

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses von eingetragenen Verunreinigungen und von Diffusionsprozessen während der Deposition von Zinkselenid-Pufferschichten auf die Funktion von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen mit dem Aufbau Glas/Mo/Cu(In,Ga)(S,Se)₂/ZnSe/ZnO. Dies erfolgte erstmals durch die gezielte Kombination von Untersuchungen der Schichtstrukturen mit der ERDA-Analyse und der Charakterisierung von Solarzellen mit optischen und elektrischen Meßmethoden.

Die ERDA-Untersuchungen von Verunreinigungen in industriell hergestellten polykristallinen Absorbern von Shell-Camarillo und Shell-München sowie in selbst am HMI hergestellten Pufferschichten, welche mittels CVD-, MOCVD- oder CBD-Prozeß abgeschieden wurden, ergaben typische Verunreinigungen der Absorber- und Pufferschichten mit Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff sowie im Fall der Absorber Natrium. Bei ZnSe-Schichten, die wir mittels CVD hergestellt haben, wurden zusätzlich erhebliche Anteile des als Transportgas für das ZnSe verwendeten Jods gefunden. Proben von ZnSe-Schichten, die im chemischen Bad hergestellt wurden, wiesen im Vergleich zu den Proben, die mit der CVD- oder der MOCVD-Methode abgeschieden wurden, erheblich höhere Mengen an Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff auf. Es wurde aber in keinem Fall ein direkter Zusammenhang zwischen diesen Verunreinigungen in den Schichten und den Solarzellenparametern der mit diesen Schichten hergestellten Solarzellen festgestellt.

Der Einfluß von thermisch aktivierten Diffusionsprozessen auf die Grenzschicht zwischen dem Chalkopyrit-Absorber und der ZnSe-Pufferschicht wurde durch die Verwendung von thermisch nachbehandelten ZnSe/Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Schichtsystemen untersucht. Dies ermöglichte die Separation der thermischen Einflüsse von den sonstigen herstellungsbedingten Veränderungen während der Deposition der ZnSe-Schichten.

Die Generation, der Transport und die Sammlung von Ladungsträgern innerhalb der Solarzellen wurde mit Quanteneffizienzmessungen und Messungen von Strom-Spannungs-Kennlinien mit und ohne Beleuchtung charakterisiert. Das wesentlichste Resultat aus der Kennlinienanalyse im Dunkeln ist der Nachweis der exponentiellen Erhöhung der Kurzschlußstromdichte einer Diode im 2-Dioden-Modell bei Erhöhung der Temperatur der thermischen Nachbehandlung. Dies ermöglicht die Erklärung des Abfalls der offenen Klemmenspannung und damit des Wirkungsgrades der Solarzellen unter Beleuchtung.

Für die ERDA-Untersuchungen von Diffusionsprozessen wurden die Schichtdicken der Zinkselenid-Schichten auf den Chalkopyrit-Absorbern von einigen 10nm auf einige 100nm erhöht. Zusätzlich wurden diese Schichtstrukturen thermisch nachbehandelt. Dadurch konnte trotz der hohen Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeiten dieser polykristallinen Schichtsysteme die Diffusion von Indium aus dem Chalkopyrit-Absorber in die ZnSe-Schichten erstmals und qualitativ eindeutig bei den Temperaturen der Herstellung dieser Schichten nachgewiesen werden.

Die Entwicklung eines Modelles zur Simulation von Tiefenprofilen aus Energiespektren chemischer Elemente von ERDA-Messungen für Proben mit Oberflächenrauigkeiten erklärt den Einfluß der Rauigkeit auf die gemessenen Spektren. Dies ermöglicht eine verbesserte Auswertbarkeit von ERDA-Messungen an polykristallinen Schichten, zu denen auch die untersuchten Chalkopyrit-Absorber und ZnSe-Schichten gehören. Diese im Rahmen dieser Arbeit erstmals angewandte Art der Simulationsmethode kann auch auf andere Materialsysteme angewendet werden und stellt auch außerhalb dieser Arbeit einen wesentlichen Fortschritt dar.

Durch die Verwendung eines Referenzsystemes zur Untersuchung rauher Schichten, bestehend aus einem ZnSe-Einkristall und einer dünnen Indium-Deckschicht konnte die Diffusionskonstante für Indium in Zinkselenid erstmals bei 350°C experimentell zu $D = (6 \pm 2 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s})$ bestimmt werden. Dieser Wert stimmt gut mit der Extrapolation der von [Tak86] im Temperaturbereich von 600°C–800°C, also bei über 250°C höheren Temperaturen, bestimmten Abhängigkeit der Diffusionskonstante $D = 0.445 \text{cm}^2/\text{s} \cdot \exp(-1.84 \text{eV}/kT)$ überein. Eine Abschätzung der Diffusion des Indium im Schichtsystem von Absorber und ZnSe-Schicht ergibt keine Anzeichen für eine signifikante Erhöhung dieser Werte an deren Grenzfläche. Daraus kann geschlossen werden, daß die polykristalline Struktur der untersuchten Schichten mit ihren Korngrenzen keine signifikante Veränderung der Diffusionsprozesse zur Folge hat.

Eine theoretische Simulation der Diffusion von Indium für die bei der Herstellung von Chalkopyrit-Solarzellen typischerweise verwendeten ZnSe-Puffer ergibt einen Indium-Anteil in den ZnSe-Schichten von bis zu 4.4 Atomprozent bei Substrattemperaturen von 350°C. Dieser Anteil verringert sich für Temperaturen von 280°C um eine Größenordnung auf 0.45 At%. Ein Vergleich dieser Rechnungen mit dem aus den Untersuchungen der Strom-Spannungs-Kennlinien an Chalkopyrit-Solarzellen folgenden exponentiellen Anstieg der Sperrsättigungsstromdichte im Dunkeln legt einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Vorgängen nahe.

Auf der Grundlage eines Modelles von [Rau99a] können die in dieser Arbeit gefundenen experimentellen Ergebnisse interpretiert werden. Durch die Diffusion des Indium aus dem Absorber in die ZnSe-Schicht wird deren Funktion zur Verringerung der Stromdichten in den weniger effizienten lateralen Bereichen der Solarzelle beeinträchtigt. Daraus ergibt sich eine Verringerung der offenen Klemmenspannung und des Wirkungsgrades der Solarzellen bei Beleuchtung.

Als wichtigstes Resultat dieser Arbeit ergibt sich damit der Nachweis der thermischen Einflüsse bei der Herstellung von ZnSe-Pufferschichten mit dem CVD- bzw. MOCVD-Prozeß als Ursache für die Verringerung der Solarzellenparameter der resultierenden Zellen. In den gleichen Strukturen wird auch die Diffusion von Indium in diesem Temperaturbereich qualitativ nachgewiesen und mit Hilfe von zusätzlichen Experimenten in einem Referenzsystem quantitativ bestimmt. Verunreinigungen dieser Schichten mit Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff oder Natrium zeigen hingegen keine Auswirkungen auf die Solarzellenparameter.

Die Abscheidung der ZnSe-Schichten bei Substrattemperaturen von unter 300°C ist für die optimale Funktion der Solarzellen von entscheidender Bedeutung. Die Abscheidung des ZnSe aus der Gasphase bei diesen niedrigen Temperaturen kann für die MOCVD-Methode mit der Hilfe des photoassistierten Wachstums und für die CVD-Methode mit der Hilfe des Jod-unterstützten Wachstums erreicht werden.

