

Kapitel 10

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Niedrigtemperatur CVD-Prozesses für die Herstellung von ZnSe-Puffern in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen. Obwohl ZnSe-Schichten bereits mit einer Vielzahl von Methoden hergestellt wurden, sind bislang keine Verfahren für Substrattemperaturen unter 400 °C angewandt worden, die für eine Abscheidung auf großen Flächen im m²-Maßstab geeignet sind.

Wegen der guten Hochskalierbarkeit sowie der Möglichkeit, hohe Abtragsraten bei niedrigen Prozesstemperaturen zu erreichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine jodunterstützte CVD-Methode zur Herstellung polykristalliner ZnSe-Schichten entwickelt. Die Neuartigkeit des eingesetzten Verfahrens erforderte zunächst eine detaillierte Analyse der ZnSe-Transportmechanismen und des Kristallwachstums in der CVD-Anlage.

Den Schwerpunkt der Arbeit bildete die Herstellung von ZnSe-Puffern für die Anwendung in Solarzellen auf der Basis von Chalkopyriten der Zusammensetzung Cu(In,Ga)(Se,S)₂. Ausgegangen wurde dabei von den Erkenntnissen, die aus der Analyse des ZnSe-Transports im jodunterstützten Verfahren gewonnen wurden. Zur Klärung der Funktionsweise des CVD-ZnSe-Puffers in den resultierenden Dünnschichtsolarzellen wurden umfangreiche elektrische Charakterisierungen durchgeführt. Anhand des Vergleiches zu Solarzellen mit nasschemisch abgeschiedenen CdS-Puffern konnte der Einfluss verschiedener Präparationsmethoden auf den Dioden- und Photostrom der Solarzelle aufgezeigt werden.

Wichtige Hinweise auf den Effekt des Puffers, der zwischen p-leitenden Absorber und n⁺-leitender Fensterschicht aufgebracht wird, lieferte die Korrelation der elektrischen Eigenschaften mit der morphologischen Struktur der ZnSe-Puffer. Aufgrund der geringen Ausdehnung des Puffers waren für diese Untersuchungen hochauflösende Methoden der Elektronenmikroskopie erforderlich.

Das aus den experimentellen Ergebnissen abgeleitete Modell für den Stromtransport in CVD-ZnSe gepufferten Solarzellen wurde anhand numerischer Rechnungen bestätigt. Dabei zeigte sich, dass gerade neuartige Präparationsmethoden der in Dünnschichtsolarzellen eingesetzten Puffer einen großen Beitrag zum Verständnis der Wirkungsweise der Puffers liefern.

Im folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst dargestellt.

• CVD–ZnSe–Transport unter Verwendung eines H_2/I_2 –Transportgases

Der Abtrag der pulverförmigen ZnSe–Quelle erfolgt unter Verwendung eines H_2/I_2 –Transportgases überwiegend über die Reaktion mit I_2 und HI. Die gute Übereinstimmung experimenteller Abtragsdaten mit Gleichgewichtsrechnungen belegt, dass die Verflüchtigungsreaktion für moderate Flussraten vollständig abläuft. Die ZnSe–Transportrate kann daher über die Einstellung des Jodflusses geregelt werden, wobei maximale Quellenabträge aus der Reaktion mit I_2 folgen. Die so in der verwendeten CVD–Anlage erzielten Abträge bei Quellentemperaturen um 500 °C werden mit reinem H_2 –Transport oder mit physikalischen Methoden erst bei Temperaturen über 900 °C realisiert.

Die Wachstumsrate der abgeschiedenen polykristallinen ZnSe–Schichten ist stark von der chemischen Zusammensetzung des Substrats abhängig. Die beste Keimbildung wurde auf ZnO–beschichtetem, Na–haltigem Floatglas erreicht. Für Substrattemperaturen im Bereich von $340 - 400\text{ °C}$ lag die mittlere Wachstumsrate bei $1,2\text{ }\mu\text{m/h}$. Im Gegensatz zu den ZnO–beschichteten Glassubstraten ist die Wachstumsrate auf polykristallinen CIGSS–Schichten aufgrund einer verschlechterten Keimbildung zum Beginn des Wachstums herabgesetzt.

Um die in Kooperation mit der Firma AIXTRON [Aix] aufgebaute CVD–Anlage für zukünftige Anwendungen weiter zu verbessern, wurde der ZnSe–Transport für variierte Reaktorgeometrien simuliert. Für einen offenen CSVT–Reaktor, bei dem Quelle und Substrat im geringen Abstand übereinander angeordnet sind, ergab sich eine lineare Abhängigkeit der Wachstumsrate sowohl vom inversen Abstand $1/\Delta x$ als auch von der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Quelle und Substrat. Es zeigte sich, dass die Bewegung des Gasvolumens zwischen Quelle und Substrat eine wesentliche Antriebskraft für hohe Wachstumsraten ist.

• Zusammensetzung, Struktur und optische Eigenschaften der Schichten

Die im jodunterstützten CVD–Prozess abgeschiedenen ZnSe–Schichten kristallisieren im Zinkblendegitter und besitzen eine kompakte kolumnare Struktur mit $\langle 111 \rangle$ –Orientierung in Wachstumsrichtung. Als stabile Wachstumsflächen bilden sich die $\{111\}_{Zn}$ –Flächen, so dass eine pyramidale Oberflächenstruktur entsteht. Ursache ist eine konkurrierende Adsorption von I– und Se–Verbindungen an den Zn–terminierten $\{111\}$ –Flächen, so dass sich diese als größte Flächen ausbilden.

Für Substrattemperaturen unterhalb von 400 °C tritt in den XRD–Spektren eine tetragonale ZnI_2 –Phase auf. Analog dazu ergeben EDX–Analysen einen zunehmenden Jodgehalt der ZnSe–Schichten. Der ansteigende Jodeinbau wird auf die sinkende Reaktionsrate der ZnSe–Bildung aus ZnI_2 und Se zurückgeführt, wenn die Substrattemperatur unter den Schmelzpunkt von ZnI_2 sinkt. Neben der entstehenden Fremdphase wird ein Großteil des Jods auf Se–Plätze des ZnSe–Gitters eingebaut. Aus der Aufweitung der Gitterkonstanten, die aus dem Versatz der XRD–Reflexe bestimmt wurde, ergibt sich eine maximale Löslichkeit des Jods in festem ZnSe von $I:Se \approx 0.09\text{ atom \%}$.

Der Einbau von Jodatomen auf Se-Gitterplätze geht mit der Bildung von Zinkleerstellen einher. Das Photolumineszenz-Spektrum wird daher von tiefen Störstellen um 2 eV dominiert, die $V_{Zn} - I_{Se}$ -Clustern zugeschrieben werden. Mit der hohen Defektdichte ist eine optische Absorption unterhalb der Bandkante verknüpft. Die optisch bestimmte Bandlücke entspricht jedoch Literaturwerten von ZnSe.

Die effektivsten ZnSe-Puffer für CIGSS-Solarzellen wurden bei weiter gesenkten Substrattemperaturen von 280 °C hergestellt. Dabei entstehen in Depositionszeiten von 2 min ZnSe-Cluster von $1 \mu\text{m}^2$ lateraler Ausdehnung in einer Dichte von $\approx 10^6 \text{ cm}^{-2}$. Mittels hochauflösender TEM-Untersuchungen wurde festgestellt, dass im Bereich zwischen den ZnSe-Ansammlungen keine Belegung des CIGSS-Substrats stattfindet. Die johdhaltigen ZnSe-Cluster mit Dicken von 10 – 30 nm haben nach den Ergebnissen der TEM-Analyse eine überwiegend amorphe oder nanokristalline Struktur.

• Elektrische Eigenschaften der Solarzellen mit CVD-ZnSe-Puffer

Trotz inhomogener ZnSe-Bedeckung des CIGSS-Absorbers wurde der Wirkungsgrad der Solarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)(Se,S)_2 gegenüber Zellen ohne Pufferschicht von 4 % auf über 8 % gesteigert. Die bislang beste Chalkopyrit-Dünnschichtsolzelle mit CVD-ZnSe-Puffer lieferte einen Wirkungsgrad von 9,6 %.

Die wesentliche Steigerung des Wirkungsgrades mit dem Aufbringen eines ZnSe-Puffers im CVD-Verfahren wird in erster Linie auf die Reduktion negativer Flächenladungen an der CIGSS-Oberfläche zurückgeführt. In Abwesenheit negativer Ladungen an der Puffer/CIGSS-Grenzfläche folgt aus der voll ausgebildeten Bandverbiegung des CIGSS-Absorbers ein invertierter np-Übergang, der sich positiv auf die Sammlung photogener Elektronen auswirkt.

Im Vergleich zu den standardmäßig verwendeten CdS-Pufferschichten aus dem chemischen Bad sind Füllfaktor und Leerlaufspannung der CVD-ZnSe gepufferten Zelle herabgesetzt. Der geringe Füllfaktor ist zum Teil auf den hohen Serienwiderstand der Zellen zurückzuführen. Weitere Verluste ergeben sich aus einer Spannungsabhängigkeit des Photostroms, der auch zur Reduktion der Leerlaufspannung beiträgt. Die Kurzschlussstromdichte ist gegenüber der CdS-Referenz erhöht, was an den geringen Absorptionsverlusten im ZnSe-Puffer und der damit einhergehenden verbesserten Blauempfindlichkeit liegt. Insgesamt liegen die Wirkungsgrade der Zellen mit ZnSe-Puffer bei über 80 % derjenigen mit CdS-Puffer.

Mit der CVD-Abscheidung des ZnSe-Puffers geht eine Zn-Diffusion in die polykristalline CIGSS-Schicht einher, die eine reduzierte Nettodotierung des Absorbers bewirkt. Ursache ist die donatorische Wirkung von Zn-Störstellen in der CIGSS-Matrix, die zu einer Kompensation des p-leitenden Absorbers führt. Mit der reduzierten Nettodotierung geht eine leicht vergrößerte Raumladungszone einher. Dadurch wird die Photostromsammlung für lange Wellenlängen erhöht.

Messungen der Raumladungszonenkapazität haben bestätigt, dass verschiedene Pufferdepositionen einen entscheidenden Einfluss auf die Defektverteilung innerhalb des CIGSS-Absorbers haben. Die Diffusionseigenschaften im Bahngebiet des CIGSS-Absorbers, das heißt in einer Tiefe von etwa 400 nm, werden von der Pufferdeposition dagegen nicht beeinflusst.

Erstmals wurde für die Auswertung der spannungsabhängigen Quantenausbeute ein Modell entwickelt, welches Aussagen über Rekombinationsverluste photogenerierter Elektronen innerhalb der Raumladungszone erlaubt. Die in der Literatur bislang ausschließlich für nichtinvertierte Übergänge besprochenen Modelle wurden für die Anwendung in Chalkopyrit–Dünnschichtsolarzellen erweitert. Danach ergibt sich für CVD–ZnSe gepufferte Zellen eine spannungsabhängige Rekombinationsgeschwindigkeit, die nur mit der Anwesenheit tiefer Störstellen in unmittelbarer Nähe des metallurgischen n^+p -Übergangs erklärt werden kann. Die spannungsabhängigen Rekombinationsverluste führen zu den beobachteten Einbußen des Füllfaktors und der reduzierten Leerlaufspannung. Die defektreiche Schicht an der Oberfläche des CIGSS–Absorbers entsteht mit großer Wahrscheinlichkeit durch den Einfluss der jodhaltigen Atmosphäre während des CVD–Prozesses bzw. infolge der Jodeinschlüsse im ZnSe–Puffer.

Die anhand der Quantenausbeute–Messungen getroffenen Aussagen über spannungsabhängige Photostromverluste wurden durch numerische Simulationen des Stromtransports bestätigt. Mit der Annahme einer hohen Defektdichte im oberflächennahen Bereich des Absorbers konnten sowohl die experimentellen Strom–Spannungsmessungen als auch die spektrale Quantenausbeute simuliert werden.

Ausblick

Die Herstellung von ZnSe–Puffern mit einem neuartigen Depositionsverfahren, der jodunterstützten chemischen Gasphasendeposition bei Temperaturen unter 400 °C, lieferte wesentliche Erkenntnisse über die Funktion der Pufferschicht in Chalkopyrit–Dünnschichtsolarzellen. Herausragendes Ergebnis ist der Nachweis, dass die Geschlossenheit der Pufferschicht keine notwendige Voraussetzung für die erreichten Wirkungsgradsteigerungen ist. Für eine zukünftige großflächige Abscheidung von Dünnschichtsolarzellen wird dieses Wissen einen bedeutenden produktionstechnischen Vorteil bringen.

Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass die mit der jodunterstützten chemischen Gasphasendeposition abgeschiedenen ZnSe–Puffer nicht an die hohen Wirkungsgrade heranreichen, die mit anderen Depositionsverfahren – sowohl trocken als auch nasschemisch – erzielt werden. Ursache ist die hohe Dichte tiefer Störstellen, die vermutlich während des Prozesses in der jodhaltigen Atmosphäre an der CIGSS–Oberfläche entstehen. Für die Zukunft sollte daher ein Verfahren entwickelt werden, welches die Hochskalierbarkeit und die geringen Prozesskosten der chemischen Gasphasendeposition mit einem jodfreien ZnSe–Herstellungsverfahren kombiniert.