

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Anwendungsmöglichkeit von mittels metallorganischer chemischer Gasphasendeposition (MOCVD) abgeschiedenem ZnSe als Sperrkontakt in Heterosolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten zu untersuchen. Daraus ergab sich eine zweiteilige Aufgabenstellung: Zum einen waren die Schichteigenschaften von ZnSe auf verschiedenen Substraten in Abhängigkeit von den Abscheidebedingungen im MOCVD-Prozeß zu studieren. Zum anderen waren durch die Charakterisierung der mit ZnSe-Sperrkontakt hergestellten Solarzellen die speziellen Probleme und Möglichkeiten der MOCVD-Methode für die photovoltaische Anwendung aufzuzeigen. Voraussetzung dafür war die Inbetriebnahme einer neuen MOCVD-Anlage und das Auffinden der grundlegenden Prozeßparameter für die ZnSe-Abscheidung, was zu Beginn dieser Arbeit geleistet wurde. Als Substrat für diesen Optimierungsvorgang wurden GaAs-Substrate gewählt, da diese eine gleichbleibende Substratqualität gewährleisten.

ZnSe auf GaAs-Substraten

Durch Optimieren der MOCVD-Prozeßparameter konnten mit den gewählten organischen Ausgangsverbindungen, Ditertiärbutylselenid und Dimethylzink-Triethylamin, auf GaAs(001) bei $T = 340^\circ\text{C}$ und $p = 300$ mbar epitaktische ZnSe(001)-Schichten von hoher kristalliner Qualität abgeschieden werden. Dabei ergab sich in der Photolumineszenz der Schichten das größte Intensitätsverhältnis von exzitonerischer Emission zur Emission tiefer Störstellen bei einem Partialdruckverhältnis der Ausgangsverbindungen von $\text{VI/II} = 1,2$ bei einer Linienbreite von $\Delta E = 2,2$ meV für die Emission gebundener Exzitonen. In der Röntgenbeugung zeigten sich diese ZnSe-Schichten bei $1\ \mu\text{m}$ Dicke relaxiert und erreichten mit einer Halbwertsbreite des (004)-Beugungsreflexes von $\Delta\Theta = 340''$ eine mit Literaturangaben vergleichbare hohe kristalline Qualität.

Um für die photovoltaische Anwendung ein n-leitendes Fenstermaterial zur Verfügung zu stellen, wurde die Dotierung von ZnSe auf GaAs(001) und GaAs(111)B mit 1-Chlor-Butan untersucht. Dabei diente die (111)B-Substratfläche als Modellsystem für die verwandte Chalkopyrit-(112)-Fläche. Während für ZnSe:Cl auf GaAs(001) eine freie Elektronenkonzentration bis zu $n \approx 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ und Leitfähigkeiten bis zu $\sigma = 70\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ erreicht wurden, waren die ZnSe-Schichten auf GaAs(111)B stets hochohmig. Wie mittels ERDA nachgewiesen wurde, war dafür nicht ein mangelnder Dotierstoffeinbau

verantwortlich. Die Chlorkonzentration in den ZnSe/GaAs(111)B-Schichten lag sogar um eine Größenordnung über jener der ZnSe/GaAs(001)-Schichten. Die Ergebnisse aus der Charakterisierung mittels Röntgenbeugung und Photolumineszenz ließen darauf schließen, daß die ZnSe/GaAs(111)B-Schichten infolge einer nicht ausreichenden Materialqualität hochkompensiert waren.

Mit dem Ziel für die Solarzellenherstellung zu niedrigen Prozeßtemperaturen zu gelangen, wurde das Wachstum von ZnSe im kinetisch limitierten Wachstumsbereich für $320^{\circ}\text{C} > T > 250^{\circ}\text{C}$ studiert. Hier konnte gezeigt werden, daß durch photounterstützte Abscheidung nicht nur die Wachstumsrate um einen Faktor 2 - 4 gesteigert, sondern auch die kristalline Qualität der Schichten erhöht werden konnte. Die Materialqualität war jedoch auch hier nicht ausreichend, um eine effektive Dotierung zu erlangen.

ZnSe auf Chalkopyrit-Substraten

Erstmalig konnten ZnSe/CuGaSe₂(001)-Heterostrukturen auf GaAs(001) mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie aufgewachsen werden. Röntgenbeugungsuntersuchungen dokumentieren ein hochorientiertes Wachstum in (001)-Richtung für ZnSe auf Ga-reichen CuGaSe₂(001)-Schichten. Durch Transmissionselektronenbeugung wurde die epitaktische Qualität der ZnSe-Schicht belegt. Außerdem konnten Stapelfehler und Zwillingsbildung beobachtet werden. In der Photolumineszenz von ZnSe auf CuGaSe₂(001) zeigte sich dominierende Emission aus tiefen Störstellen, die auf Kupferkontaminationen in der ZnSe-Schicht hinwies. Eine effektive Dotierung der ZnSe-Schicht konnte vermutlich infolge der Kompensation durch tiefe Störstellen nicht erreicht werden.

Die ZnSe-Abscheidung auf polykristallinen CuGaSe₂- und Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Substraten führte zu einem Wachstum mit (111)-Vorzugsorientierung, die jedoch für abnehmende Wachstumstemperatur immer weniger ausgeprägt war. Es konnte gezeigt werden, daß sich auch auf polykristallinen Chalkopyritsubstraten bei $T < 320^{\circ}\text{C}$ durch photounterstütztes Wachstum die Wachstumsrate um einen Faktor 2-3 erhöhen und die Kristallinität der ZnSe-Schichten verbessern ließ.

Da die Untersuchungen zum Wachstum und zur Dotierung von ZnSe ergaben, daß selbst bei epitaktischen ZnSe-Schichten nur dann eine effektive Dotierung möglich war, wenn eine geringe Defektdichte vorlag, blieb die Anwendungsmöglichkeit von ZnSe für Chalkopyrit-Solarzellen begrenzt auf den Einsatz als dünne, undotierte Pufferschicht, die alternativ zu dem herkömmlichen CdS zwischen Absorber und hochleitender ZnO-Fensterschicht aufgebracht wurde.

ZnO/ZnSe/CuGaSe₂-Solarzellen

Die Anwendung von ZnSe-Pufferschichten für Solarzellen auf der Basis von CuGaSe₂ konnte mit epitaktisch gewachsenen, Einkristall- und polykristallinen Absorbern untersucht werden. Aus der Analyse der Strom-Spannungs-Charakteristik im Dunkeln konnte Rekombination in der Raumladungszone und/oder Tunneln über Störstellenniveaus als dominierender Stromtransportmechanismus der Dioden identifiziert werden.

Für epitaktisch gewachsene Absorber wurde eine stark spannungsabhängige Sammlung der photogenerierten Ladungsträger festgestellt, die den Füllfaktor reduzierte. Das Verhalten der spektralen Quantenausbeute unter positiver Vorspannung deutete auf eine geringe Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in der CuGaSe₂-Schicht hin.

Für Einkristall-Absorber wurde eine unterdrückte Blauempfindlichkeit in der spektralen Quantenausbeute beobachtet, die durch eine hohe Grenzflächenrekombination in Verbindung mit einem tief im Absorber liegenden pn-Übergang erklärt werden konnte. Durch Messungen des EBIC-Tiefenprofils dieser Solarzellen konnte eine Sammlungsfunktion ermittelt werden, die auf einen tief im CuGaSe₂ liegenden pn-Übergang schließen ließ. Der Vergleich mit ZnO/CdS/CuGaSe₂-Einkristall-Solarzellen führte zu dem Schluß, daß durch einen Tempereffekt des MOCVD-Prozesses und/oder thermisch induziertes Eindiffundieren von Zink eine oberflächliche Kompensation eingetreten war, die zu einer Reduktion der Nettoladungsträgerkonzentration im CuGaSe₂-Einkristall geführt hat.

Bei polykristallinem Absorber wurde der Wirkungsgrad durch die unzureichenden Sperreigenschaften der Diode begrenzt. Dies wurde auf eine Degradation der Absorber schon vor der ZnSe-Deposition zurückgeführt. Die spektrale Quantenausbeute verweist auf eine geringe Diffusionslänge in der polykristallinen Schicht.

Die Charakterisierung der ZnO/ZnSe/CuGaSe₂-Solarzellen ergab insgesamt, daß die photovoltaischen Eigenschaften gravierend durch die Qualität der Heterogrenzfläche beeinflußt werden. Weiterhin zeigte sich, daß zum Erreichen hoher Wirkungsgrade eine weitere Optimierung der CuGaSe₂-Absorber nötig ist.

ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Solarzellen

An ZnO/ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Solarzellen mit polykristallinen Absorbern von Siemens Solar Industries wurde der Einfluß der Abscheidparameter der ZnSe-Pufferschichten auf die photovoltaischen Eigenschaften studiert.

Die Temperaturvariation für die MOCVD-Abscheidung ergab eine Reduktion im Wirkungsgrad zum einen für $T \geq 300^\circ\text{C}$ infolge einer höheren thermischen Belastung der Zelle, zum anderen für $T \leq 265^\circ\text{C}$ aufgrund der mit der Temperatur exponentiell

abfallenden Wachstumsrate. Die Variation der Abscheidedauer bei $T = 280^\circ\text{C}$ führte für Abscheidedauern von $t > 3$ min zu einem signifikanten Rückgang im Photostrom. Die spektrale Quantenausbeute offenbarte für diese Zellen eine unterdrückte Blauempfindlichkeit. Als Ursache wurde analog zu dem an den CuGaSe_2 -Einkristall-Solarzellen beobachteten Effekt ein Temper- und/oder Diffusionseffekt angenommen, der zu einem tief im Absorber liegenden pn-Übergang führte. Die Bedeutung des photounterstützten Wachstums lag somit in der Verkürzung der Abscheidedauer und möglicherweise in der verbesserten Kristallinität der ZnSe-Schicht.

$\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Solarzellen mit optimierter ZnSe-Pufferschicht erreichen einen zertifizierten Wirkungsgrad von $\eta = 11,0\%$ und demonstrieren damit die Tauglichkeit des verwandten MOCVD-Prozesses für photovoltaische Anwendungen. Der Gewinn gegenüber Vergleichszellen mit einer konventionellen CdS-Pufferschicht liegt neben der geringeren Toxizität in einer leicht erhöhten Blauempfindlichkeit in der Quantenausbeute, die sich aus einer größeren Bandlücke von ZnSe aber auch aus einer geringeren Schichtdicke ergibt.

Ausblick

Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, kann eine Steigerung der Wirkungsgrade von Chalkopyritsolarzellen mit ZnSe-Pufferschichten aus der MOCVD durch geringere Abscheidetemperaturen und kürzere Prozeßdauern erreicht werden. Limitierend wirkt sich dabei die mit der Temperatur abnehmende Wachstumsrate aus. Daher sollte erwogen werden, ZnSe auch mit anderen Kombinationen von organischen Ausgangsstoffen abzuscheiden, mit denen eine geringere Wachstumstemperatur möglich wird. Dazu kann auf Selenwasserstoff oder die weniger toxischen Selenol-Verbindungen verwiesen werden.

Eine andere Möglichkeit ZnSe-Pufferschichten abzuscheiden, ohne die photoaktive Absorberschicht zu belasten, bietet eine Solarzellenstruktur in Superstratkonfiguration, bei der der Absorber erst zum Schluß abgeschieden wird nach dem Aufbringen der hochleitenden Fensterschicht und der Pufferschicht auf Glas. Dieser Ansatz ist besonders interessant für Tandem-Solarzellen, bei denen der Absorber mit der kleineren Bandlücke (CuInSe_2) in konventioneller Struktur, der Absorber mit der größeren Bandlücke (CuGaSe_2) in Superstratkonfiguration hergestellt wird.