

Teil III

Nachweis atomarer Diffusionsprozesse

Kapitel 6

Resultate aus ERDA-Messungen

Dieses Kapitel präsentiert die Ergebnisse der ERDA-Analysen von Verunreinigungen und Diffusionsprozessen in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen mit Zinkselenid-Pufferschichten. Im Vordergrund stehen dabei die während der Deposition des Zinkselenids mittels CVD bzw. MOCVD stattfindenden Veränderungen der elementaren Zusammensetzung des Absorbers und der Pufferschicht. Ziel der Untersuchungen ist eine Erklärung der in Kapitel 2 nachgewiesenen Verschlechterungen der Solarzellenparameter mit zunehmender Substrattemperatur¹ während der Deposition.

Als erstes werden in Abschnitt 6.1 die Verunreinigungen und die Rauigkeiten der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Absorber bestimmt. Ein Vergleich mit im HMI hergestellten Absorbern zeigt sowohl in allen Systemen vorhandene als auch bei nur einzelnen Depositionsmethoden auftretende Verunreinigungen. Diese können potentiell Einfluß auf die Funktion der Solarzellen haben.

Abschnitt 6.2 beschäftigt sich mit den Verunreinigungen, die nach der Deposition in Pufferschichten nachgewiesen werden. Dabei werden mittels CVD, MOCVD und im chemischen Bad hergestellte ZnSe-Puffer verglichen.

Der dritte Abschnitt 6.3 untersucht Diffusionsprozesse zwischen dem Absorber und der Pufferschicht. Durch den Vergleich verschieden getemperter Strukturen wird an den Energiespektren des Indium eindeutig dessen Diffusion nachgewiesen.

Der Abschnitt 6.4 zeigt mit Hilfe der in Kapitel 5 neu entwickelten Rauigkeitssimulation den Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die Energiespektren. In diesem Zusammenhang werden Näherungen für tiefe Schichten und Rauigkeiten zwischen Schichten diskutiert.

Im Abschnitt 6.5 wird mit Hilfe der Rauigkeitssimulation an einem Referenzsystem die Diffusionskonstante von Indium in einem Zinkselenid-Einkristall ermittelt. Dabei konnten Temperungstemperaturen von nur 350°C verwendet werden, die dem für die ZnSe-Depositionsprozesse relevanten Bereich entsprechen.

Der letzte Abschnitt 6.6 diskutiert die Anwendbarkeit der gefundenen Diffusionskonstante im Referenzsystem auf die qualitativ gefundene Diffusion am Absorber-Pufferschicht-Übergang. Daran anschließend wird der Einfluß der Substrattemperatur auf die Solarzelle diskutiert, der sich aus der Verbindung der nachgewiesenen Diffusion des Indium und den Resultaten aus Kapitel 2 ergibt.

¹bei gleicher Depositionszeit

6.1 Verunreinigungen in Chalkopyrit-Absorbern

Als Ausgangspunkt für die weiteren Untersuchungen werden in diesem Abschnitt die Rauigkeit und die Verunreinigungen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Cu(In,Ga)(S,Se)_2 Absorber (CIGSSe-Absorber) untersucht, die von der Firma Siemens Solar bzw. später Shell Solar von deren Werken in Camarillo/Kalifornien (sogenannten Camarillo-CIGSSe-Absorbern) und München (sogenannten München-CIGSSe-Absorbern) zur Verfügung gestellt wurden [Gay97]. Zum Vergleich der Verunreinigungen im Absorber wurden zusätzlich CuGaSe_2 -Absorber (CGSe-Absorber) untersucht, die mit verschiedenen Verfahren am HMI hergestellt wurden. Erhöhte Konzentrationen an der direkten Oberfläche werden dabei nicht in die Bewertungen der Verunreinigungen mit einbezogen, da diese wahrscheinlich das Resultat des Transportes und des Einbaues der Proben an Luft sind. Die mittels CVD, CSVT, PVD und MOCVD (engl.: PVD - physical vapor deposition; CSVT - closed space vapor transport) am HMI hergestellten Absorber entsprechen dem derzeitigen Standard in der Entwicklung der Absorberabscheidung (Mitte 2002), der sich aber aufgrund des Forschungsstatus dieser Abscheidungstechniken fortlaufend verbessert. Weitere Informationen zu den einzelnen Absorbern finden sich in den folgenden Absätzen.

Die **Camarillo-CIGSSe-Absorber** (Herstellung der untersuchten Absorber 2000-2002) enthalten über den gesamten, ca. $1.2\mu\text{m}$ (Bestimmung mit ERDA $5.7 \cdot 10^{18}\text{At/cm}^2$; SEM-Aufnahme $1.2\mu\text{m}$ - Abbildung 6.2) dicken Absorber im Mittel 0.5At% Wasserstoff, 0.05At% Kohlenstoff sowie 0.07At% Silizium. Zudem werden Anteile von Sauerstoff und Natrium in der Probe nachgewiesen, welche zum Rückkontakt hin von 0.1At% auf 2.0At% (O) bzw. von 0.2At% auf 1.0At% (Na) zunehmen (Tabelle 6.1). Aufgrund der höheren Konzentrationen dieser Elemente in den Schichten unterhalb des Absorbers kann man davon ausgehen, daß das Natrium, das Silizium und der Sauerstoff während der Herstellung des Absorbers aus dem Glassubstrat eindiffundiert sind. Kohlenstoff, Wasserstoff und möglicherweise einige Teile des Sauerstoffs werden während der Herstellung aus der Gasphase in den Absorber mit eingebaut, wahrscheinlich während der Selenisierung der Absorber.

Beim Vergleich verschiedener Proben ergeben sich für die Konzentrationen der Verunreinigungen relative Variationen von bis zu 20% bei Sauerstoff und Natrium und bis zu 100% bei Wasserstoff, Kohlenstoff und Silizium. Die mittleren Dicken der Proben variieren um ca. 10%. Keiner der untersuchten Camarillo-CIGSSe-Absorber zeigte während der ERDA-Messungen Änderungen der Probenzusammensetzung oder Zersetzungserscheinungen.

Die **München-CIGSSe-Absorber** (Herstellung bis 2002) zeigten ohne zusätzliche Bedeckung durch eine Puffer- oder Fensterschicht Instabilitäten während der ERDA-Analysen. Teile des Absorbers in der Größe von ca. 1mm^2 platzten während der Messungen vom Rückkontakt ab. In den Energiespektren der ERDA-Messungen zeigte sich dies deutlich durch Molybdän-Ejektile mit Energien, die Streuprozessen an der Oberfläche entsprechen. Durch eine Verringerung der Stromdichte des Primärstrahles kann dieser Effekt verzögert werden, was eine Bestimmung der Konzentrationen der Verunreinigungen ermöglicht, dabei aber die Detektionsgrenze auf ca. 0.1At% verschlechtert.

Im Vergleich zum Absorber aus Camarillo weist der Münchner Absorber deutlich

höhere Verunreinigungen von Silizium und Sauerstoff auf. Die geringeren Variationen bei der Bestimmung des Natrium-Anteils im Absorber im Vergleich zum Camarillo-Absorber sind hingegen auf die höhere Rauigkeit dieses Absorbers zurückzuführen. Kohlenstoff, der im Camarillo-Absorber Konzentrationen von 0.05At% hat, wurde nicht in Konzentrationen oberhalb des Detektionslimits von 0.1At% gefunden. Die Dicke der Absorberschicht ist mit $1.8\mu\text{m}$ (Bestimmung mit ERDA $8.5 \cdot 10^{18}\text{At}/\text{cm}^2$; SEM-Aufnahme $\sim 2\mu\text{m}$) um ca. 50% größer als für Camarillo-Absorber.

CVD-CGSe-Absorber [Mey00] werden im selben Reaktor wie die CVD-ZnSe-Schichten hergestellt. Bei diesen Schichten werden als Transportgase Wasserstoff, Jod und Chlorwasserstoff (HCl) zur Herstellung von CuGaSe_2 verwendet. Aufgrund der hohen Rauigkeit des untersuchten $1.2\mu\text{m}$ (ERDA-Messung $5.5 \cdot 10^{18}\text{At}/\text{cm}^2$) dicken Absorbers lassen sich über die Tiefenverteilung der Verunreinigungen keine Aussagen treffen. Aus dem gleichen Grund ist auch eine Unterscheidung der Verunreinigungen im Absorber von denen des darunter befindlichen Glases nur bedingt möglich. Bei den ERDA-Messungen wurden keine Anteile der Transportgasanteile Jod und Chlor gefunden, wobei das Detektionslimit bei homogener Verteilung bei ca. 0.02At% liegt. Dies ist insbesondere deshalb interessant, da in den CVD-ZnSe-Pufferschichten erhebliche Mengen von Jod eingebaut werden (Abschnitt 6.2).

Die **CSVT-CGSe-Absorber** [Rus03] stammen von den ersten erfolgreich abgeschiedenen CuGaSe_2 Absorbern dieser Anlage, bei denen wie in im CVD-Prozeß Chlorwasserstoff (HCl) als Transportgas verwendet wird. Aufgrund der geringeren Abstände zwischen Ausgangsmaterial und Probe im Vergleich zur CVD-Anlage erhöht sich die Wachstumsrate. In den resultierenden Proben wurde weniger Wasserstoff als bei der CVD-Methode eingebaut, dafür fanden sich größere Mengen an Chlor. Zudem diffundieren bei den CSVT-Proben eindeutig Natrium und Sauerstoff aus dem Glassubstrat in den Absorber.

Die untersuchten **PVD-CGSe-Absorber** [Sch02] und **MOCVD-CGSe-Absorber** [Bau01] wurden auf GaAs abgeschieden, da daran Experimente zur Untersuchung der optischen und elektrischen Eigenschaften durchgeführt werden. Deshalb finden sich in diesen Absorbern auch keine Anteile von Natrium und Silizium. Die jeweiligen Anteile von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff werden bei der Deposition der Absorberschichten eingebracht.

Tab. 6.1: Verunreinigungen in CIGSSe- und CGSe-Absorberschichten für verschiedene Abscheideverfahren

Absorbermaterial	Verunreinigungen in At%					
	H	C	O	Na	Si	sonstige
Shell-CIGSSe-Camarillo	0.5	0.05	0.1-2.0 [#]	0.2-1.0 [#]	0.07	-
Shell-CIGSSe-München	0.7	<0.1 [*]	1.5-2.0 [#]	0.3-0.4 [#]	0.6-0.8 [#]	-
CVD-CGSe-Absorber	0.12	0.03	0.3	0.05	<0.02 [*]	I,Cl <0.02 [*]
CSVT-CGSe-Absorber	0.05	0.08	0.15-3.0 [#]	0.2-3.0 [#]	<0.01 [*]	Cl 0-3 [#]
PVD-CGSe-Absorber ⁺	0.005	0.005	0.01	<0.002 [*]	<0.002 [*]	-
MOCVD-CGSe-Absorber ⁺	0.2	0.05	0.06	<0.002 [*]	<0.002 [*]	-

* Detektionslimit

zum Rückkontakt zunehmende Konzentration

+ CuGaSe_2 -Schicht auf GaAs-Wafer abgeschieden

Die **Rauhigkeit der Shell-CIGSSe-Absorber** ist für die beiden Absorbertypen deutlich unterschiedlich. Im Vergleich sind bei den Münchner Absorbern in den AFM-Bildern deutlich größere Kristalle als bei den Absorbern aus Camarillo zu erkennen (Abbildungen 6.1 (a),(b)). Daraus folgen eine ca. 60% höhere Rauhigkeit und eine ca. 40% größere Korrelationslänge beim Münchner-Absorber im Vergleich zum Absorber aus Camarillo. Der aus diesen Werten berechenbare kritische Winkel α_C liegt für den Münchner Absorber unter 70° , was zusätzliche Korrekturen bei der Simulation von Elementespektren aus ERDA-Messungen mit dem langen Flugarm erforderlich macht (Tabelle 6.2).

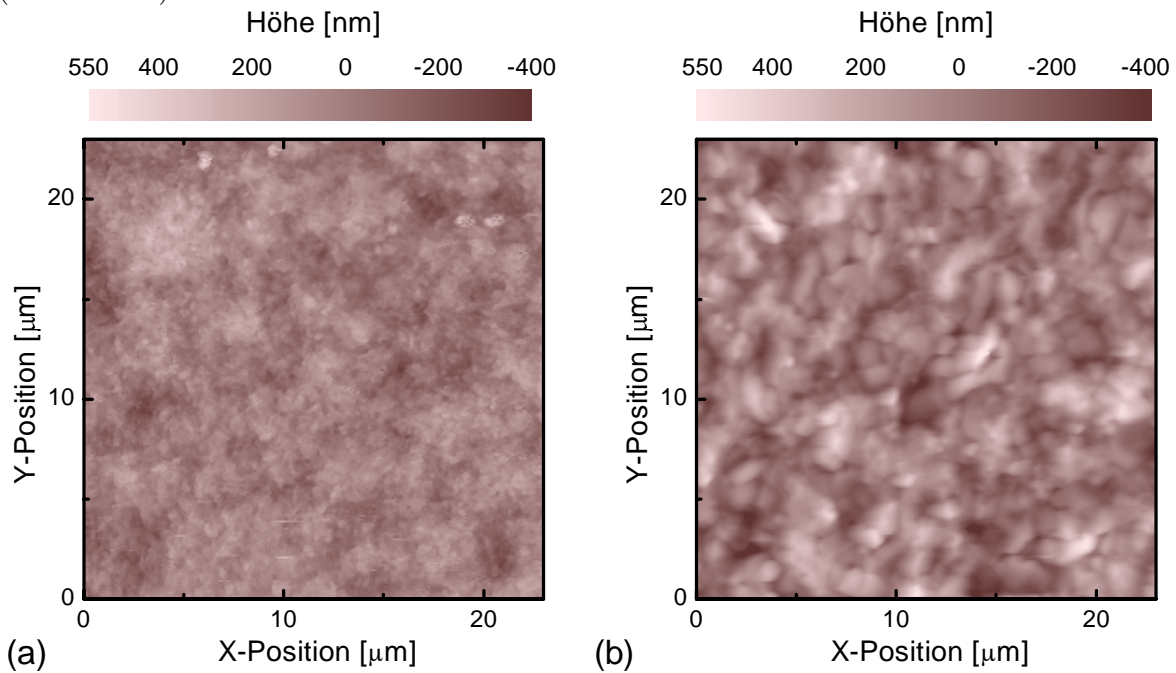


Abb. 6.1: AFM-Bilder von CIGSSe-Absorbern Shell Camarillo (a) und München (b)

Tab. 6.2: Rauigkeitsparameter der Absorber von Shell Solar

Materialsystem	Rauhigkeit ς [nm] (Abs. 5.1.2)	Korrelationslänge κ [nm] (Abs. 5.1.3)	kritischer Winkel α_c [°] (Abs. 5.1.6)
Shell-CIGSSe-Camarillo	95 ± 7	820 ± 30	77 ± 2
Shell-CIGSSe-München	150 ± 10	600 ± 20	63 ± 3

6.2 Depositionsabhängige Verunreinigungen in ZnSe-Pufferschichten

Der Einbau von Verunreinigungen in ZnSe-Pufferschichten, die auf die verschiedenen Absorber abgeschieden werden um die photovolatische Effizienz zu verbessern, wurden ebenfalls mit ERDA untersucht. Dafür wurden ZnSe-Schichten mittels CVD-, MOCVD- und CBD-Methode auf Camarillo- und München-CIGSSe-Absorber abgeschieden (Abschnitt 1.1).

Bei der **Herstellung** mittels CVD bzw. MOCVD wurden ZnSe-Schichten mit Dicken von einigen 10nm bis zu 1000nm auf die beiden CIGSSe-Absorber abgeschieden. Beim CVD-Prozeß wurden dabei Substrattemperaturen von 350°C und Depositionszeiten von bis zu 3 Stunden verwendet. Mittels MOCVD hergestellte ZnSe-Schichten wurden bei Substrattemperaturen von 280°C mit Hilfe des Photoassistierten Wachstums - PAG (Abschnitt 1.1.2) sowie bei 350°C ohne PAG in bis zu 80 Minuten aufgewachsen. Die Variation der Schichtdicke erfolgte durch die Wahl der Depositionszeiten. Die restlichen Depositionsparameter wurden konstant gehalten, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zwischen den Schichten zu gewährleisten.

Die Untersuchung von dicken Schichten ermöglicht die Unterscheidung der Verunreinigungen von ZnSe-Schicht und Absorber sowie den qualitativen Nachweis von Diffusionsprozessen zwischen den beiden Schichten (Abschnitt 6.3) trotz der Höhendifferenzen der Absorber 2ζ von 200nm bis 300nm (Tabelle 6.2). Durch den Vergleich der unterschiedlich dicken Schichten lassen sich Rückschlüsse auf die Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf dünnere Schichten, wie sie bei der Herstellung von Solarzellen verwendet werden, gewinnen.

Zum Vergleich zu den mittels CVD bzw. MOCVD erhaltenen ZnSe-Schichten wurden auch durch CBD erzeugte Schichten auf München-CIGSSe-Absorbern untersucht [Eis02]. Dabei lagen die maximalen Dicken aufgrund des Abscheideverfahrens bei 60nm. Die **Rauhigkeit** der abgeschiedenen ZnSe-Schichten hängt sowohl vom darunter liegenden Absorber als auch von der Dicke der Schicht selbst ab. Abbildung 6.2 zeigt eine Querschnittsaufnahme eines Camarillo-CIGSSe-Absorbers, auf dem eine 60nm dicke ZnSe-Schicht mittels MOCVD aufgebracht wurde. Die ZnSe-Schicht bedeckt den Absorber dabei, ohne daß makroskopische Störungen zwischen den Schichten zu erkennen sind. Daraus folgt für dünne Schichten eine ähnliche Rauhigkeit wie für die Absorber selbst. Da die Aufnahme unter einem Winkel von 70° relativ zur Oberflächennormalen aufgenommen wurde, gibt sie einen guten Eindruck über den Einfluß der Rauhigkeit für die Ionen bei den ERDA-Messungen wieder. Diese treffen bei Nutzung des langen Flugarmes der ERDA-Meßapparatur unter dem selben Winkel auf die Probe.

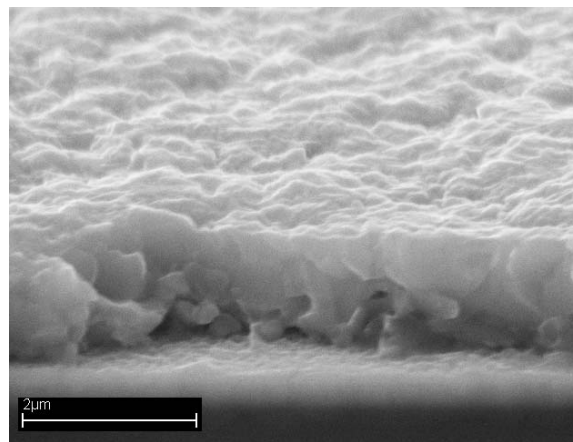


Abb. 6.2: SEM-Aufnahme des Querschnitts (Beobachtungswinkel 70° zur Oberflächennormalen) eines 1,2µm dicken ($5,7 \cdot 10^{18} \text{ At/cm}^2$) Camarillo-CIGSSe-Absorbers auf dem eine 60nm ($260 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$) dicke, mittels MOCVD gewachsene ZnSe-Schicht abgeschieden wurde

Mit zunehmender Dicke der ZnSe-Schicht steigt die Oberflächenrauigkeit des Gesamtsystems aus Absorber und Pufferschicht. Dies ist das Resultat der Summierung der Ausgangsrauigkeit des Absorbers und der zunehmenden Rauigkeit der Pufferschicht. Die Korrelationslänge κ verändert sich in Abhängigkeit vom Abscheideverfahren. ZnSe-Schichten, die mit dem CVD-Prozeß abgeschieden wurden, weisen deutlich geringere Korrelationslängen auf als Schichten, deren Herstellung mit dem MOCVD-Verfahren erfolgte. Die Rauigkeitsparameter von dicken Schichten, die mittels CVD bzw. MOCVD auf Shell Camarillo bzw. München Absorber aufgebracht wurden, sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt. In diesen Schichtsystemen wird in Abschnitt 6.3 die qualitative Diffusion von Indium untersucht.

Tab. 6.3: Rauigkeitsparameter von dicken ZnSe-Schichten auf CIGSSe-Absorbern

Materialsystem	Rauigkeit ς [nm] (Abs. 5.1.2)	Korrelationslänge κ [nm] (Abs. 5.1.3)	kritischer Winkel α_c [°] (Abs. 5.1.6)
Camarillo-CIGSSe-Abs./ 460nm CVD-ZnSe (Abb. 6.7)	130±10	420±20	58 ± 3
München-CIGSSe-Abs./ 950nm MOCVD-ZnSe (Abb. 6.8)	210±10	1250±30	71 ± 2

Die **Verunreinigungen** in den deponierten ZnSe-Schichten konnten mittels ERDA als absolute Konzentrationen direkt bestimmt werden. Die Abbildungen 6.3 und 6.4 zeigen die Scatterplots von ERDA-Messungen einer mittels CVD und einer mittels MOCVD abgeschiedenen ZnSe-Schicht auf einem Camarillo-CIGSSe-Absorber. In beiden Fällen ist der aus $4 \cdot 10^{12}$ Xe-Projektilen resultierende Scatterplot dargestellt. Unterschiede in den Darstellungen ergeben sich durch eine unterschiedliche Flugzeiteichung (Vergleich der Y-Achsen links und rechts), die Verwendung von $^{136}\text{Xe}^{16+}$ zur Trennung von Jod und Xenon in Abbildung 6.3 und durch leicht unterschiedlichen Energien der Primärionen (243MeV und 230MeV). Zudem sind die Dicken der ZnSe-Schichten nicht identisch (110nm bzw. 460nm), was vor allem an der Verschiebung der Hoch- und Niederenergieflanken der Spektren (Energie des oberen bzw. unteren Endes der Ereignisse) von Schwefel, Zink, Selen, Molybdän und Indium sichtbar wird. Das Isotop ^{68}Zn läßt sich bei einer Vergrößerung des betreffenden Bereiches vom Kupfer trennen (Abbildung 6.5). Beide Messungen wurden mit dem langen Flugzeitleteleskop durchgeführt. Für den Nachweis von Wasserstoff muß zusätzlich die kurze Flugstrecke verwendet werden.

In beiden Abbildungen sind neben den Elementen der Schichten (S,Cu,Zn,Ga,Se,In,Mo) auch die Verunreinigungen durch Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Natrium (Na) und im Fall der mittels CVD hergestellten Schicht auch Jod (I) zu erkennen.

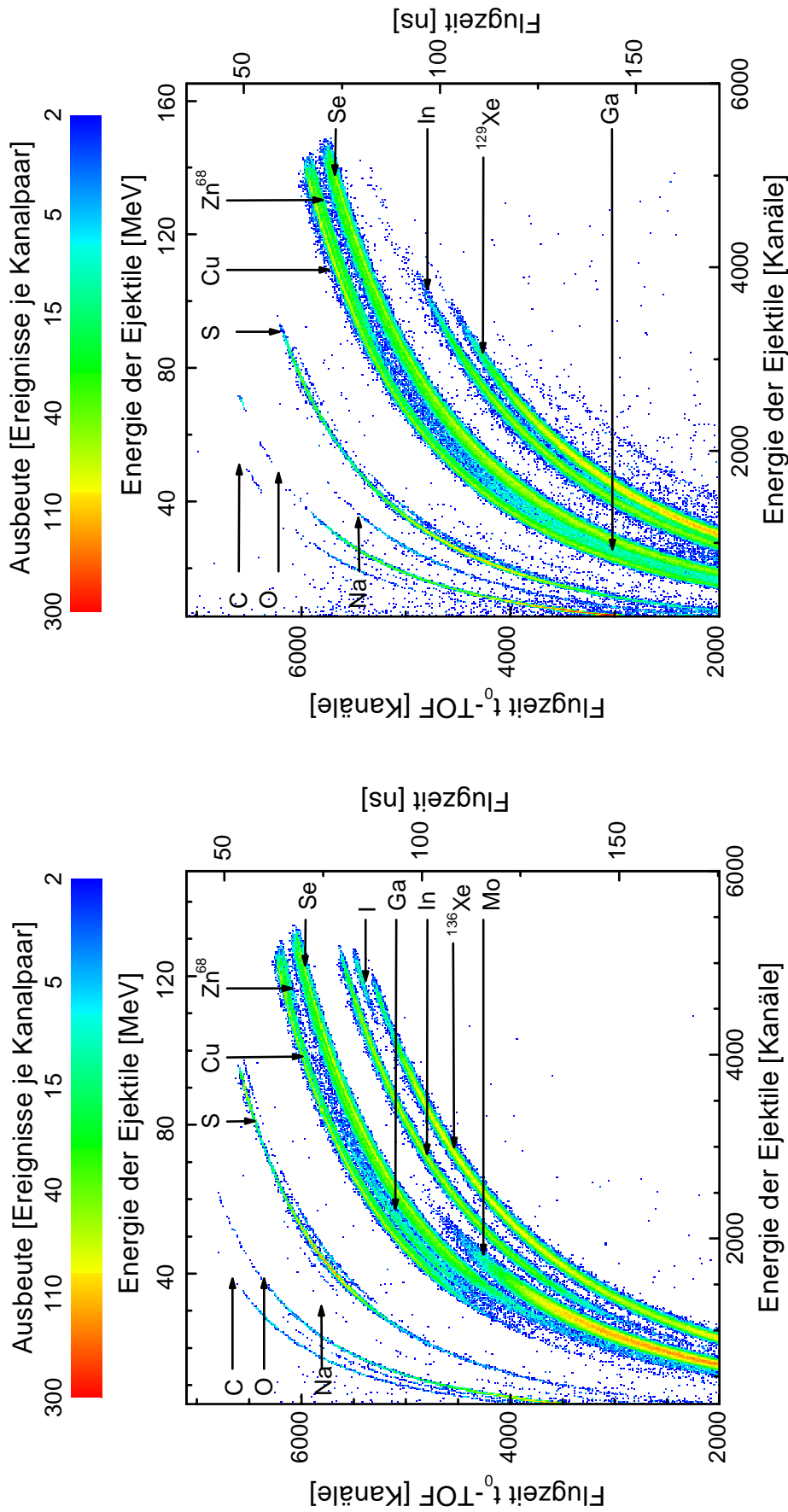


Abb. 6.3: Scatterplot (Abschnitt 3.3.1) gemessen an einer 110nm ($500 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$) dicken, mit CVD abgeschiedenen ZnSe-Schicht auf einem Camarillo-CIGS₂-Absorber; Projektil $^{136}\text{Xe}^{16+}$ 243MeV; $Q = 4 \cdot 10^{12}$ Projektile; Messung mit langem Flugzeitleteleskop $\alpha = \beta = 70^\circ$; Abscheidung des ZnSe in der CVD-Anlage bei 350°C Substrattemperatur in 3 Stunden; Temperatur des Jods im Quellenofen 40°C .

Abb. 6.4: Scatterplot (Abschnitt 3.3.1) gemessen an einer 420nm ($1900 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$) dicken, mit MOCVD abgeschiedenen ZnSe-Schicht auf einem Camarillo-CIGS₂-Absorber; Projektil $^{129}\text{Xe}^{15+}$ 230MeV; $Q = 4 \cdot 10^{12}$ Projektile; Messung mit langem Flugzeitleteleskop $\alpha = \beta = 70^\circ$; Abscheidung des ZnSe in der MOCVD-Anlage bei 280°C Substrattemperatur in 1 Stunde mit PAG

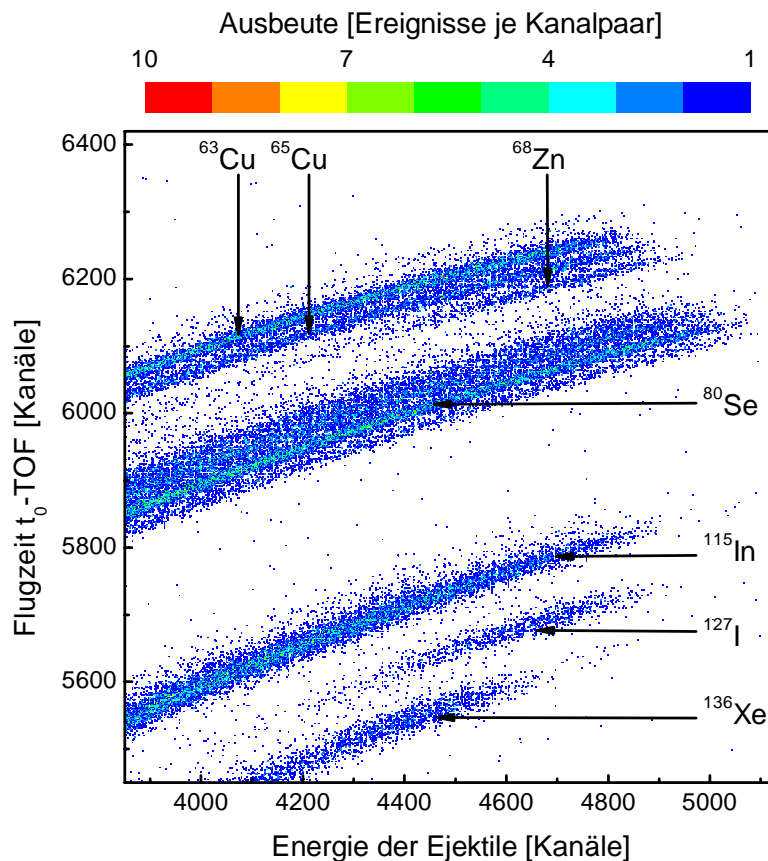


Abb. 6.5: Detailausschnitt zum in Abbildung 6.3 dargestellten Scatterplot. Die Abbildung zeigt, daß die Gesamtauflösung der Messung für oberflächennahe Schichten so gut ist, daß sich das Isotop ^{68}Zn von Isotopen des Kupfers ^{63}Cu ^{65}Cu und des Zink ^{64}Zn , ^{66}Zn trennen läßt.

Aufgrund der unterschiedlichen Ausgangsstoffe für die Herstellung des ZnSe und der Umgebung, in der die Schicht abgeschieden wird, kommt es zu Einlagerungen unterschiedlicher chemischer Elemente während des Wachstums. Bei der Untersuchung von Schichten mit verschiedenen Dicken zeigten sich bei den mit der CVD-, MOCVD- und CBD-Methode hergestellten Proben Verunreinigungen von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, und im Fall der CVD-Methode Jod (Tabelle 6.4). Im oberflächennahen Bereich wurden erhöhte Konzentrationen der Verunreinigungen von Sauerstoff und Kohlenstoff gefunden. Bei Schichten von weniger als 50nm Dicke wird es schwierig, die Bereiche von Oberfläche und ZnSe-Schicht und den Übergang zum Absorber voneinander zu trennen. Es konnten keine signifikanten Änderungen der Konzentrationen in Abhängigkeit von der Schichtdicke festgestellt werden.

Die **Verunreinigungen** bei mittels **CVD-Methode** hergestellten ZnSe-Schichten wurden sowohl auf Absorbermaterial als auch auf Schichtsystemen aus ZnO/Mo/Glas untersucht. Bei allen Proben sind Sauerstoff und Jod als chemische Elemente innerhalb der Zinkselenid-Schichten nachweisbar.

Sauerstoff wurde in Konzentrationen von 0.2 At% bis 0.5 At% gefunden. Da die Deposition in einer Sauerstoff-freien Atmosphäre stattfand, kommt der Sauerstoff

aus darunter liegenden Schichten, in denen vergleichbare Sauerstoff-Konzentrationen nachweisbar sind. In einigen Fällen wurde zusätzlich eine hohe Konzentration von Sauerstoff direkt an der Oberfläche gefunden, die dem Resultat einer Reaktion der Zinkselenid-Schicht mit Luft zwischen der Herstellung und der Messung der Probe zugeschrieben werden. Deshalb wurden die Proben - soweit möglich - in inerter Umgebung gelagert.

Jod wurde in Konzentrationen von 6 At% bis 10 At% in den mit der CVD-Methode hergestellten Proben gefunden. Da kein Jod in den unter dem Zinkselenid liegenden Schichten gefunden wurde und Jod als Transportgas für Zink dient, liegt die Erklärung für das Jod in der ZnSe-Schicht im Einbau aus der Atmosphäre während der Deposition. In der Arbeit von [Rum01] wurde in äquivalenten Schichten mit XRD-Messungen eine tetragonale ZnI_2 -Phase nachgewiesen, deren Konzentration allerdings mit unter 0.3% angegeben wird. Demnach muß sich der größte Teil des Jods in anderen Verbindungen in der ZnSe-Schicht einbauen.

Die relativ hohen Konzentrationen des Jod im Zinkselenid haben am Anfang der Arbeit die Frage aufgeworfen, in wie weit es die Degradation von Solarzellen beeinflusst. Untersuchungen von Proben, bei denen das Transportgas mit unterschiedlichen Mengen von Jod angereichert wurde, zeigen eine deutliche Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit der ZnSe-Schichten bei gleichbleibender Jod-Konzentration in der Schicht. Dies korreliert gut mit einem transportlimitierten Wachstumsmodell. Die Variation der Proben temperatur während des Wachstums zeigt erst für Temperaturen über 350°C einen abnehmenden Anteil des Jods in der ZnSe-Schicht. Bei Solarzellen mit derartigen ZnSe-Puffern werden allerdings auch keine nutzbaren Wirkungsgrade mehr erreicht.

Im für die Präparation der Pufferschichten für Solarzellen verwendeten Temperaturbereich bis 350°C konnte kein Zusammenhang zwischen der Jod-Konzentration und den Solarzellenparametern festgestellt werden. Die aus den ERDA-Messungen resultierenden Energiespektren für Jod zeigen auch keine Umverteilung des Jods von der Pufferschicht in den Absorber. Beide Resultate sprechen somit gegen einen Einfluß der Jod-Konzentration auf die Verschlechterung der Solarzellenparameter mit zunehmender Substrattemperatur. Zudem treten die gleichen Verschlechterungen auch bei mittels MOCVD-Prozeß hergestellten Pufferschichten auf (Abschnitt 1.4).

Die **Verunreinigungen** von mit der **MOCVD-Methode** hergestellten Schichten weisen eine andere Zusammensetzung auf, als bei den Proben aus dem CVD-Prozeß. Hier sind Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff in geringen Mengen zu finden (Tabelle 6.4). Die Konzentration dieser Elemente hat keine erkennbare Abhängigkeit von der Depositionsdauer der Schichten. Da auch diese Schichten in inerter Umgebung gewachsen wurden, kommen als Quellen für die Verunreinigungen nur die organischen Anteile der Quellmaterialien oder die Diffusion dieser Elemente aus den darunter liegenden Schichten in Frage.

Als Vergleich zu den beiden anderen Methoden wurden auch ZnSe-Schichten auf Verunreinigungen untersucht, die im **chemischen Bad (CBD)** abgeschieden wurden. Im Unterschied zu den beiden anderen Verfahren, wird die Probe dabei nicht auf Temperaturen von mehr als 150°C erhitzt. In diesen Proben wurden große Mengen von Wasserstoff (5 bis 20 At%), Kohlenstoff (6 bis 8 At%), Stickstoff (2 bis 3 At%) und Sauerstoff (1 bis 5 At%) gefunden. Die Konzentrationen hängen bei diesen Proben

erheblich von den Herstellungsparametern und den Schichtdicken ab und streuen sehr stark. Generell kann aber gesagt werden, daß die gefundenen Verunreinigungen deutlich höhere Konzentrationen aufweisen als bei den beiden vorher betrachteten Methoden. Dies beeinflußt die Funktion dieser Pufferschichten in Solarzellen allerdings nicht [Eis02].

Tab. 6.4: Verunreinigungen in ZnSe-Schichten für verschiedene Abscheideverfahren

Pufferschicht	H [At%]	C [At%]	N [At%]	O [At%]	I [At%]
CVD-ZnSe	0.4	0.5 ⁺ /0.04-0.05	<0.01 [#]	0.6 ⁺ /0.2-0.3	6-10
MOCVD-ZnSe	*	0.2-0.3	≤0.03	0.1-0.2	-
CBD-ZnSe	5-20	6-8	2-3	1-5	-

Detektionslimit

+ erhöhte Konzentration an der Oberfläche

* nicht mit dem kurzen Flugzeitleteleskop gemessen

Bei der **thermischen Nachbehandlung** von Schichtstrukturen aus Glas, Absorber und ZnSe-Schichten, erzeugt im CVD bzw. MOCVD-Prozeß, wurden die Proben für Zeiten von einigen Minuten bis zu mehreren Stunden Temperaturen zwischen 260°C und 550°C ausgesetzt. Bis zu Temperaturen von 400°C zeigten sich dabei keine signifikanten Änderungen der Konzentrationen von Verunreinigungen im Absorber (außer der in Abschnitt 6.3 vorgestellten Diffusion von Indium). Erst bei Temperungen bei 550°C für 5h zeigte sich eine Erhöhung der Konzentrationen von Natrium auf 0.3%, welches aus dem Glassubstrat ausdiffundiert.

Die thermische Nachbehandlung der Proben wurde unter inerten Bedingungen durchgeführt. Im Fall der CVD-ZnSe-Proben geschah dies in einer geschlossenen Ampulle mit 0.2bar Argon-Atmosphäre, die im Rohrzonenofen erhitzt wurde. Die MOCVD-ZnSe-Proben wurden im MOCVD-Reaktor unter Stickstoff-Atmosphäre thermisch nachbehandelt, wodurch die Proben vorher in inerte Umgebung bleiben konnten.

6.3 Qualitativer Nachweis der In-Diffusion an der Absorber/Puffer-Grenzfläche

Diffusionsprozesse während der Deposition der ZnSe-Pufferschichten zwischen den Schichten der Solarzelle² (Abbildung 1.1), bestehend aus den auf Glas gestapelten Schichten Molybdän / CIGSSe-Absorber / ZnSe-Puffer, können die Funktion der resultierenden Zellen signifikant beeinflussen. Deshalb ist die Untersuchung von Diffusionsprozessen zwischen den Schichten mittels ERDA äußerst wichtig und ein entscheidender Schwerpunkt der Arbeit.

Diffusionsprozesse wurden an Systemen aus CIGSSe-Absorbern und ZnSe-Deckschichten mit Dicken von einigen 100nm untersucht. Dabei konnte der qualitative Nachweis der Diffusion von Indium aus dem Absorber in die ZnSe-Schicht als Folge der thermischen Einflüsse während der Deposition der Deckschicht in zwei unterschiedlich

²die bis zur Abscheidung des ZnSe vorhandenen Schichten

hergestellten Probengruppen erbracht werden³. Aufgrund der Beschaffenheit der Proben, d.h. der Rauigkeiten der Grenzfläche zwischen Absorber und ZnSe-Schicht und der Oberfläche der ZnSe-Schicht, kann die Diffusion an diesem Materialsystem zunächst nur qualitativ untersucht werden (Abschnitt 6.4).

Die Schichtdicke der Pufferschicht muß deutlich größer als die Summe der Rauigkeiten in den untersuchten CIGSSe-Absorber/ZnSe-Materialsystemen sein (Tabellen 6.2, 6.3), um mit der ERDA-Methode Diffusionsprozesse in den polykristallinen Materialsystemen verlässlich nachweisen zu können (Abschnitt 6.4). Deshalb wurden für die Untersuchungen Schichtsysteme mit ZnSe-Schichten verwendet, deren Dicke im Vergleich zu den Strukturen für die Herstellung von Solarzellen größer ist. Aufgrund der vorangegangenen Untersuchungen zum Einfluß der Depositionszeit der Pufferschicht auf die Struktur [Rum01] und die Zusammensetzung der Schichten (Abschnitt 6.2) wird durch die Skalierung kein Einfluß auf die Diffusion erwartet. Aus den längeren Depositionszeiten ergeben sich lediglich entsprechend modifizierte Diffusionszeiten.

Die erste Probengruppe, in der die Diffusion von Indium nachgewiesen werden konnte, besteht aus einem Absorber von Shell Camarillo, auf den mittels CVD-Prozeß 480nm ZnSe in 3 Stunden bei 350°C abgeschieden wurde (über den Abbildungen 6.6(b)-(d) schematisch dargestellt). Einige der Proben wurden zusätzlich thermisch nachbehandelt. Die verwendeten Temperaturen lagen dabei zwischen der Depositionstemperatur des ZnSe von 350°C und Temperaturen von 600°C, ab denen sich die Struktur zu zersetzen beginnt. Die Nachbehandlung erhöht die mittlere, thermisch aktivierte atomare Diffusionslänge in diesen Proben.

Zum qualitativen Nachweis von Diffusionsprozessen wurden alle diese Proben mittels ERDA vermessen. Dabei wurden ⁸⁶Kr-Projektile mit Energien von 143MeV und das lange Flugzeitleteleskop mit einem Streuwinkel von $\phi = 40^\circ$ verwendet. Die Anzahl der detektierten Ejektile, die Ausbeuten, in den daraus extrahierten Energiespektren wurden normiert, indem sie durch die Zahl der verwendeten Projektile Q und den Raumwinkel Ω geteilt wurden (Formel 3.4). Dadurch lassen sich Ausbeuten in den Energiespektren direkt miteinander vergleichen.

Abbildung 6.6 zeigt einen Vergleich von Schwefel-Spektren, d.h. der normierten Ausbeuten als Funktion der Ejektilenergie E_3 , von einer unbehandelten (Abbildung 6.6(b)) und zwei nachgetemperten Proben (Abbildungen 6.6(c),(d)). Wie für die Energiespektren aller anderen chemischen Elemente, außer denen des Indium, bleibt die Energieauflösung σ konstant. Im Fall der dargestellten Schwefel-Spektren beträgt die aus den Energiespektren bestimmte Auflösung $\sigma = 3.5\text{MeV}$ (Kurven in den Abbildungen 6.6(a)-(c), senkrechte Linien entsprechen Energien $E_3(\bar{d}) - \sigma$, $E_3(\sigma)$ und $E_3(\bar{d}) + \sigma$). Diese Auflösung läßt sich auch theoretisch aus den Anteilen der Energieauflösung (Abschnitt 4.4.1) und den Rauigkeiten an der Oberfläche $\zeta = 120\text{nm}$ und am Absorber/Puffer-Übergang $\zeta = 90\text{nm}$ rekonstruieren (Abschnitt 6.4).

Bei den beiden Schwefel-Spektren, die bei Temperaturen von 400°C für 5 Stunden (Abbildung 6.6(c)) bzw. 560°C für 6.5 Stunden (Abbildung 6.6(d)) nachbehandelt wurden, tritt eine leichte Verschiebung des Energiespektrums (Vergleich der gestrichelten Linien in den Abbildungen 6.6(a)-(c)) zu höheren Energien im Vergleich zum Schwefel-Spektrum der unbehandelten Probe auf (Abbildung 6.6(b)). Die

³Details s.u.

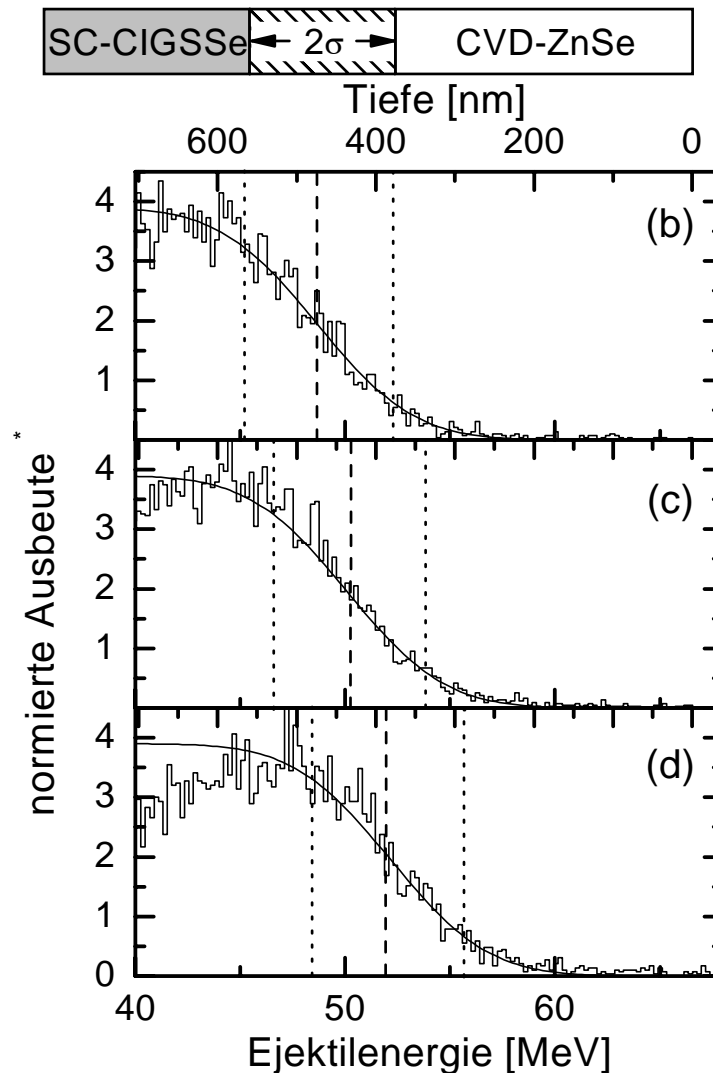


Abb. 6.6: Erste Probengruppe (symbolische Darstellung des Aufbaus über allen Spektren) aus $\bar{d}=460\text{nm}$ CVD-ZnSe und Camarillo-CIGSSe-Absorber (SC-CIGSSe) mit einer Energieauflösung von 3.5MeV (schraffierter Bereich). (b-d) Schwefel-Spektren und Fitfunktion zur Ermittlung der Schichtdicken (gestrichelte Linie) und der Energieauflösungen (gepunktete Linien). Die Ausbeute als Funktion der Ejektilenergie wurde nach Formel 3.4 durch Division der detektierten Ejektile A durch die Anzahl der Projektile Q und den Raumwinkel des Detektors Ω und Skalierung mit 10^9 normiert. (a) wegen Vergleich mit Abbildung 6.7 ausgelassen (b) - gemessenes S-Spektrum nach der Deposition der Pufferschicht und Simulation ($\bar{d}=480\text{nm}$; $\sigma=3.5\text{MeV}$). (c) - gemessenes S-Spektrum nach thermischer Nachbehandlung für 5h bei 400°C und Simulation ($\bar{d}=440\text{nm}$; $\sigma=3.5\text{MeV}$). (d) - gemessenes S-Spektrum nach thermischer Nachbehandlung für 6.5h bei 560°C und Simulation ($\bar{d}=390\text{nm}$; $\sigma=3.5\text{MeV}$). Der Abfall des Schwefel, zu sehen in (d), bei geringen Energien ist eine Folge von dessen Verteilung im Absorber.

Verschiebung ist ein Resultat des Verdampfens von Zinkselenid an der Probenoberfläche während der thermischen Nachbehandlung. Bei der zu Abbildung 6.6(c) gehörenden Probe sind dies $150 \cdot 10^{15}\text{At}/\text{cm}^2$ (entspricht 40nm) und bei der zu Abbildung

6.6(d) gehörenden Probe $345 \cdot 10^{15} \text{At/cm}^2$ (entspricht 90nm). AFM-Messungen zeigten, daß das Verdampfen des ZnSe an der Oberfläche keinen Einfluß auf die Oberflächenrauigkeit hat.

Abbildung 6.7(a) stellt das für Indium berechnete Energiespektrum dar, wenn man äquivalent zum Verfahren bei den Schwefel-Spektren die Energieauflösung σ aus den Anteilen der Energieauflösung σ_{ELS} (Abschnitt 4.4.1) und den Rauigkeiten an der Oberfläche $\zeta = 120\text{nm}$ und am Absorber/Puffer-Übergang $\zeta = 90\text{nm}$ berechnet. Die in der Relation zum Schwefel geringere Auflösung von $\sigma = 6.1\text{MeV}$ für Indium ist das Resultat des veränderten kinematischen Faktors K sowie der unterschiedlichen Energieverluste ΔE_{out} (Abschnitt 3.1).

Abbildung 6.7 (b)-(d) zeigt, im direkten Vergleich zu den Schwefel-Spektren in Abbildung 6.6, die Indium-Spektren der gleichen Proben. Im deutlichen Gegensatz zu den Schwefel-Spektren verschiebt sich nicht nur deren Schwerpunkt, der wieder durch die senkrechten, gestrichelten Linien gekennzeichnet ist. Man erkennt eine erhebliche Verbreiterung der Ausbeute über der Energie mit zunehmender Temperatur der Nachbehandlung (von Abbildung 6.7(b) bis Abbildung 6.7(d)).

Zur besseren Abschätzung der Verbreiterung der experimentellen Indium-Spektren gegenüber dem theoretischen wurden Äquikonzentrationslinien zwischen 5% und 25% gestrichelt in die Abbildungen 6.7(a)-(d) eingefügt. Zusammen mit den jeweiligen mittleren Streutiefen, die an der oberen x-Achse ausgewiesen sind, ermöglicht dies eine Abschätzung der Konzentrationsprofile. Die mittlere Schichtdicke der ZnSe-Schicht ist als senkrechte, gestrichelte Linie in die Graphen eingezeichnet und beträgt 480nm, 440nm bzw. 390nm. Die beiden gepunkteten Linien geben die theoretisch erwartete Energieauflösung von 6.1MeV an.

Die verbreiterten Ausbeuten über der Energie mit zunehmender Temperatur der Nachbehandlung in den Abbildungen 6.7(b)-(d) entsprechen der Detektion von Indium-Ejektilen bei Energien, die deutlich zu groß sind, um zu Streuprozessen innerhalb des Absorbers zugeordnet werden zu können. Bei den Spektren in den Abbildungen 6.7(c),(d) werden Indium-Ejektile mit Energien E_3 nachgewiesen, die einer Streuung an der Probenoberfläche entsprechen.

Die Ursache für die Unterschiede zwischen den gemessenen Indium-Spektren aus den Abbildungen 6.7(b)-(d) muß folglich in der Diffusion des Indium aus dem Absorber in die Pufferschicht liegen. Da der Absorber $1.2\mu\text{m}$ dick ist, steht genügend Indium zur Verfügung, um die Konzentration des Indium im Puffer an die des Absorbers anzugleichen.

Die zweite Probengruppe, in der sich die Diffusion des Indium nachweisen ließ, besteht aus einem München-CIGSSe-Absorber, auf dem 960nm ZnSe mittels des MOCVD-Verfahrens in 80 Minuten mit Hilfe des photoassistierten Wachstums (PAG) bei 280°C , d.h. bei 70°C unterhalb der Temperatur beim CVD-Prozeß, aufgewachsen wurde. Die ERDA-Untersuchungen dieser Proben erfolgte mit ^{129}Xe mit 229.4MeV und dem langen Flugzeitleteleskop mit einem Streuwinkel von $\phi = 40^\circ$. Die Ausbeute A wurde wieder mit dem Produkt der Anzahl der Projektile Q , des Detektionsraumwinkels Ω und einem Skalierungsfaktor von 10^9 normiert.

Abbildung 6.8(a) zeigt das theoretisch erwartete Spektrum eines Indium-Profiles, welches wie bei der ersten Probengruppe sowohl aus der Hochenergie-Flanke der

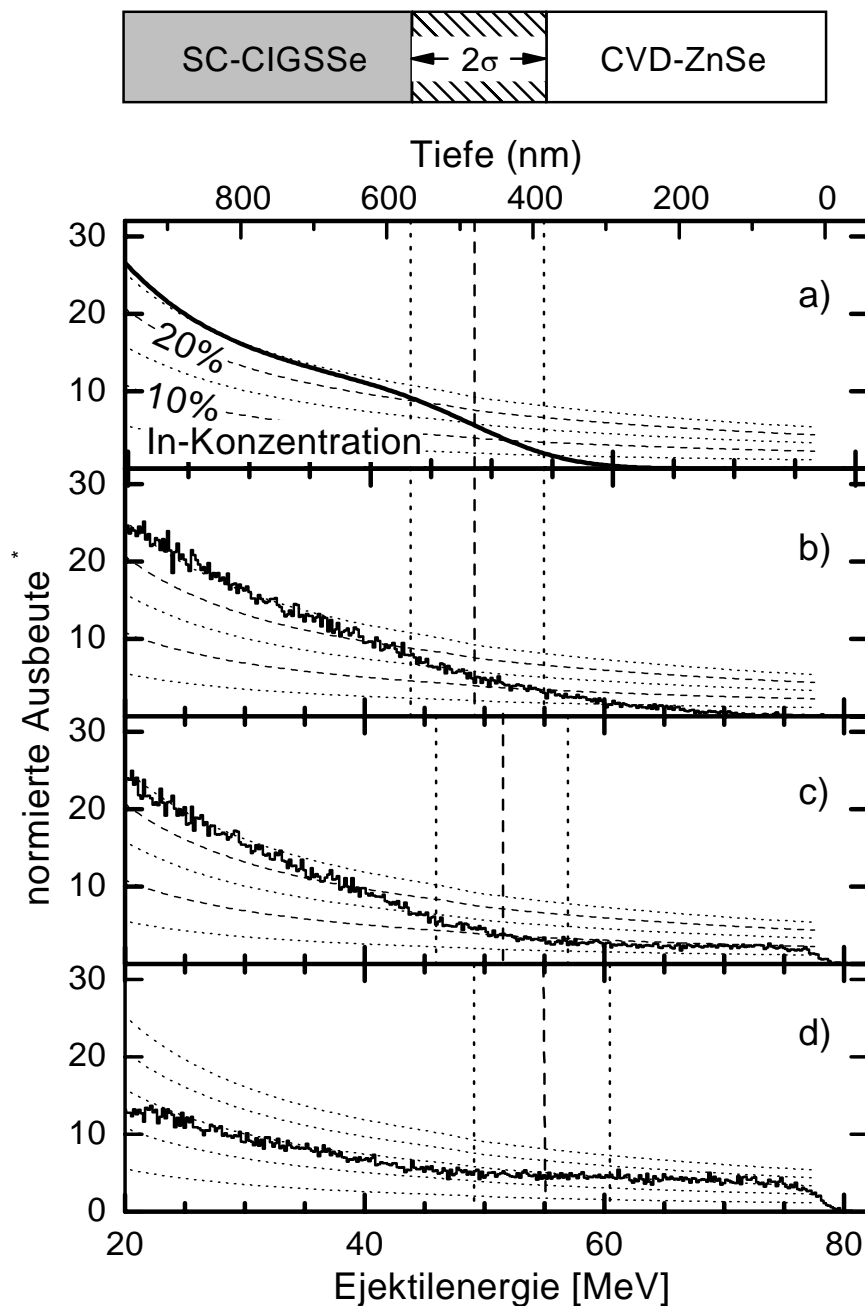


Abb. 6.7: Qualitativer Nachweis der Diffusion von Indium aus einem Camarillo-CIGSSe-Absorber in die im CVD-Prozeß abgeschiedene ZnSe-Pufferschicht (a) - theoretisch erwartetes In-Spektrum ohne Diffusion ($\bar{d} = 480\text{nm}, \sigma = 6.1\text{MeV}$) (b) - gemessenes In-Spektrum nach der Deposition der Pufferschicht ($\bar{d} = 480\text{nm}$) (c) - gemessenes In-Spektrum nach thermischer Nachbehandlung für 5h bei 400°C ($\bar{d} = 440\text{nm}$) (d) - gemessenes In-Spektrum nach thermischer Nachbehandlung für 6.5h bei 560°C ($\bar{d} = 390\text{nm}$) ; Normierung der Ausbeute der detektierten Ejektile A auf die Anzahl der Projektile Q und den Raumwinkel des Detektors Ω nach Formel 3.4 und Skalierung mit 10^9 .

Schwefel-Spektren als auch aus den Rauigkeiten von ZnSe-Oberfläche, ZnSe-Absorber-Übergang ($\varsigma_{ZnSe} = 210\text{nm}$, $\varsigma_{Abs} = 150\text{nm}$ - Tabellen 6.3, 6.2) und der Energieauflösung σ_{ELS} (Abschnitt 4.4.1) berechnet werden kann. Aufgrund des rauheren Münchner Absorbers und der größeren Dicke der ZnSe-Schicht ergibt sich für die Indium-Spektren eine Energieauflösung von $\sigma = 11.5\text{MeV}$.

In den Abbildungen 6.8(b),(c) sind die gemessenen Indium-Spektren für eine thermisch nicht nachbehandelte Probe und eine für 10.5h bei 430°C thermisch nachbehandelten Probe dargestellt. Die Schichtdicke der Probe ohne Nachbehandlung wurde mit 960nm bestimmt, die der nachbehandelten Probe mit 870nm (senkrechte, gestrichelte Linien in den Abbildungen 6.8 (b),(c)).

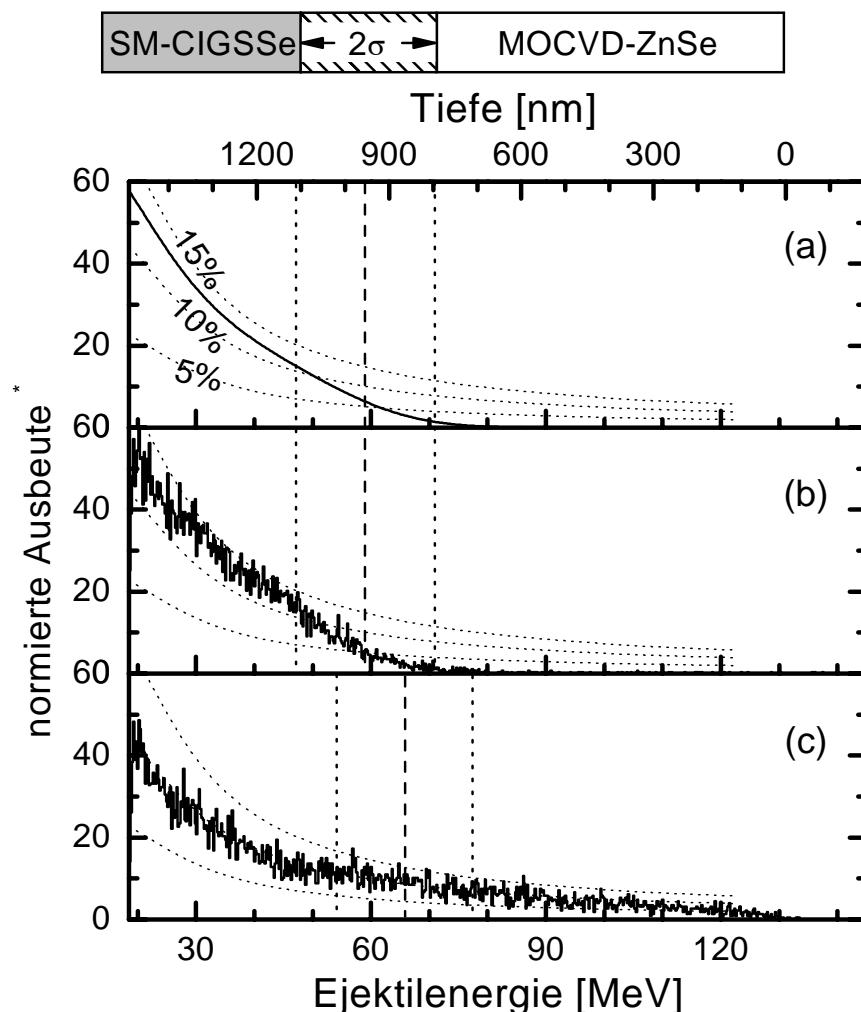


Abb. 6.8: Qualitativer Nachweis der Diffusion von Indium aus dem München-CIGSSe-Absorber in die MOCVD-ZnSe-Pufferschicht (a) - theoretisch erwartetes In-Spektrum ohne Diffusion ($\bar{d} = 960\text{nm}$, $\sigma = 11.5\text{MeV}$) (b) - gemessenes In-Spektrum nach der Deposition der Pufferschicht ($\bar{d} = 960\text{nm}$) (c) - gemessenes In-Spektrum nach thermischer Nachbehandlung für 10.5h bei 430°C ($\bar{d} = 870\text{nm}$); Normierung der Ausbeute nach Formel 3.4 durch Division der detektierten Ejektile A durch die Anzahl der Projektile Q und den Raumwinkel des Detektors Ω und Skalierung mit 10^9 .

Im Gegensatz zur ersten Probengruppe aus Camarillo-CIGSSe-Absorber und bei 350°C abgeschiedener CVD-ZnSe-Schicht läßt sich bei der nicht nachbehandelten Probe dieser Probengruppe aus München-CIGSSe-Absorber und bei 280°C abgeschiedener MOCVD-ZnSe-Schicht kein Unterschied zwischen dem theoretischen und dem gemessenen Spektrum feststellen. Die Ursache dafür liegt zum einen in der geringeren Auflösung in tieferen Streutiefen, zum anderen in der um 70°C geringeren Depositionstemperatur und der knapp halb so langen Depositions- und damit Diffusionszeit. Bei einer entsprechenden thermischen Nachbehandlung der Probe läßt sich allerdings auch in diesem Fall die Diffusion des Indium bis zur Oberfläche der ZnSe-Schichten nachweisen, obwohl diese doppelt so dick wie die mit der CVD-Methode hergestellten ZnSe-Schichten sind.

Der qualitative Nachweis der Diffusion von Indium aus dem Absorber in die ZnSe-Schichten wurde somit für beide Shell-Absorber und sowohl für mittels CVD als auch mittels MOCVD aufgebraachte Schichten erbracht. Demnach kann man davon ausgehen, daß die Diffusion von Indium in den Puffer einen grundlegenden Prozeß darstellt, der unabhängig von den speziellen Eigenschaften der Schichten bei Temperaturen ab ca. 300°C unabhängig von der Depositionsmethode des Absorbers oder der Herstellung des Absorbermaterials auftritt.

Eine quantitative Bestimmung der Diffusionskonstanten von Indium ist bei ERDA-Messungen dieser Schichtstrukturen nicht sinnvoll. Ein wesentliches Problem bei den untersuchten polykristallinen Proben ist die extrem hohe Rauigkeit sowohl der Oberfläche als auch des Übergangs zwischen Absorber und der ZnSe-Schicht. Zusätzlich kommt die Diffusion des Indiums bereits während der Deposition hinzu, die besonders bei den im CVD-Prozeß abgeschiedenen Proben zu erkennen ist. Des weiteren beeinflußt die Probenoberfläche die Diffusion für größere Diffusionslängen. Ob sich das Indium an der Oberfläche sammelt oder von dort verdampft, läßt sich nicht zuverlässig vorhersagen. Allerdings hat dies erheblichen Einfluß auf die Konzentrationsverteilung. Zur quantitativen Bestimmung der Diffusionskonstanten des Indium im ZnSe wird deshalb ein Modellsystem aus ZnSe-Einkristall und Indium-Schicht verwendet, das diesen Beschränkungen nicht unterliegt (Abschnitt 6.5). Im nächsten Abschnitt - 6.4 wird vorher der generelle Einfluß der Rauigkeit an diesem Modellsystem gezeigt. Im Anschluß daran wird die Diffusion des Indium im ZnSe mit dem Modellsystem quantifiziert (Abschnitt 6.5). Mit dem am Referenzsystem bestimmten Wert für die Diffusion wird schließlich abgeschätzt, ob sich die Diffusion in den beiden Probengruppen mit dieser Diffusionskonstanten beschreiben lassen und welche Auswirkungen die Diffusion auf ZnSe mit Schichtdicken für Solarzellen hat (Abschnitt 6.6).

6.4 Einfluß der Rauigkeit auf ERDA-Energiespektren

Die im letzten Abschnitt untersuchten Materialsysteme weisen aufgrund ihrer hohen Rauigkeiten sowohl an der Probenoberfläche als auch am Absorber-ZnSe-Schichtübergang keine optimalen Bedingungen zur Bestimmung der

Diffusionskonstante von Indium in Zinkselenid auf. Deren Ermittlung ist allerdings für die Einschätzung des Einflusses der Indium-Diffusion auf ein typischerweise in Solarzellen verwendetes System mit dünnen ZnSe-Puffern ($\sim 10\text{nm}$) notwendig. Deshalb wurde die Diffusionskonstante in einem Referenzsystem ermittelt.

Der **Aufbau des Referenzsystemes In/ZnSe** besteht aus einem ZnSe-Einkristall, auf den bei Raumtemperatur in inerter Umgebung eine ca. 100nm dünne Indium-Schicht (Abbildung 6.13) aufgedampft wurde. Da Zinkselenid-Einkristalle spaltbar sind und die resultierenden Spaltflächen eine sehr glatte Oberfläche aufweisen, kann eine definierte Grenzfläche zwischen dem Zinkselenid und dem Indium hergestellt werden.

Anders als bei der Schichtkombination von Chalkopyrit-Absorber und ZnSe-Schicht ermöglicht das In/ZnSe-Materialsystem eine genauere Untersuchung des Diffusionsprozesses. Aufgrund der glatten Grenzfläche kann die Diffusion im eindimensionalen Modell senkrecht zur Grenzfläche beschrieben werden. Diffusion parallel zur Grenzfläche spielt im Gegensatz zu rauhen Oberflächen aufgrund der hier vorhandenen lateralen Symmetrie keine Rolle. Da das Indium in den Kristall hinein diffundiert, kann sich die Grenzfläche in der Nähe der Oberfläche befinden, ohne daß damit die maximale Diffusionslänge limitiert wird. In diesem Bereich ist die Auflösung der ERDA-Messungen höher (Abschnitt 4.4). Zudem kann das Indium aufgedampft werden, während das ZnSe-Substrat auf Raumtemperatur gehalten wird. Dies verhindert eine Diffusion während der Deposition.

Auch dieses System weist eine Rauhmigkeit der Oberfläche des Indium von einigen 10nm auf (Abbildung 6.12), die sich nicht vermeiden läßt. Sie ist allerdings deutlich geringer als typische Rauhmigkeiten von Absorber und mittels CVD bzw. MOCVD aufgebrachten ZnSe-Schichten (Tabellen 6.2,6.3). Vor der Präsentation der Meßresultate an diesem Materialsystem (Abschnitt 6.5), wird zunächst der **Einfluß der Rauhmigkeit auf die ERDA-Energiespektren** der chemischen Elemente mit Hilfe der in Kapitel 5 entwickelten Simulation demonstriert. Dies soll die Grundlagen für die Diskussion der Untersuchung von Diffusion in Systemen mit rauhen Oberflächen und Grenzflächen legen. Dafür werden die Einflüsse der (I) - mittleren Oberflächenrauhmigkeit ζ (Abschnitt 5.1.2), (II) - mittleren Schichtdicke \bar{d} (Abbildung 5.1) und (III) - Korrelationslänge κ (Abschnitt 5.1.3) auf die Spektrenform besprochen (Abbildungen 6.9 bis 6.11). Die Simulationsparameter liegen im Bereich der experimentellen Werte für das In/ZnSe-Materialsystem, das in Abschnitt 6.5 besprochen wird, und soll einen Einblick in die Empfindlichkeit der Energiespektren auf die Rauhmigkeit der zu untersuchenden Proben geben.

(I) Den Einfluß der **mittleren Oberflächenrauhmigkeit** ζ auf das System In/ZnSe zeigt Abbildung 6.9. In dieser Serie von Simulationen wird für eine im Mittel $\bar{d} = 330 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$ dicke Indium-Schicht (entspricht $\bar{d} = 86\text{nm}$; Tabelle 6.5) auf einem glatten ZnSe-Substrat die Oberflächenrauhmigkeit ζ zwischen $10 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$ und $240 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$ (entspricht 2.6nm bis 63nm) variiert. Bei den Simulationen wurde eine Korrelationslänge von $\kappa = 130\text{nm}$ verwendet.

Man kann erkennen, wie aus den nahezu kastenförmigen Energiespektren für geringe Rauhmigkeiten mit zunehmender Rauhmigkeit Spektren mit immer breiteren Hoch- und Niederenergieflanken werden. Die Verbreiterung der Flanken, die dem

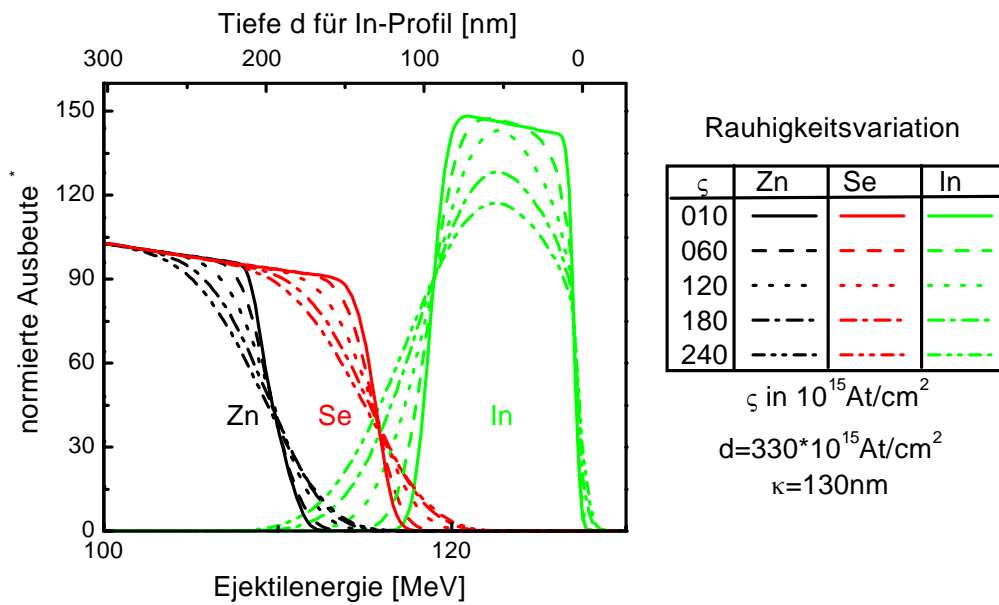


Abb. 6.9: Simulation des Einflusses der Oberflächenrauigkeit ζ einer im Mittel $\bar{d}=86 \text{nm}$ dicken Indium-Schicht auf einem glatten ZnSe-Substrat auf die Zink, Selen und Indium Energiespektren (ζ in 10^{15}At/cm^2 ; $3.83 \cdot 10^{15} \text{At/cm}^2$ entsprechen für Indium einer Tiefe von 1nm - Tabelle 6.5). Spektren mit $E_0(^{129}\text{Xe}) = 228.31 \text{MeV}$ und $\alpha = \beta = 70^\circ$ simuliert.

Übergangsbereich zwischen Indium und ZnSe-Einkristall entsprechen (NE-Flanke des Indium, HE-Flanken des Zink und des Selen), resultieren aus den unterschiedlichen Längen der Trajektorien der Projektile und Ejektile bei den ERDA-Messungen durch das Indium für unterschiedliche laterale Positionen.

Auch die Hochenergieflanke des Indium verbreitert sich mit zunehmender Rauigkeit. Dieser Bereich wird durch die Projektil-Ejektil-Paare erzeugt, deren Streuprozess direkt unterhalb der Probenoberfläche liegt. Mit zunehmender Rauigkeit erhöht sich dabei die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Länge der Trajektorie des Ejektils größer als die des Projektils ist. Dies bedeutet für diese Paare einen zusätzlichen Energieverlust. Demzufolge verringert sich die Anzahl der Ejektile mit der maximal möglichen Energie, da sich ein Teil der Ereignisse zu geringeren Energien verschiebt. Für Simulationen mit großen Rauigkeiten kommt es durch die Überlagerungen der Verbreiterungen der HE- und NE-Flanke des Indiums zu einer Verringerung des Maximums dieses Spektrums. Die Gesamtzahl der detektierten Ejektile bleibt dabei konstant, wie dies von [Edg80] bereits vorhergesagt wurde.

(II) Den Einfluß der **mittleren Schichtdicke** \bar{d} der Indium-Deckschicht auf die Energiespektren der chemischen Elemente zeigen die Simulationen in Abbildung 6.10. Die Spektren der Elemente sind für variierende Schichtdicken \bar{d} zwischen $200 \cdot 10^{15} \text{At/cm}^2$ und $400 \cdot 10^{15} \text{At/cm}^2$ (entspricht 53nm bis 105nm - Tabelle 6.5) bei einer mittleren Rauigkeit ζ von $200 \cdot 10^{15} \text{At/cm}^2$ (entspricht 53nm - Tabelle 6.5) und einer Korrelationslänge von $\kappa=130 \text{nm}$ berechnet.

Diese Simulationen zeigen ebenfalls die Verbreiterung aller Hoch- und

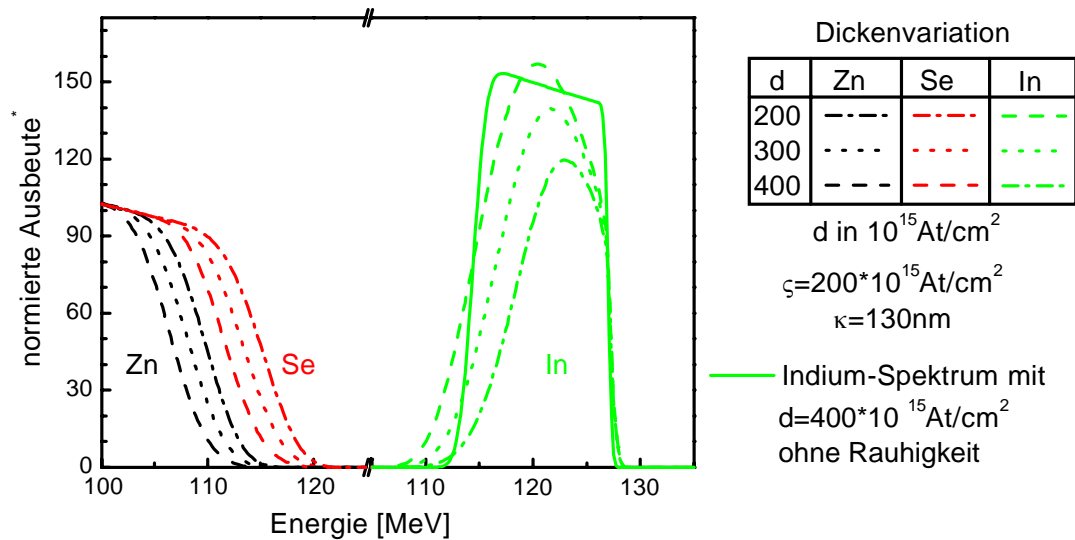


Abb. 6.10: Simulation des Einflusses der mittleren Schichtdicke \bar{d} der Indium-Deckschicht einer $\zeta = 200 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$ ($\doteq 52 \text{ nm}$) rauhen Indium-Schicht auf einem glatten ZnSe-Substrat auf die Energiespektren der Elemente Zink, Selen und Indium (\bar{d} in 10^{15} At/cm^2 ; $3.8 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$ entsprechen für Indium 1 nm - Tabelle 6.5). Die Spektren wurden mit $E_0(^{129}\text{Xe}) = 228.31 \text{ MeV}$ und $\alpha = \beta = 70^\circ$ simuliert.

Niederenergieflanken der Spektren und zusätzlich die zu erwartende Verschiebung der Zink- und Selen-Spektren mit zunehmender mittlerer Dicke der Indium-Deckschicht. Sie verdeutlichen zudem, daß die Verringerung der maximalen Höhe des Indium-Spektrums das Resultat der Überlagerung der Verbreiterung der HE- und der NE-Flanke des Spektrums sind. Für eine Schichtdicke von $400 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$ (entspricht 105 nm - Tabelle 6.5) erkennt man sogar eine über das Indium-Referenzspektrum für eine glatte Oberfläche hinausgehende Ausbeute von Indium-Ejektilen im Bereich von 120 MeV . Die zusätzlichen Ereignisse korrespondieren mit Ejektilen aus dem oberflächennahen Bereichen, die durch längere Austrittswege einiger Ejektile aufgrund der Rauigkeit in diesen Energiebereich geschoben werden. Wieder bleibt die Gesamtzahl der Ejektile verglichen mit der Anzahl bei einer gleich dicken, glatten Schicht konstant.

(III) Den Einfluß der **Korrelationslänge** κ zeigen die Simulationen in Abbildung 6.11. Die Simulationen wurden mit einer mittleren Schichtdicke der Indium Schicht von $\bar{d} = 320 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$ (entspricht 84 nm) und einer mittleren Rauigkeit von $\zeta = 200 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$ (entspricht 52 nm) durchgeführt. Die Korrelationslänge κ wurde zwischen $55 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$ (entspricht 14 nm , d.h. lokaler Rauigkeit (Abschnitt 5.1.1)) und $1100 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$ (entspricht 290 nm , d.h. fast langreichweitiger Rauigkeit (Abschnitt 5.1.1)) variiert. Zur Orientierung wurde zusätzlich zur jeweiligen Korrelationslänge κ die gehörige Tiefe $d(\kappa) = \kappa / (2 \cdot \tan(70^\circ))$ angegeben, die die typische Eindringtiefe von Ionen angibt, deren Ejektile im mittleren Abstand κ vom Eintrittspunkt des Projektils austreten.

Die Energiespektren aller Elemente ändern sich bei der Variation der Korrelationslänge

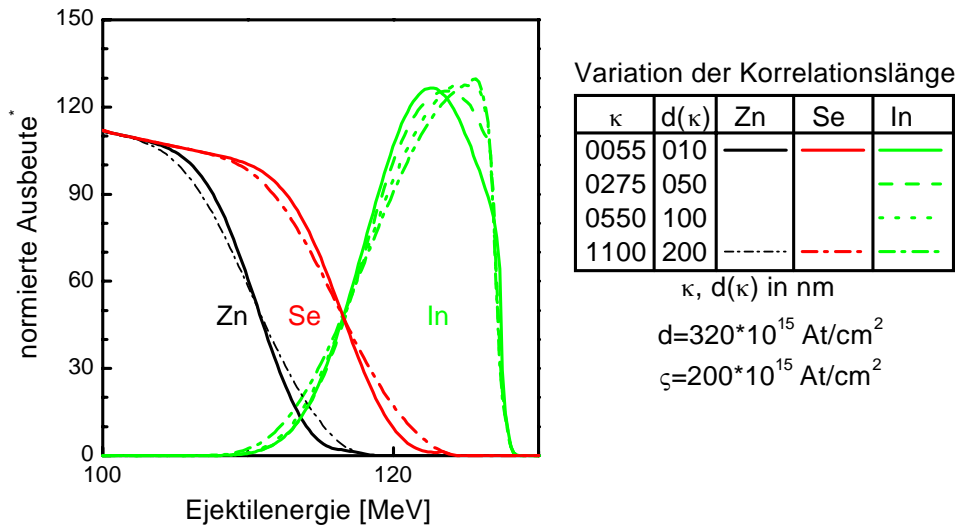


Abb. 6.11: Simulation des Einflusses der Korrelationslänge κ der Oberflächenrauigkeit einer Indium-Schicht mit einer mittleren Dicke von $\bar{d} = 320 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$ und einer Rauigkeit von $\varsigma = 200 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$ auf einem glatten ZnSe-Substrat auf die Energiespektren von Zink, Selen und Indium. $d(\kappa)$ gibt die zum lateralen Abstand κ gehörende mittlere Streutiefe an. Die Spektren wurden mit $E_0(^{129}\text{Xe}) = 228.31 \text{ MeV}$ und $\alpha = \beta = 70^\circ$ simuliert

κ . Im Fall von relativ großen Korrelationslängen im Vergleich zur Schichtdicke der Indium-Schicht ($d(\kappa) \gg$ mittlere Dicke des Indiums \bar{d}), ergeben sich die für langreichweitige Rauigkeit typischen Energiespektren. Diese können auch mit der internen Rauigkeitssimulation des SimNRA-Paketes simuliert werden [May97] (ab Version 4.7; Ende 2001). Zudem verschwindet auch die Verringerung der Ejektilzahl an der HE-Flanke des Indiums, da Ein- und Austrittswege in oberflächennahen Bereichen gleich lang sind.

Bei Verringerung der Korrelationslänge κ nimmt die Verbreiterung der HE-Flanke des Indiums zu. Der Grund hierfür ist der damit verbundene zunehmende Unterschied der Ein- und Austrittshöhen für das jeweilige Projektil bzw. das Ejektil bei oberflächennahen Streuprozessen. Des weiteren ist eine leichte Verringerung der Verbreiterung der HE-Flanken von Zink und Selen sowie der NE-Flanke des Indiums zu erkennen. Das läßt sich damit erklären, daß für Strukturen in Tiefen $d \gg d(\kappa)$ der Eintritt des Projektils in die Probe und der Austritt des Ejektils aus der Probe als zwei voneinander unabhängige Vorgänge betrachtet werden können, bei denen die Variation von Δd_{in} und Δd_{out} (Abbildung 5.1) unabhängig voneinander ist. Somit resultiert aus dem Eintritt eines Projektils an einer dicken Stelle der Deckschicht nicht mit einem bedingten Austritt des Ejektils in einer ähnlichen Höhe.

Für Eindringtiefen, die deutlich größer als die zur Korrelationslänge κ gehörende Tiefe $d(\kappa)$, läßt sich somit die Breite der HE- bzw. NE-Flanken von Energiespektren durch eine Summierung der durch den Eintritt der Projektile und den Austritt der Ejektile erzeugte Energievariationen abschätzen.

Dieses Prinzip wurde zur Abschätzung der theoretischen Breiten der Spektren von

CVD-ZnSe-Schichten bzw MOCVD-ZnSe-Schichten auf CIGSSe-Absorbern in den Abbildungen 6.6, 6.7 und 6.8 verwendet, wobei zusätzlich die Energieauflösung durch die Rauigkeit des Absorbers berücksichtigt werden mußte.

6.5 Diffusion im Referenzsystem In/ZnSe-Einkristall

Zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von Indium in Zinkselenid wurde das im Abschnitt 6.4 eingeführte Materialsystem einer dünnen Indium-Schicht auf einem Zinkselenid-Einkristall verwendet. Da das Indium bei Raumtemperatur auf den Einkristall aufgedampft wurde, kann von einem Ausgangszustand mit wohl definiertem Übergang zwischen den Schichten ausgegangen werden.

An einer Probe, die nicht zusätzlich thermisch nachbehandelt wurde, fanden sowohl ERDA- als auch AFM-Messungen statt. Aus der in Abbildung 6.12 dargestellten AFM-Messung wurde eine mittlere Rauigkeit von $\zeta=(52 \pm 1)\text{nm}$ und eine Korrelationslänge von $\kappa=(130 \pm 8)\text{nm}$ bestimmt. Die Oberflächenrauigkeit liegt damit deutlich unter den Rauigkeiten der in Abschnitt 6.3 untersuchten Materialsysteme aus CIGSSe-Absorber und ZnSe-Pufferschicht (Tabellen 6.2, 6.3). Daraus ergibt sich für das In/ZnSe-Einkristall Materialsystem eine deutlich genauere Bestimmbarkeit für Diffusionsprozesse als für die ZnSe/CIGSSe-Absorber Materialsysteme.

Abbildung 6.13 stellt die Energiespektren der chemischen Elemente Zink, Selen und Indium für ein thermisch nicht nachbehandeltes In/ZnSe-Einkristall Materialsystem dar, die aus einer ERDA-Messung mit ^{129}Xe -Projektilen bei einer Primärenergie von $E_0=228.31\text{MeV}$ ermittelt wurden. Die Ausbeute ist dabei wieder auf die Anzahl der Projektilen Q und den Raumwinkel Ω normiert (Formel 3.4).

Neben den Energiespektren der chemischen Elemente sind auch die mit Hilfe der in Kapitel 5 vorgestellten Rauigkeitssimulation berechneten Spektren dargestellt. Durch Variation der Rauigkeitsparameter wurde die Simulation an die experimentellen Spektren angepaßt (Abschnitt 6.4). Die beste Übereinstimmung der simulierten mit den gemessenen Spektren ergibt sich für eine mittlere Indium-Schichtdicke von $\bar{d}=(320 \pm 10) \cdot 10^{15}\text{At/cm}^2$ (entspricht $(84 \pm 3)\text{nm}$) bei einer Rauigkeit von $\zeta=(200 \pm 20) \cdot 10^{15}\text{At/cm}^2$ (entspricht $(52 \pm 5)\text{nm}$) und einer Korrelationslänge von $\kappa=(130 \pm 10)\text{nm}$. Die per Anpassung gefundenen Werte für ζ und κ aus den ERDA-Messungen stimmen hervorragend mit den aus den AFM-Messungen ermittelten Werten überein.

Geringfügige Abweichungen in den Hochenergieflanken des Zink und des Selen sind das Resultat der in der Simulation nicht berücksichtigten Isotopenverteilung für diese Elemente. Dafür müßte jedes Isotop mit einem signifikanten prozentualen Anteil separat mit der Rauigkeitssimulation berechnet werden. Dies hat jedoch für die Bestimmung der Indium-Diffusionslänge keine Bedeutung, da bei Indium das Isotop ^{115}In mit einem Anteil von 95.7% dominiert und somit in guter Näherung als Mono-Isotop angesehen werden kann. Die Hochenergieflanke des Indium wurde in der Simulation ebenfalls etwas steiler als der tatsächliche Anstieg der Meßdaten dargestellt. Dies könnte durch Nutzung von mehr simulierten Spektren für die Simulation noch besser beschrieben werden, was die Rechenzeit aber erheblich erhöht. Diese minimalen Abweichungen haben keinen signifikanten Einfluß auf die Resultate der

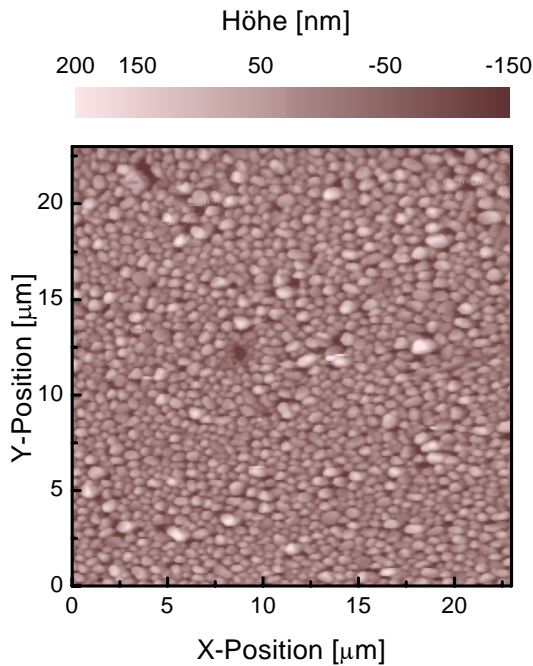


Abb. 6.12: AFM-Bild der Oberfläche der Probe In/ZnSe, deren Energiespektren in Abbildung 6.13 gezeigt werden. Aus dem Gaußförmig verteilten Histogramm dieses AFM-Bildes wurde eine mittlere Rauigkeit von $\zeta = (52 \pm 1) \text{ nm}$ und eine Korrelationslänge von $\kappa = (130 \pm 8) \text{ nm}$ bestimmt.

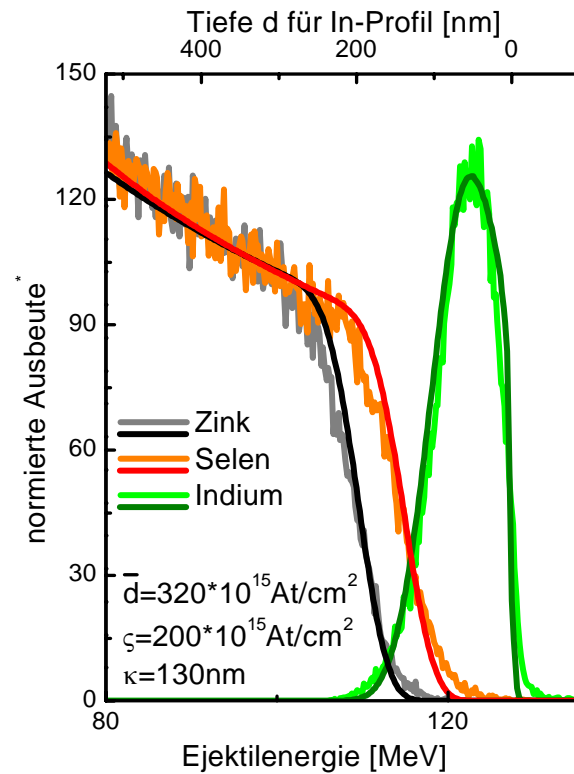


Abb. 6.13: Energiespektren der Elemente Zink, Selen und Indium der ERDA-Messung einer ungetemperten Referenzprobe In/ZnSe und zugehörige Simulationen mit dem in Kapitel 5 entworfenen Modell. Messung mit $E_0(^{129}\text{Xe}) = 228.31 \text{ MeV}$; $\alpha = \beta = 70^\circ$ (langes Flugzeitleteleskop)

Untersuchungen. Dieses Beispiel zeigt die Anwendbarkeit der Simulationemethode auf reale Systeme, im Rahmen dieser Arbeit und darüber hinaus, zur Beschreibung von Oberflächenrauigkeiten.

Durch die rechnerische Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit ist es möglich, Diffusionsprozesse nun auch quantitativ zu untersuchen. Dazu wurde das In/ZnSe Materialsystem in einer geschlossenen Ampulle unter inerter Umgebung für 5 Stunden bei 350°C thermisch nachbehandelt.

Die Oberfläche der nachbehandelten Probe ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Durch die thermische Nachbehandlung hat sich das Indium entlang der Probenoberfläche ausgebreitet. Zudem kann auch das Abdampfen eines Teiles des Indium nicht ausgeschlossen werden und ein Teil des Indium diffundiert in das ZnSe. Daraus ergibt sich eine Verringerung der mittleren Schichtdicke, das Indium bedeckt den Einkristall aber noch mit einer mittleren In-Schichtdicke von $\bar{d} = 16 \text{ nm}$ (s.u.). Aus der AFM-Messung ergibt sich eine Verteilung der Abweichungen der lokalen Höhen von der mittleren Höhe der Oberfläche, die durch eine Extremwert-Funktion (Formel 5.1) mit einer mittleren Rauigkeit von nur noch $\zeta = (12.8 \pm 0.7) \text{ nm}$ beschreiben läßt. Die

Korrelationslänge beträgt $\kappa=(185 \pm 9)\text{nm}$.

Die Energiespektren des Indium, Zink und Selen der ERDA-Messung an dieser Probe zeigt Abbildung 6.15. Die Messungen wurden unter den gleichen Bedingungen wie für die unbehandelte In/ZnSe-Probe durchgeführt ($E_0=228.31\text{MeV}$; $\alpha = \beta = 70^\circ$) und anschließend gleich normiert. Dies ermöglicht den direkten Vergleich der Abbildungen 6.13 und 6.15.

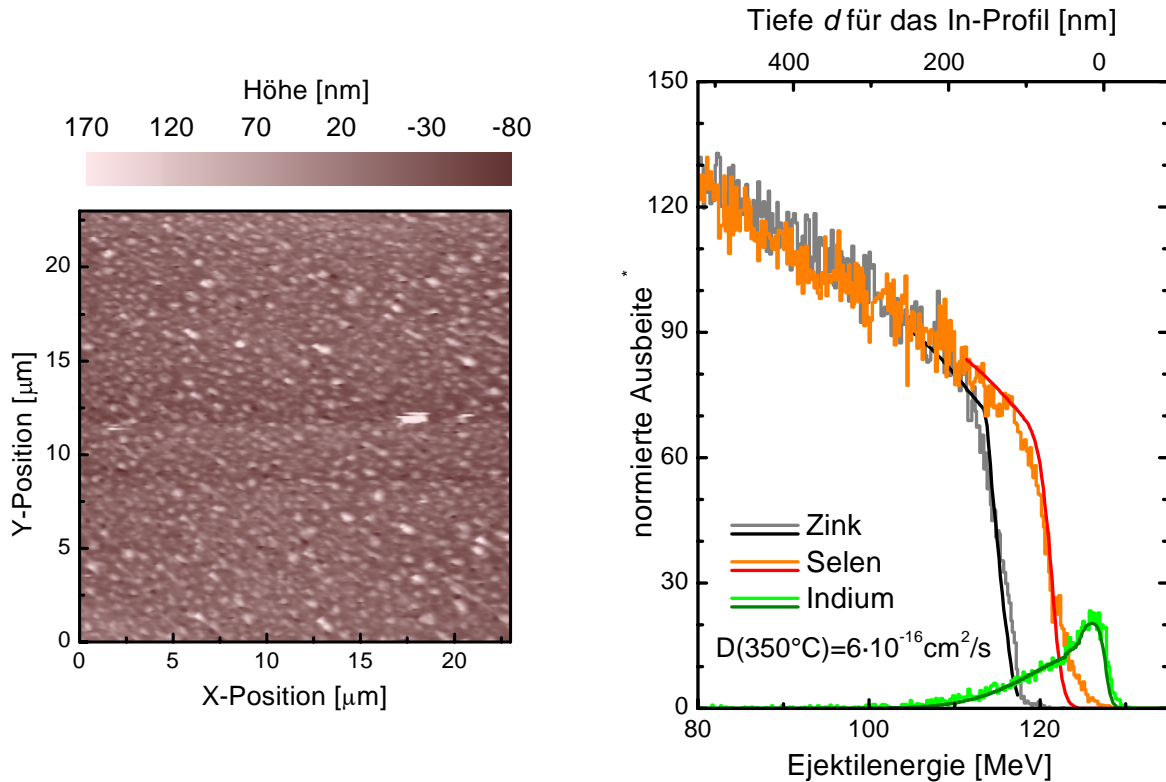


Abb. 6.14: AFM-Bild der Oberfläche des bei 350°C thermisch nachbehandelten In/ZnSe-Einkristalles, deren Energiespektren in Abbildung 6.15 gezeigt werden. Aus der Höhenverteilung dieses AFM-Bildes, die durch eine Extremwert-Funktion beschrieben wurde (Formel 5.1), ergibt sich eine mittlere Rauigkeit von $\zeta = (12.8 \pm 0.7)\text{nm}$. Die Korrelationslänge beträgt $\kappa = (185 \pm 9)\text{nm}$.

Abb. 6.15: Energiespektren der Elemente Zink, Selen und Indium der ERDA-Messung eines für 5 Stunden bei 350°C thermisch nachbehandelten In/ZnSe-Einkristalles und zugehörige Simulationen mit dem in Kapitel 5 entworfenen Modell und den Rauigkeitsparametern aus der AFM-Messung. Mittlere Schichtdicke $60 \cdot 10^{15}\text{At}/\text{cm}^2$ (entspricht 16nm). Messung mit $E_0(^{129}\text{Xe})=228.31\text{MeV}$ und $\alpha = \beta = 70^\circ$ (langes Flugzeitleteleskop).

Aus den Verschiebungen der Hochenergieflanken der Zink- und Selen-Energiespektren erkennt man eine Verringerung der mittleren Schichtdicke der Indium-Schicht. Sie wurde für diese Probe mit $60 \cdot 10^{15}\text{At}/\text{cm}^2$ (entspricht 16nm)

bestimmt. An der starken Verbreiterung der Niederenergieflanke des Indium-Spektrums erkennt man die Diffusion des Indium in den Einkristall.

Die Simulation des tiefenabhängigen Diffusionsprofils erfolgte mit Hilfe des eindimensionalen Dünnschichtmodells nach [Phi91], mit dem sich das Konzentrationsprofil senkrecht zur Schichtgrenze wie folgt beschreiben läßt:

$$C(d, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{d^2}{4Dt}\right) \quad (6.1)$$

$C(x, t)$	- positions- und zeitabhängige Konzentration
Q	- Ausgangszahl von Atomen pro Fläche
D	- Diffusionskonstante
t	- Zeit
d	- Position senkrecht zur Schichtgrenze

Dieser Ansatz in Formel 6.1 gilt für den Fall, daß die Indium-Schichtdicke deutlich kleiner ist als die typische Diffusionslänge $\sqrt{2Dt}$. Die Ausgangszahl von Atomen pro Fläche Q läßt sich aus der Anzahl der detektierten Indium-Ejektile (Abbildung 6.15) berechnen. Davon ausgehend wurde das Diffusionsprofil für verschiedene Diffusionskonstanten D angenähert. Dabei wurde ein Mehrschichtsystem mit bis zu 24 Schichten benutzt, wobei jede Schicht ca. 10nm dick war. Die Simulation der zugehörigen Energiespektren der chemischen Elemente erfolgte unter Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit des thermisch nachbehandelten In/ZnSe-Einkristalles. Die Konzentration von Indium ergab sich aus Formel 6.1 und die Konzentrationen von Zink und Selen zu gleichen Teilen aus den verbleibenden Anteilen.

Der Vergleich der simulierten Spektren mit den gemessenen Daten ergab eine Eingrenzung der Diffusionskonstanten zu $D(350^\circ\text{C}) = (6 \pm 2) \cdot 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ ($\sqrt{2Dt} = 47\text{nm}$ für $t=5\text{h}$). Damit ist es gelungen, die Diffusionskonstante für Indium in Zinkselenid für eine Temperatur zu bestimmen, die beim Wachstum von Pufferschichten mittels CVD oder MOCVD verwendet wird.

Zur Diffusion von Indium in Zinkselenid gibt es kaum andere Publikationen. Die einzige andere verfügbare Quelle sind die Daten aus der Arbeit von [Tak86] (Dreiecke in Abbildung 6.16). Dort wurde die Diffusionskonstante von Indium mit Hilfe von Kathodolumineszenz-Messungen bei Diffusionstemperaturen zwischen 600°C und 800°C bestimmt.

Als Resultat wurde für diesen Temperaturbereich die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten mit $D = 0.445 \text{cm}^2/\text{s} \cdot \exp(-1.84\text{eV}/kT)$ angegeben. Aufgrund der eigenen ERDA-Messung ergibt sich eine Erweiterung der angegebenen Temperaturabhängigkeit zum Temperaturbereich von 350°C , für den die theoretische Diffusionskonstante aus der Extrapolation bei $D(350^\circ\text{C}) = 5.8 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ liegt. Diese stimmt gut mit der experimentell ermittelten Diffusionskonstanten überein.

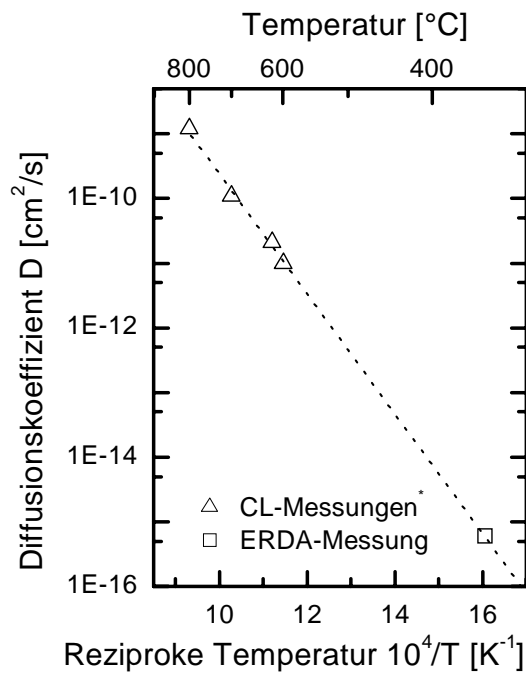


Abb. 6.16: Vergleich der durch die ERDA-Messungen bei 350°C im Einkristall bestimmten Diffusionskonstante für Indium mit den von [Tak86] mit Kathodolumineszenz bestimmten Werte bei Temperaturen zwischen 600°C und 800°C. Die gepunktete Linie gibt die aus den Kathodolumineszenz-Messungen bestimmte Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten $D = 0.445 \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \exp(-1.84 \text{ eV}/kT)$ an. Durch die Bestimmung der Diffusionskonstante bei 350°C mittels ERDA-Messung kann der Geltungsbereich dieser Abhängigkeit auf Temperaturen bis in den Bereich von 350°C ausgeweitet werden.

6.6 Diskussion der Auswirkungen der Indium-Diffusion auf Schichtstrukturen für Solarzellen

Durch die Bestimmung der Diffusionskonstanten des Indium im Zinkselenid-Einkristall ist es möglich, die Diffusion im Materialsystem ZnSe/CIGSSe-Absorber abzuschätzen und den Einfluß der Diffusion bei der Herstellung von für die Chalkopyrit-Solarzellen relevanten, dünnen ZnSe-Schichten zu diskutieren.

Zur Berechnung der Diffusionsprofile in beiden Fällen eignet sich das Diffusionsmodell der sogenannten "infinite initial distribution" nach [Phi91] (Gleichung 6.2). Es beschreibt die Diffusion mit der Ausgangsbedingung einer Struktur aus zwei Schichten, in dem zum Zeitpunkt $t = 0$ das diffundierende Element in einer Schicht mit konstanter Ausgangskonzentration C_1 auftritt.

$$C(d, t) = C_1 \cdot \left[1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{d - d_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (6.2)$$

$C(d, t)$	- positions- und zeitabhängige Konzentration
C_1	- Ausgangskonzentration im Absorber
D	- Diffusionskonstante
t	- Zeit
d	- Position senkrecht zur Schichtgrenze
d_0	- Position der Schichtgrenze
$\operatorname{erfc}()$	- Komplementäre Error-Funktion ($1 - \operatorname{erf}()$)

Die Diffusionsprofile für die Materialsysteme ZnSe/CIGSSe-Absorber lassen sich mit den Ausgangskonzentrationen C_1 des Indium im Camarillo-CIGSSe-Absorber von 25% bzw. im München-Absorber von 15% und mit d_0 als Position des Übergangs zwischen dem Absorber und der ZnSe-Schicht berechnen. Für den Fall rauher Grenzflächen muß die Ausgangsverteilung so angepaßt werden, daß sie die mittlere Rauigkeit ζ der Grenzfläche beschreibt. Dafür wird als Anfangsbedingung ein Zeitpunkt $t = t_0$ gewählt, bei dem die Breite des Übergangsbereiches in der Konzentrationsverteilung $C(x, t_0)$ der mittleren Rauigkeit ζ der Grenzfläche entspricht.

Die Abschätzung des Einflusses der Diffusion des Indium auf das im Abschnitt 6.3 beschriebene Materialsystem CVD-ZnSe/Camarillo-CIGSSe-Absorber (erste Probengruppe), zu dem die Indium-Spektren der ERDA-Messungen in Abbildung 6.7 abgebildet sind, zeigt Abbildung 6.17 am Beispiel der für 5 Stunden bei 400°C thermisch nachbehandelten Probe.

Das in Abbildung 6.17(b) gezeigte Indium-Spektrum entspricht dem in Abbildung 6.7(c) von dieser Probe. Die senkrechte, gestrichelte Linie gibt die zur mittleren Schichtdicke $\bar{d} = 440\text{nm}$ gehörende Energie E_3 der Ejektile an und die beiden senkrechten, gepunkteten Linien die aus den Rauigkeiten der Oberfläche und des CVD-ZnSe/CIGSSe-Absorber-Übergangs resultierende Energieauflösung von 6.1MeV (Details in Abschnitt 6.3). Die obere Skala zeigt die zur Energie korrespondierende mittlere Tiefe \bar{d} der Streuprozesse. Die fast horizontalen, nach hinten leicht ansteigenden gestrichelten Linien geben die zu mittleren Konzentrationen für Indium zwischen 5% und 25% die normierten Ausbeuten an.

Abbildung 6.17(a) zeigt die aus der Diffusionskonstanten $D(400^\circ\text{C}) = 7.4 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ (Abbildung 6.16) nach Formel 6.2 theoretisch berechnete Konzentrationsverteilung des Indium als Funktion der Tiefe für 5 Stunden thermische Nachbehandlung $t = t_0 + 5h$ und eine Tiefe des Übergangs von $d = 440\text{nm}$ (durchgezogene Linie). Die Ausgangsverteilung (gestrichelte Kurve) wurde der Rauigkeit des CVD-ZnSe/Camarillo-CIGSSe-Absorber Übergangs von $\zeta = 95\text{nm}$ (senkrechte, gepunktete Linien; Tabelle 6.2) durch Wahl einer Anfangszeit $t_0 = 1.7h$ angepaßt.

Ein qualitativer Vergleich der beiden Abbildungen 6.17(a),(b) zeigt in beiden Darstellungen die Diffusion von Indium bis an die Oberfläche. Der optisch flacher erscheinende Verlauf des Anstiegs des Indium-Spektrums in Abbildung 6.17(b) ist mit der Verbreiterung des Spektrums durch die Oberflächenrauigkeit zu erklären (Abschnitt 6.4). Zudem berücksichtigen die Berechnungen in Abbildung 6.17(a) die

Probenoberfläche ($d=0$) der CVD-ZnSe-Schicht nicht. Trotz dieser Einschränkungen kann festgestellt werden, daß die Diffusion in der polykristallinen CVD-ZnSe-Schicht in guter Näherung mit der Diffusion im ZnSe-Einkristall vergleichbar ist. Das heißt, daß im polykristallinen CVD-ZnSe-Material vorhandene Korngrenzen und Verunreinigungen die Diffusion nicht signifikant verändern.

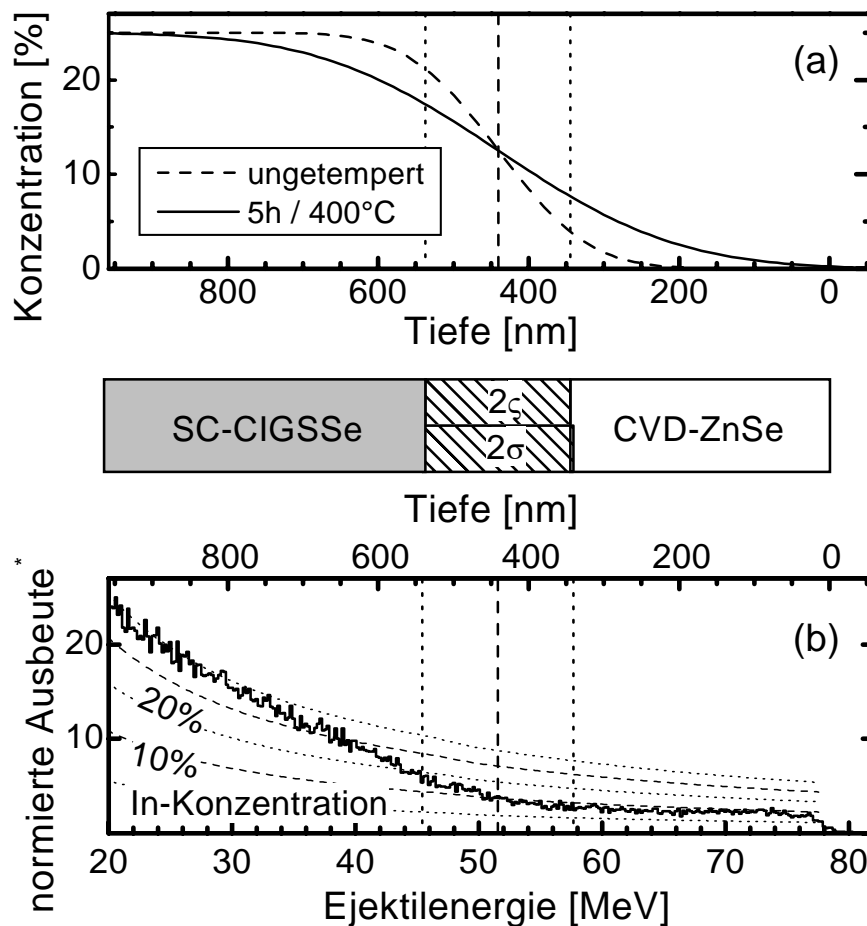


Abb. 6.17: Vergleich des (b) - Indium-Spektrums einer Probe, bestehend aus einer 440nm dicken CVD-ZnSe-Schicht auf einem Camarillo-CIGSSe-Absorber, bei 400°C für 5h thermisch nachbehandelt (entspricht Abbildung 6.7(c), Details dort) mit (a) - der mit Hilfe von Formel 6.2 berechneten Indium-Konzentrationsverteilung für diese Probe mit $(D(400^\circ\text{C}) = 7.4 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2/\text{s})$, $C_1 = 0.25$, $t_0 = 1.7h$, $t = t_0 + 5h$, $d_0 = 440\text{nm}$, Details siehe Text)

Der Einfluß der Indium-Diffusion aus das Materialsystem MOCVD-ZnSe/München-CIGSSe-Absorber (zweite Probengruppe) aus Abschnitt 6.3 wird auf der Basis der oben beschriebenen Berechnungen in Abbildung 6.18 gezeigt. Das Energiespektrum in Abbildung 6.18(b) entspricht dabei dem aus Abbildung 6.8(c), der bei 430°C für 10.5 Stunden thermisch nachbehandelten Probe mit einer $d=870\text{nm}$ dicken MOCVD-ZnSe-Schicht, mit einer Energieauflösung $\sigma = 11.5\text{MeV}$. Die Konzentrationsverteilung in Abbildung 6.18(a) wurde mit der Diffusionskonstanten $D(430^\circ\text{C}) = 2.9 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$ (Abbildung 6.16) nach Formel 6.2 berechnet, wobei $d_0 = 870\text{nm}$, $C_1 = 0.15$

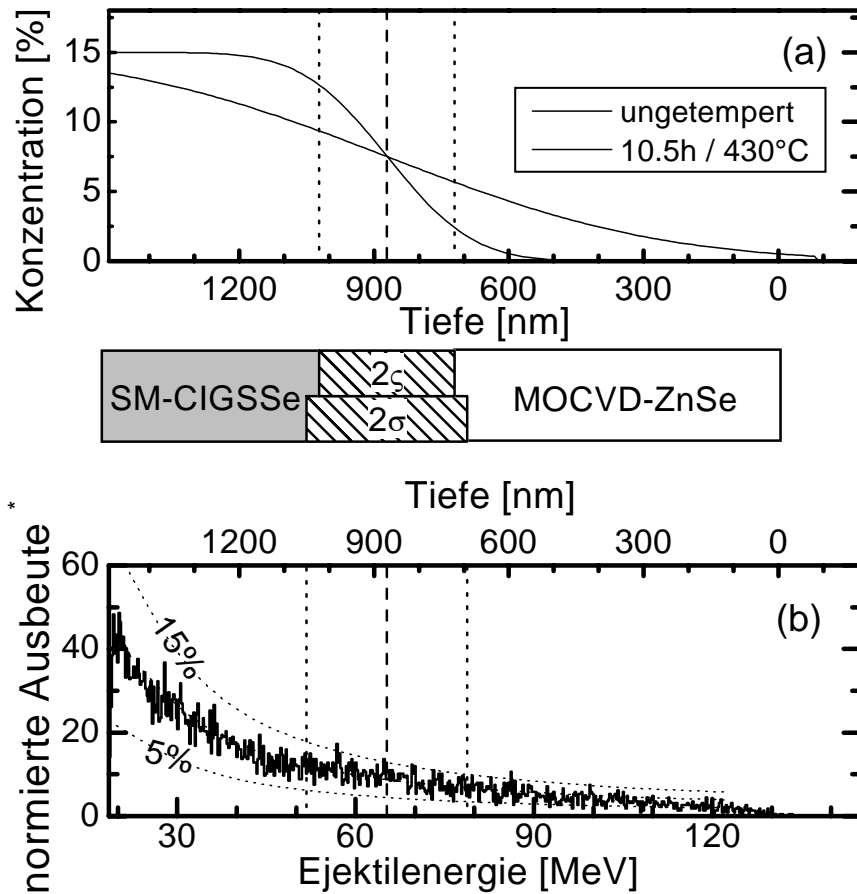


Abb. 6.18: Vergleich des (b) - Indium-Spektrums einer Probe, bestehend aus einer 870nm dicken MOCVD-ZnSe-Schicht auf einem München-CIGSSe-Absorber, bei 430°C für 10.5h thermisch nachbehandelt (entspricht Abbildung 6.8(c), Details dort) mit (a) - der mit Hilfe von Formel 6.2 berechneten Indium-Konzentrationsverteilung für diese Probe mit ($D(430^\circ\text{C}) = 2.9 \cdot 10^{-14} \text{cm}^2/\text{s}$, $C_1 = 0.15$, $t_0 = 65 \text{min}$, $t = t_0 + 10.5 \text{h}$, $d_0 = 870 \text{nm}$, Details siehe Text)

verwendet wurden. Aus der Rauigkeit des MOCVD-ZnSe/München-CIGSSe-Absorber Übergangs von $\zeta = 150 \text{nm}$ ergibt sich eine Startzeit $t_0 = 65 \text{min}$ für die Ausgangsverteilung $C(x, t = t_0)$.

Auch in diesem Fall zeigt der qualitative Vergleich des Indium-Spektrums (6.18(b)) mit der theoretisch berechneten Konzentrationsverteilung (6.18(b)) in beiden Fällen eine Diffusion des Indium bis an die Oberfläche. Auch hier gilt wieder das oben gesagte zur Verbreiterung des Energiespektrums aufgrund der Oberflächenrauigkeit und zum Fehlen der Berücksichtigung der Probenoberfläche in den in Abbildung 6.18(a) gezeigten Funktionen. Damit kann auch bei dieser Probengruppe wieder eine gute Beschreibbarkeit der Diffusion mit der Diffusionskonstante aus dem In/ZnSe-Einkristall Materialsystem festgestellt werden. Das heißt, daß auch die im polykristallinen MOCVD-ZnSe-Material vorhandenen Korngrenzen und Verunreinigungen die Diffusion nicht signifikant beeinflussen.

Die Abschätzung des Einflusses der Indium-Diffusion auf für Solarzellen relevante Schichtsysteme mit kurzen Depositionszeiten und dünnen ZnSe-Schichten soll im Folgenden diskutiert werden. Bei der Herstellung der CVD-ZnSe-Pufferschichten werden in 3 Minuten nur einzelne ZnSe-Inseln abgeschieden, so daß eine Berechnung des Einflusses des Indium sehr schwierig ist. Bei der Herstellung der MOCVD-ZnSe-Pufferschichten wird in 3 Minuten eine im Mittel 10nm dicke ZnSe-Schicht abgeschieden, die sich gleichmäßig über den Absorber legt. Insofern kann man den lokalen Übergang zwischen dem rauhen Absorber und der dünnen Pufferschicht als abrupt annehmen ($t_0 = 0$ in Formel 6.2). Daraus ergibt sich für eine $d_0 = 10nm$ dicke ZnSe-Schicht und den thermischen Einfluß während der 3 minütigen Temperung ($t = 3min$) und 25% Indium an der Oberfläche des Camarillo-CIGSSe-Absorbers ($C_1 = 0.25$) für $D(280^\circ C) = 1.7 \cdot 10^{-17} cm^2/s$ eine mittlere Konzentration von ca. 0.45% bei $280^\circ C$ Depositionstemperatur und für $D(350^\circ C) = 5.8 \cdot 10^{-16} cm^2/s$ eine mittlere Konzentration von ca. 4.4% bei $350^\circ C$, d.h. eine Erhöhung des Indium-Anteils im ZnSe um eine Größenordnung für die höheren Temperaturen.

Mit diesen Berechnungen kann auch die Entwicklung des Indium-Anteils in der MOCVD-ZnSe Schicht während der thermischen Nachbehandlung in Kapitel 2, bei der das exponentielle Wachstum der Sperrsättigungsstromdichte J_{02} nachgewiesen wurde (Abbildung 2.5 in Abschnitt 2.4.2 bzw. Abbildung 6.19(a)), abgeschätzt werden. Die theoretisch mit Hilfe von Formel 6.2 berechnete Änderung des Indium-Anteils in der $d = 10nm$ dicken MOCVD-ZnSe-Schicht zeigt Abbildung 6.19(b) für eine Probe, die bei $280^\circ C$ für 3 Minuten thermisch behandelt wurde (Referenz) und anschließend für weitere 3 Minuten bei Temperaturen zwischen $260^\circ C$ und $320^\circ C$ nachbehandelt wurde. Ein Vergleich der noch einmal in Abbildung 6.19(a) (identisch mit Abbildung 2.5) dargestellten Abhängigkeit der Sperrsättigungsstromdichte J_{02} mit der Erhöhung des Indium-Anteils in der ZnSe-Schicht in Abbildung 6.19(b) zeigt in beiden Fällen ein qualitativ ähnliches Verhalten. Somit könnte die mit der Entwicklung der Sperrsättigungsstromdichte J_{02} erklärte Verschlechterung der offenen Klemmenspannung V_{OC} (Abschnitt 2.4.3) und damit der Solarzellen mit der Erhöhung der Diffusion des Indium in die ZnSe-Pufferschicht erklärt werden.

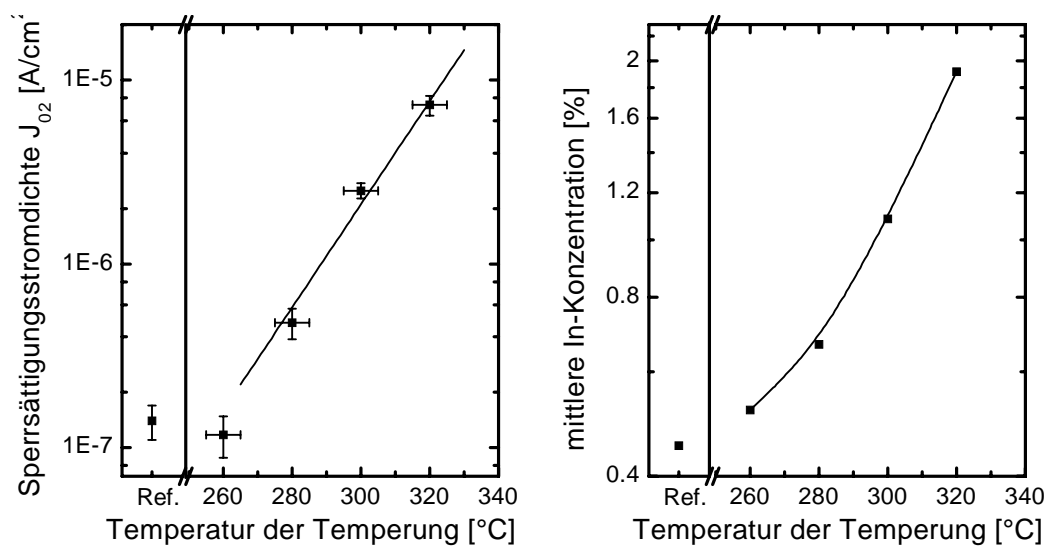


Abb. 6.19: Vergleich der (a) - Veränderung der Sperrsättigungsstromdichte J_{02} als Funktion der thermischen Nachbehandlung von MOCVD-ZnSe/Camarillo-CIGSSe-Absorber Solarzellen (entspricht Abbildung 2.5 in Abschnitt 2.4.2, Details dort) mit (b) - der mittleren Indium-Konzentration in einer $d = 10\text{nm}$ dicken MOCVD-ZnSe-Schicht auf einem Camarillo-CIGSSe Absorber mit 25% Indium-Anteil, berechnet mit Hilfe von Formel 6.2.