

Kapitel 7

Chalkopyrit–Solarzellen mit CVD–ZnSe–Puffer

Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten setzen sich aus einem p–Halbleiter der Verbindung $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ (Chalkopyrit) und einem hochdotierten n^+ –Heteropartner (ZnO) zusammen. Eine erhebliche Steigerung des Wirkungsgrades wird erreicht, wenn zwischen p– und n^+ –Halbleiter ein Puffer von wenigen Nanometern Dicke aufgebracht wird. Für die Funktion des Puffers werden derzeit mehrere Ansätze diskutiert, die im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt werden. Die bislang höchsten Wirkungsgrade wurden mit CdS–Pufferschichten aus dem chemischen Bad erreicht (18,8 % [Con99]). Für eine hochskalierte Produktion ist man jedoch bestrebt, das Schwermetall Kadmium durch ein weniger umweltbedenkliches Material zu ersetzen. Darüber hinaus ist die nasschemische Abscheidung technisch schwer in eine Produktionslinie zu integrieren. Es werden daher zur Zeit große Anstrengungen unternommen, ein trockenes Verfahren zur Pufferabscheidung zu realisieren.

Im folgenden wird die Anwendbarkeit der jodunterstützten chemischen Gasphasendeposition von ZnSe für die Präparation von Puffern in Chalkopyrit–Dünnschichtsolarzellen diskutiert. Ausgehend von den im ersten Teil dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen zum ZnSe–Wachstum im jodunterstützten CVD–Verfahren wird hier die Optimierung der Prozessparameter im Hinblick auf den Wirkungsgrad der Solarzellen gezeigt.

7.1 Aufbau der Solarzellen

Der Aufbau der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ ist schematisch in Abbildung 7.1 wiedergegeben. Den ohmschen Rückkontakt der Zelle bildet eine ca. $1\mu\text{m}$ dicke Molybdän–Schicht, die auf Floatglas aufgebracht wird. Die darauffolgende polykristalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ –Schicht entsteht durch Koverdampfen der Elemente oder in einem reaktiven Heizschritt nach sequentieller Abscheidung [Bod00, Con00, Alb00b, Alb00a, Kla98]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten CIGSS/Mo/Glas–Absorber wurden von Siemens Solar Industries aus Camarillo/Kalifornien zur Verfügung gestellt. Die Firma stellt die

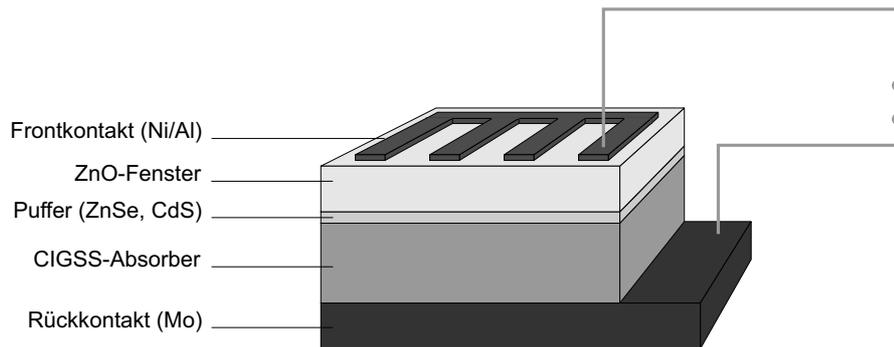


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle auf der Basis von Chalkopyriten der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{Ga,In})(\text{Se,S})_2$

$\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Schichten mittels dc-Sputtern von metallischen Cu/Ga- und In-Schichten und anschließender Selenisierung/Sulfurisierung in $\text{H}_2\text{Se}/\text{H}_2\text{S}$ -Atmosphäre her. Eigene Messungen mittels tiefenaufgelöster Massenspektroskopie haben bestätigt, dass Ga sich dabei vorwiegend im Bereich des Rückkontaktes sammelt, S findet sich dagegen nahe der Oberfläche des Absorbers. Die aus Quantenausbeute-Messungen abgeschätzten effektiven Bandlücken E_G bewegen sich für Absorber aus verschiedenen Produktionsserien abhängig vom Ga-Gehalt zwischen 1,03 und 1,1 eV.

Der Puffer wird zwischen dem p-leitenden Absorber und der n^+ -dotierten ZnO-Schicht aufgebracht. Die Wirkungsweise des Puffers ist zur Zeit noch nicht vollständig verstanden. Als Ursache der mit dem Puffer einhergehenden Steigerung des Wirkungsgrades werden diskutiert:

- Gitteranpassung: Zinkblende-Gitter wie $\text{CdS}(\text{c})$ bzw. $\text{ZnSe}(\text{c})$ mit $a = 5,818$ bzw. $5,669$ Å besitzen eine gute Gitteranpassung zum Chalkopyrit-Gitter, dessen Einheitszelle sich aus zwei Einheitszellen der Zinkblendestruktur zusammensetzt. Dadurch wird ein epitaktisches Wachstum der Pufferschicht ermöglicht und Grenzflächendefekte durch Gitterfehlanspassungen vermieden.
- Schutz des Absorbers: Das ZnO-Fenster wird in der Regel mit einer Sputtertechnik deponiert, wobei wegen der kinetischen Energie der auftreffenden Teilchen Störstellen induziert werden. Eine deckende Zwischenschicht verhindert die Bildung von Störstellen an der Absorberoberfläche.
- Dotierung des Absorbers: Diffusionsprozesse zwischen Puffer und Absorber können zu einem vergrabenen Homoübergang führen [Nak99]. Die für Heteroübergänge typischen Grenzflächendefekte aufgrund von Gitterfehlanspassung treten dann nicht auf. Die donatorische Wirkung von Cd oder Zn in Chalkopyriten wurde bereits 1977 gezeigt [Tel77].
- Bandanpassung: Das Leitungsband des ZnO-Fensters liegt energetisch tiefer als dasjenige von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Verbindungen. Simulationen zeigen, dass in diesem Fall V_{OC} und FF herabgesetzt sind [Min00]. Die durch eine Zwischenschicht von CdS oder ZnSe entstehende positive Stufe von 0,2 bis 0,4 V reduziert Rekombinationsverluste am Übergang und führt zu verbesserten Wirkungsgraden.

- Grenzflächenzustände: Defekte oder Oxide an der Absorberoberfläche werden während der Pufferabscheidung entfernt bzw. modifiziert [Rau99b]. Entstehen dadurch donatorische Störstellen, wird eine erhöhte Bandverbiegung im Absorber erreicht. Das Fermi-niveau an der Grenzfläche schiebt dann näher an das Leitungsband („Fermi-level Pinning“), was eine Reduktion der Rekombinationsverluste zur Folge hat [Kle00].

Um die Funktion des Puffers besser eingrenzen zu können, wurden sowohl die Morphologie von CVD-ZnSe-Puffern auf CIGSS-Absorbern als auch die elektrischen Eigenschaften der fertig prozessierten Solarzellen untersucht. Parallel dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit Referenzzellen mit CdS aus dem chemischen Bad hergestellt. Die Ergebnisse beider Zelltypen werden im folgenden gegenübergestellt. Um dabei eine möglichst homogene Absorberqualität zu garantieren, wurden nur Zellen verglichen, die auf einem identischen CIGSS/Mo/Glas-Substrat basieren. Veränderungen der elektrischen Eigenschaften der Zellen geben daher direkten Aufschluss über die Einflüsse der jeweiligen Pufferabscheidungen auf die Leistung der Solarzelle.

Der n^+ -Heteropartner wird von einer ZnO-Schicht gebildet, die wegen der großen Bandlücke von $\geq 3,24$ eV auch Fensterschicht genannt wird. Die Fensterschicht sollte eine gute Leitfähigkeit in Verbindung mit einer möglichst hohen Transmission im Absorptionsbereich des Absorbers aufweisen. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen wurde eine ca. 100 nm dicke intrinsische i -ZnO-Sputterschicht in Verbindung mit einer ca. 400 nm dicken Ga-dotierten ZnO:Ga-Sputterschicht verwendet. Die intrinsische Schicht hat eine effektive Dotierung von ca. $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und wirkt als Diffusionsbarriere für das Gallium. Mit der hohen Dotierung der ZnO:Ga-Schicht von ca. $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ wird ein geringer Serienwiderstand erreicht [JW99]. Wegen der Absorption freier Ladungsträger ist die Transmission des ZnO:Ga gegenüber derjenigen des i -ZnO herabgesetzt (siehe Kapitel 6.4.2.1). Für die hier verwendeten $(2,5 \text{ cm})^2$ -Substrate wurden mit einer 400 nm dicken ZnO:Ga-Schicht die höchsten Wirkungsgrade erreicht. Dickere Schichten führten zu herabgesetzten Photoströmen infolge von Transmissionsverlusten im ZnO:Ga-Fenster. Dünnere Schichten resultierten dagegen in einem erhöhten Serienwiderstand aufgrund des ansteigenden Schichtwiderstands.

Auf die ZnO-Schicht wird abschließend ein Ni/Al-Gitter gedampft, welches als Frontkontakt dient. Die 10 nm dicke Ni-Schicht wird dabei als Diffusionsbarriere eingesetzt, die 1 μm dicke Al-Schicht als ohmscher Kontakt. Die Lichtabschattung durch das Gitters betrug zwischen 5 und 15 %.

7.2 Präparation von CVD-ZnSe-Puffern

Die Präparation von CVD-ZnSe-Puffern auf CIGSS-Absorbern erfolgte mit der im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Methode der jodunterstützten chemischen Gasphasendeposition. Es konnte gezeigt werden, dass für die Herstellung homogener ZnSe-Filme moderate H_2/I_2 -Flussraten von 500 ml/min und ein Reaktordruck um 200 mbar optimal sind. Die Abtragsraten lassen sich linear mit der eingebrachten Jodmenge einstellen. Bei fester Jodmenge wurden die höchsten Abtragsraten für Quellentemperaturen erreicht, bei denen der I_2 -Transport gegenüber dem HI-Transport dominiert ($\approx 500\text{ }^\circ\text{C}$).

Bei der Abscheidung auf CIGSS-Substraten wurde für Substrattemperaturen $\geq 400\text{ }^\circ\text{C}$ eine Veränderung der Kristallstruktur des $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ nachgewiesen. Zur Entwicklung geeigneter Prozessparameter zur Herstellung von ZnSe-Puffern wurde daher von Quellentemperaturen um $500\text{ }^\circ\text{C}$ und Substrattemperaturen unterhalb von $400\text{ }^\circ\text{C}$ ausgegangen, wobei Reaktordruck und Flussrate der Abscheidungen auf Glas beibehalten wurden. In Anlehnung an CdS-Puffer, deren optimale Dicke um 50 nm beträgt, wurde die Depositionszeit zunächst auf 15 min abgeschätzt. Dabei wurden die für dicke Schichten um $1\text{ }\mu\text{m}$ ermittelten Wachstumsraten von ca. $0,2\text{ }\mu\text{m/h}$ vorausgesetzt. Es zeigte sich jedoch, dass Depositionszeiten unter 4 min geeigneter für die Abscheidung von ZnSe-Puffern sind.

Ausgehend von diesen Parametern erfolgte eine Optimierung des CVD-Prozesses hinsichtlich des Wirkungsgrades η der Solarzellen, was mit

$$\eta = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P} \quad (7.1)$$

einer gleichzeitigen Optimierung der photovoltaischen Parameter V_{OC} , J_{SC} und FF entspricht. Der Einfluss von Quellen- und Substrattemperatur, Depositionszeit und Jodfluss wird im folgenden vorgestellt.

7.2.1 Einfluss der Substrattemperatur

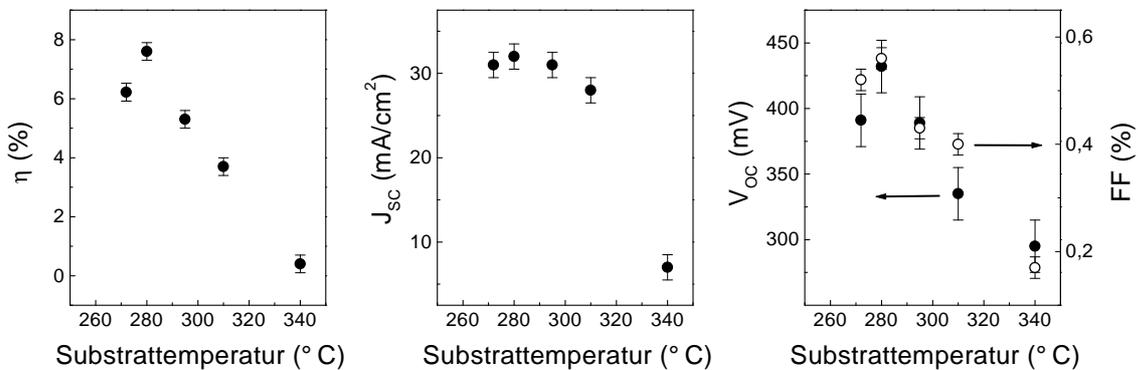


Abbildung 7.2: Photovoltaische Parameter η , V_{OC} , J_{SC} und FF von CVD-ZnSe gepufferten Solarzellen in Abhängigkeit der Substrattemperatur während der Pufferdeposition

Zellen, deren ZnSe-Puffer bei $340\text{ °C} \leq T_{\text{Substrat}} \leq 400\text{ °C}$ abgeschieden wurden, zeigten ein nahezu ohmsches Verhalten. Die Substrattemperaturen wurden daher weiter gesenkt, wobei die Quelltemperatur bei 500 °C festgehalten wurde. In Abbildung 7.2 ist demonstriert, wie der Wirkungsgrad mit sinkender Substrattemperatur steigt und bei 280 °C einen Maximalwert erreicht. Grund dafür ist die Variation von V_{OC} und FF , während J_{SC} für Substrattemperaturen unter 310 °C im Rahmen des Fehlers konstant bleibt.

Die weiterhin gute Stromsammlung ist ein Hinweis dafür, dass allein die Absorberoberfläche und nicht das Volumen des Absorbers während des CVD-Prozesses in reduzierender Atmosphäre angegriffen wird. Um die chemische Belastung der Absorberoberfläche während der Pufferdeposition beurteilen zu können, wurden Absorber Prozesstemperaturen unter H_2 -Atmosphäre ausgesetzt. Anschließend wurden diese Absorber mit CdS-Puffern aus dem chemischen Bad belegt. Trotz der leicht ätzenden Wirkung der Badabscheidung zeigt sich die gleiche Tendenz in V_{OC} und FF (Tabelle 7.1), die Kurzschlussstromdichte J_{SC} ist dagegen nicht betroffen. Die reduzierten Wirkungsgrade der Zellen, deren CVD-ZnSe-Puffer bei Prozesstemperaturen über 280 °C abgeschieden wurde, ist daher nicht primär auf den CVD-ZnSe-Puffer an sich zurückzuführen. Ursache ist vielmehr eine Schädigung der Absorberoberfläche, die in der reaktiven Prozessatmosphäre bei höheren Temperaturen stattfindet.

Tabelle 7.1: Photovoltaische Parameter von CdS gepufferten Solarzellen, deren CIGSS-Absorber in H_2 -Atmosphäre geheizt wurden – zum Vergleich sind die Parameter einer unbehandelten Referenz mit CdS-Puffer angegeben

T_{Heiz} [°C]	V_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	Füllfaktor	η [%]
Referenz	565,1	27,5	0,71	11,1
295	518,4	27,8	0,63	9,0
310	516,5	28,4	0,60	8,8

7.2.2 Einfluss der Depositionszeit

Die optimale Depositionszeit hängt über die Abtragsrate mit dem Jodfluss zusammen. Für Jodtemperaturen im Bereich $40\text{ °C} \leq T_{\text{Jod}} \leq 50\text{ °C}$ lieferten Depositionszeiten um 2 min die besten Ergebnisse. Eine Verlängerung der Depositionszeit führt schlagartig zu einem Einbruch des Wirkungsgrades auf unter 1 %. In dem in Tabelle 7.2 aufgeführten Beispiel für eine Jodtemperatur von 40 °C werden J_{SC} und FF um 70 % reduziert, wenn die Depositionszeit von 2 auf 4 min verdoppelt wird. Steigert man die Depositionszeit sogar auf 30 min, reduziert sich die Kurzschlussstromdichte weiter um ein Drittel, während der Füllfaktor in etwa gleich bleibt. Die Analyse der Hellkennlinien ergibt einen S-förmigen Verlauf im 4. Quadranten („Roll-over“), der aufgrund einer in Reihe geschalteten elektronischen Barriere entstehen kann [Tut95, Lee94] (Abbildung 7.3).

Tabelle 7.2: Photovoltaische Parameter von Solarzellen auf der Basis von CIGSS-Absorbern mit CVD-ZnSe-Puffern, die in verschiedenen Depositionszeiten abgeschieden wurden

$t_{\text{deposition}}$ [min]	V_{OC} [mV]	J_{SC} [mA/cm ²]	Füllfaktor	η [%]
2	454,5	30,2	56,2	7,71
4	330,2	11,2	17,5	0,65
30	164,8	3,5	21,9	0,13

Allein die thermische Belastung des Absorbers führt nicht zu vergleichbaren Kennlinien. Die elektronische Barriere kann daher nur im Bereich der ZnSe/CIGSS-Grenzfläche lokalisiert sein. Mit der Annahme von akzeptorischen Defekten nahe der Oberfläche kann die Kennlinie qualitativ simuliert werden [Top97]. Für Spannungen unterhalb der Leerlaufspannung entsteht dann infolge der ionisierten Defekte ein großer Potentialabfall, der als Barriere für die photogenerateden Elektronen wirkt. Für größere positive Spannungen wird die Barriere abgebaut, so dass der Strom wieder die für ideale Dioden erwartete exponentielle Abhängigkeit zeigt.

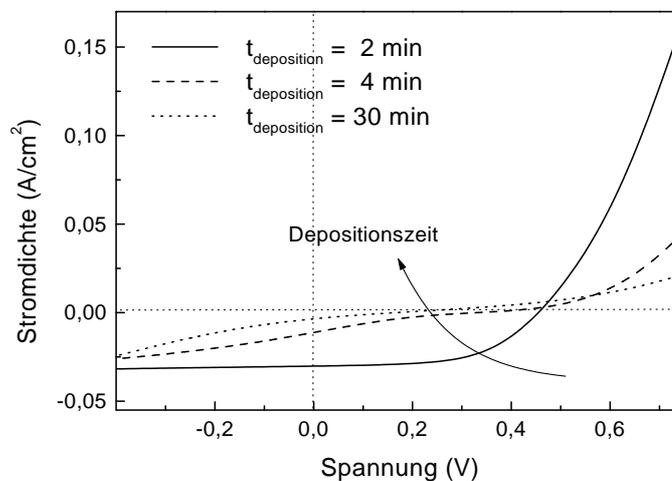


Abbildung 7.3: IU-Kennlinien unter AM 1.5 Beleuchtung von CIGSS-Solarzellen mit CVD-ZnSe-Puffern, die in 2, 4 und 30 min abgeschieden wurden

Hochaufgelöste Aufnahmen der ZnSe/CIGSS-Oberfläche belegen, dass bei $T_{\text{Substrat}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellte ZnSe-Puffer das CIGSS-Substrat nur sehr unvollständig bedecken (siehe Kapitel 8). Die Barriere kann daher nicht innerhalb des ZnSe-Puffers lokalisiert sein. Folgende Modelle der Bildung einer oberflächennahen Defektschicht wurden aufgestellt:

- Diffusion ausgehend von jodhaltigen ZnSe-Clustern auf der CIGSS-Oberfläche: Es ist bekannt, dass bereits bei Temperaturen von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ Diffusionsprozesse zwischen dem CIGSS-Absorber und einer Zn-Bedeckung der Oberfläche stattfinden

[Sug00]. Es ist daher möglich, dass infolge einer Zn-Diffusion elementares Jod aus den ZnSe-Clustern freigesetzt wird, welches an der CIGSS-Oberfläche tiefe Störstellen erzeugt.

- Wechselwirkung der CIGSS-Oberfläche mit der Gasphase: wegen der geringen Bedeckung des ZnSe-Puffers bleiben große Teile der CIGSS-Oberfläche während des CVD-Prozesses der aus (H,I,Zn,Se)-Spezies bestehenden Gasphase ausgesetzt. Aufgrund einer Wechselwirkung zwischen den reaktiven Gasspezies mit dem CIGSS-Substrat entstehen tiefe Störstellen im obeflächennahen Bereich.

Die Bildung einer akzeptorischen Defektschicht ist für beide Modelle schematisch in Abbildung 7.4 veranschaulicht.

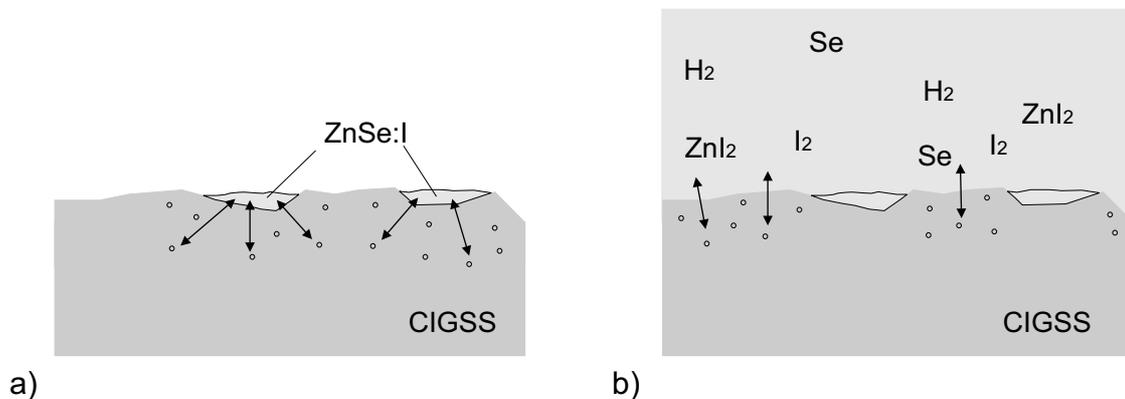


Abbildung 7.4: a) Diffusion ausgehend von jodhaltigen ZnSe-Clustern auf der CIGSS-Oberfläche, b) Wechselwirkung der CIGSS-Oberfläche mit der Gasphase während des CVD-Prozesses

7.2.3 Zusammenfassung

Mit der jodunterstützten chemischen Gasphasendeposition wurden ZnSe-Puffer für die Anwendung in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen hergestellt. Entscheidend für die Effizienz der Solarzellen zeigte sich eine Beschränkung auf moderate Substrattemperaturen um 280 °C. Die geeignete Depositionszeit hängt über die Abtragsrate sowohl mit der Quellentemperatur als auch mit dem Jodfluss zusammen. Für $T_{Quelle} = 500$ °C und $T_{Jod} = 40$ °C lieferten Depositionszeiten < 4 min die besten Ergebnisse.

Es wurde gezeigt, dass für die Präparation von CVD-ZnSe-Puffern auf CIGSS-Absorbern gute Ergebnisse in einem weiten Parameterbereich des CVD-Prozesses erzielt werden. Gegenüber Zellen ohne Pufferschicht wurde der Wirkungsgrad durch eine Erhöhung der PV-Parameter V_{OC} , J_{SC} und FF deutlich gesteigert. Der Wirkungsgrad der bisher besten Solarzellen mit CVD-ZnSe-Puffer liegt bei über 80 % einer CBD-CdS gepufferten Referenzzelle (Tabelle 7.3). Die Verluste ergeben sich aus einer Verminderung von V_{OC} und FF um 11 %. Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} ist gegenüber

Tabelle 7.3: Typische PV-Parameter von Solarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ ohne Puffer und mit CVD-ZnSe-Puffer bzw. CBD-CdS-Puffer (präpariert auf Absorbern einer Produktionsserie von Siemens Solar Ind.)

		ohne Puffer	CVD-ZnSe	CBD-CdS
V_{OC}	[mV]	350,1	472,5	544,5
J_{SC}	[mA/cm ²]	24,2	32,2	30,0
Füllfaktor		0,53	0,63	0,72
η	[%]	4,5	9,6	11,7

der Referenzzelle mit CdS-Puffer um 7 % erhöht. Um die Ursache der veränderten photovoltaischen Eigenschaften zu analysieren, wurden sowohl morphologische Untersuchungen des Puffers angestellt, als auch die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen untersucht. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten präsentiert. Die Herstellung der dort vorgestellten CVD-ZnSe-Puffer („Standard CVD-ZnSe-Puffer“) erfolgte mit den in Tabelle 7.4 aufgelisteten Prozessparametern. Solarzellen mit ZnSe-Puffern gleicher Präparationsbedingungen lieferten Wirkungsgrade $> 9 \%$, abhängig von der Qualität des Absorbermaterials.

Tabelle 7.4: Prozessparameter eines Standard CVD-ZnSe-Puffers (Bezeichnungen wie in Abbildung 3.1)

Parameter	Bezeichnung	Einstellung
Reaktordruck	$p_{Reaktor}$	200 mbar
Druck der Jodquelle	p_{Jod}	1000 mbar
Temperatur der Jodquelle	T_{Jod}	40 °C
H ₂ -Fluss durch die Jodquelle	Q_1	400 ml/min
Fluss der H ₂ -Verdünnung 1	Q_2	100 ml/min
Fluss der H ₂ -Verdünnung 2	Q_3	2000 ml/min
Quellentemperatur	T_{Quelle}	500 °C
Substrattemperatur	$T_{Substrat}$	280 °C
Depositionszeit	$t_{deposition}$	2 min