>III. Facultad de Fisicas VCM<br>28040 Madrid Spain                             | Dr. Jacobo Santamaria                 | 1-39444 39 (35)                | 1-3944688                      |

## List of Participants

| Institut                                                                                                                                                                        | Name                                                    | Telephon                                                                                            | Telefax                                      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| MICROCHEMISTRY LTD<br>(MC)<br>Box 45<br>Keilaranta 6<br>SF-02151 Espoo Finland                                                                                                  | Jarmo Skarp                                             | 358-0-450 5707                                                                                      | 358-0-450 5700                               |
| Centre d'Electronique<br>de Montpellier<br>Université Montpellier II<br>Sciences et Techniques<br>(CEM)<br>Place Eugène Bataillon<br>34095 Montpellier Cedex 5<br>France        | Dr. S. Duchemin                                         | 33-67-14-37-16(lab)<br>33-67-14-32-32(office)                                                       | 33-67-54-71-34                               |
| Arbeitsgemeinschaft für<br>industrielle Forschung<br>der GFF an der Eidgenössischen<br>Hochschule Zürich <sup>Technopark</sup><br>AFIF, ETH Hönggerberg (MPT)<br>CH-8093 Zürich | Dr. A. N. Tiwari<br>Dr. Blumier<br><i>u. Zogg</i>       | 41 1 <del>377-21-44 (43)</del><br>41 1 377-22-09<br><i>445 1473</i><br><i>1 474</i><br><i>1 480</i> | 41 1 <del>371-24-19</del><br><i>445 1499</i> |
| Institut für Physikalische<br>Elektronik (IPE)<br>Pfaffenwaldring 47<br>D-7000 Stuttgart 80<br>Germany                                                                          | Dr. H. W. Schock<br>Dr. John Kessler<br>Thomas Walter   | 49-711-685-7180 (7200)<br>49-711-685-7199<br>49-711-685-7184                                        | 49-711-685-7143                              |
| Zentrum für Sonnenenergie-<br>und Wasserstoff-Forschung (ZSW)<br>P.O. Box 801149<br>Pfaffenwaldring 47<br>D-7000 Stuttgart 80<br>Germany                                        | Dr. H. W. Schock<br>Bernhard Dimmler<br>Michael Powalla | 49-711-685-7180 (7200)<br>49-711-685-7200<br>49-711-685-7224                                        | 49-711-685-7143                              |