

Kapitel 2

Chemische Gasphasendeposition von ZnSe

Neben physikalischen Verdampfungs- und Sputtertechniken wird in jüngerer Zeit auch die chemische Gasphasendeposition (CVD) mit Halogenen als Transportmittel als Möglichkeit zur Herstellung von polykristallinen $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ (CIGSS)-Schichten untersucht [74,106,107,111]. Durch die Verwendung von reaktiven Gasen kann dabei im Vergleich zum thermischen Verdampfen (PVD) die Transportrate erhöht bzw. die Temperatur des Ausgangsmaterials erniedrigt werden. Für ZnSe wurde dieser Abscheidungsprozess bisher ausschließlich hinsichtlich des Wachstums auf GaAs-Substraten untersucht [40,52,140]. Es konnten defektarme, epitaktische Schichten hergestellt werden. Die hierzu benötigten Substrattemperaturen von 600–800 °C erwiesen sich jedoch bei den Untersuchungen in dieser Arbeit für die Anwendung in CIGSS-Solarzellen als nicht geeignet, da einerseits die verwendeten Glassubstrate niedrigere Temperaturen erfordern und andererseits die thermische Belastung der CIGSS-Schichten zu einer irreversiblen Degradation des Absorbermaterials führte. Weiterhin lassen sich die Ergebnisse vom epitaktischen Wachstum nicht direkt auf polykristalline Filme übertragen. Deshalb wurden für diese Arbeit zunächst die Wachstumsbedingungen von polykristallinen ZnSe-Schichten bei tiefen Substrattemperaturen von 250–500 °C optimiert.

Nach einer kurzen Einführung zu Grundlagen und Anwendung von ZnSe als Pufferschicht in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen wird das Prinzip des CVD-Prozesses und die verwendete Anlage beschrieben. Die experimentelle Bestimmung der Transport- und Wachstumsraten und deren Vergleich mit thermodynamischen Berechnungen zum chemischen Gleichgewicht geben einen Einblick in den CVD-Transportprozeß. Die Wachstumsraten und die strukturellen Eigenschaften wurden dabei zunächst an μm -dicken ZnSe-Schichten untersucht, welche auf Glassubstraten abgeschieden wurden. Anschließend wird der Einfluß der CVD-Prozeßparameter auf die photovoltaischen Kenngrößen von CIGSS-Solarzellen diskutiert, welche eine nur wenige Nanometer dicke ZnSe-Pufferschicht enthalten.

2.1 Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen

2.1.1 Aufbau der Solarzellen

Der Aufbau einer typischen Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt. Als Träger wird ein Glassubstrat mit einer ca. 1 μm dicken Molybdän-Schicht als metallischer Rückkontakt verwendet. Hierauf wird ein durch intrinsische Defekte p-leitender Halbleiter des quintären Systems $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ aufgebracht. Üblicherweise wird hierzu das simultane Verdampfen der Elemente im Hochvakuum oder das sequentielle Verdampfen und Sputtern mit anschließender Temperung bzw. Selenisierung oder Sulfurisierung in reaktiver Atmosphäre

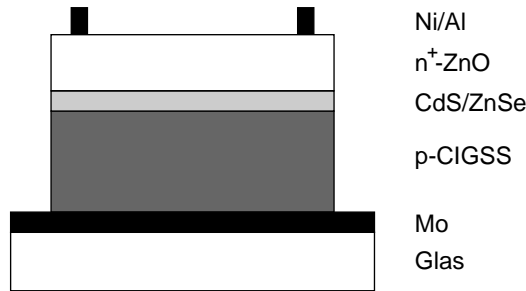


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle

verwendet [41,144]. Als direkte Halbleiter zeichnen sich diese Verbindungen durch ein hohes Absorptionsvermögen für Licht mit einer Energie oberhalb der Bandlücke aus. Typische CIGSS-Schichtdicken liegen im Bereich von 1–2 μm .

Zur Ausbildung einer n/p-Heterostruktur, welche die Trennung der photogenerierten Ladungsträger ermöglicht, wird mit Gallium oder Aluminium hochdotiertes n^+ -ZnO verwendet. Da ZnO mit einer Bandlücke von $E_g = 3.2$ eV für den in der Solarzelle genutzten Bereich des Sonnenlichts transparent ist, bezeichnet man diese Schicht auch als Fenster. Die metallischen Frontkontakte aus Nickel und Aluminium werden durch Masken aufgedampft.

Zur Optimierung der Solarzellen hinsichtlich Wirkungsgrad, Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität wird eine Pufferschicht von wenigen Nanometern Schichtdicke zwischen dem CIGSS Absorber und der ZnO-Fensterschicht eingesetzt. Die besten Resultate wurden bisher mit CdS ($E_g = 2.4$ eV) erzielt, welches in einer chemischen Badabscheidung (CBD) als 20–50 nm dicke Pufferschicht auf den Absorber aufgebracht wird. Die Funktion dieser Pufferschicht wird in der Literatur noch sehr kontrovers diskutiert. Neben einer Passivierung von intrinsischen Defekten der Absorberoberfläche und einer Reduzierung von Defekten, welche beim Sputtern der ZnO-Fensterschicht entstehen können, wird eine für den Ladungsträgertransport günstigere Bandanpassung, d.h. der Aufbau einer Inversionschicht an der Heterogrenzfläche angenommen [144]. Weiterhin wird vor allem in neueren Publikationen von einem durch Interdiffusion an der Grenzfläche entstehenden kontinuierlichen Übergang von Absorber zu Fenstermaterial ausgegangen. Durch eine Cd-Diffusion in den Absorber bei gleichzeitiger Ausdiffusion von Cu erhält man in der Nähe der Oberfläche eine Reduzierung der Löcherkonzentration bzw. eine n-leitende Absorberoberfläche und somit einen tiefer im Absorber liegenden n/p-Übergang, wodurch Grenzflächenzustände zum ZnO einen geringeren Einfluß auf die Ladungsträgerrekombination haben [120,142,173]. Röntgen- und Elektronen-Emissionsuntersuchungen weisen zudem auf die Interdiffusion von In, Se und S hin [59], so daß die oft verwendeten Modelle eines abrupten Heteroübergangs nicht mehr aufrechterhalten werden können.

2.1.2 Solarzellen mit ZnSe als Pufferschicht

Bezüglich einer automatisierten Produktion großflächiger Dünnschichtsolarzellen ist ein naßchemischer Prozeß im Vergleich zu einem Vakuumdepositionsverfahren ungünstiger in die Herstellung zu integrieren [31,131]. Für eine kontrollierbare und reproduzierbare Präparation erscheint es außerdem vorteilhaft, Absorber, Pufferschicht und Fensterschicht durch einen Transfer unter Vakuumbedingungen herstellen zu können. Weiterhin wird die Verwendung von weniger toxischen und somit Cd-freien Pufferschichten angestrebt [50,144,152].

ZnSe ist aufgrund seiner Bandlücke von 2.7 eV ein aussichtsreicher Kandidat als alternative Pufferschicht zu CdS. Die geringen Gitterfehlpassungen der kubischen Zinkblendestruktur

von 1.9 % bzw. 1.0 % zu der entsprechenden Kristalloberfläche von CuInSe₂ bzw. CuGaSe₂ versprechen ein relativ defektarmes Wachstum an der Grenzfläche [51,78,94]. Insbesondere für die Chalkopyrite mit großer Bandlücke läßt die gemessene Bandanpassung von ZnSe an CuGaSe₂ eine höhere offene Klemmenspannung und damit einen höheren Wirkungsgrad der Solarzelle erwarten [8]. Im Rahmen der im letzten Abschnitt angesprochenen Interdiffusion und der damit verbundenen Ausbildung eines vergrabenen bzw. kontinuierlichen Übergangs sind die Volumen- und Oberflächeneigenschaften der reinen Verbindung jedoch möglicherweise nicht von entscheidender Bedeutung. Analog zu Cadmium und Schwefel kann eine Zink- und Selendiffusion in den Absorber jedoch eine oberflächliche Reduzierung der p-Dotierung und somit einen tiefer liegenden n/p-Übergang bewirken [141,142,144].

In der Literatur wurden bisher verschiedene trockene Depositionsmethoden wie metallorganische Gasphasendeposition (MOCVD) [31,32,78], thermisches Verdampfen (PVD) [131,179] und sequentielles Wachstum einzelner atomarer Monolagen (ALD) [132] für die Abscheidung von ZnSe auf CIGSS untersucht. Die besten, zu CdS vergleichbaren Ergebnisse, wurden jedoch mit der chemischen Badabscheidung erzielt, wodurch die generelle Eignung einer ZnSe-Pufferschicht demonstriert wurde [32,33].

In dieser Arbeit wurde erstmals der chemische Gasphasentransport (CVD) als trockene Depositionsmethode zur Abscheidung von ZnSe in CIGSS-Solarzellen untersucht.

2.2 Prinzip des CVD Prozesses von ZnSe

Der CVD-Prozess von ZnSe mit Jod als Transportmittel beruht auf der temperaturabhängigen Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes der festen und gasförmigen Verbindungen in dem System aus den Elementen Zn, Se, H, N und I. Beruht die Bildung der gasförmigen Verbindungen auf einer endothermen Reaktion, so vergrößert sich deren Anteil bei einer Erhöhung der Temperatur. In diesem Fall führt eine Erniedrigung der Temperatur zu der Bildung von festen Verbindungen und ermöglicht somit die Abscheidung von festem ZnSe. Anhand einer Beschreibung der CVD-Anlage werden im folgenden zunächst die relevanten experimentellen CVD-Transportparameter definiert. Anschließend wird der CVD-Prozeß in einem Vergleich von experimentell ermittelten Transport- und Wachstumsraten mit thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen näher erläutert.

2.2.1 CVD-Anlage

Die im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommene kommerzielle CVD-Anlage, wurde ursprünglich für die Abscheidung von III-V-Halbleitern entwickelt [2]. In Zusammenarbeit mit der Firma AIXTRON [2] wurde sie für den CVD-Prozeß mit Jod als Transportmittel modifiziert. Die Anlage kann in fünf Systeme unterteilt werden: das Gasmischsystem, die Jodquelle, den Reaktorbereich, das Abgassystem und die Steuerungseinheit. Der Aufbau von Reaktor und Jodquelle, sowie der Verlauf des Temperaturgradienten im Reaktor ist stark vereinfacht in Abb. 2.2 dargestellt. Nicht eingezeichnet sind die Gasversorgung, das Abgassystem, welches eine zweistufige naßchemische Gaswäsche beinhaltet, und die Gasüberwachung. Das Gasmischsystem besteht aus elektro-polierten Edelstahlleitungen, pneumatisch ansteuerbaren Mehrwegeventilen, sowie verschiedenen Druck- und Massenflußreglern zur Kontrolle der Gasflüsse. Die Anlage kann wahlweise mit Wasserstoff (Reinigung in Palladium-Diffusionzelle) oder mit Stickstoff (Reinigung in Getter-Zelle) als Trägergas betrieben werden. Sämtliche Flüsse können entweder in den Reaktorbereich oder direkt ins Abgassystem geleitet werden. Über die rechnergesteuerte Prozeßführung lassen sich alle Prozeßparameter sowie komplette Wachstumsroutinen vorprogrammieren, steuern und überwachen.

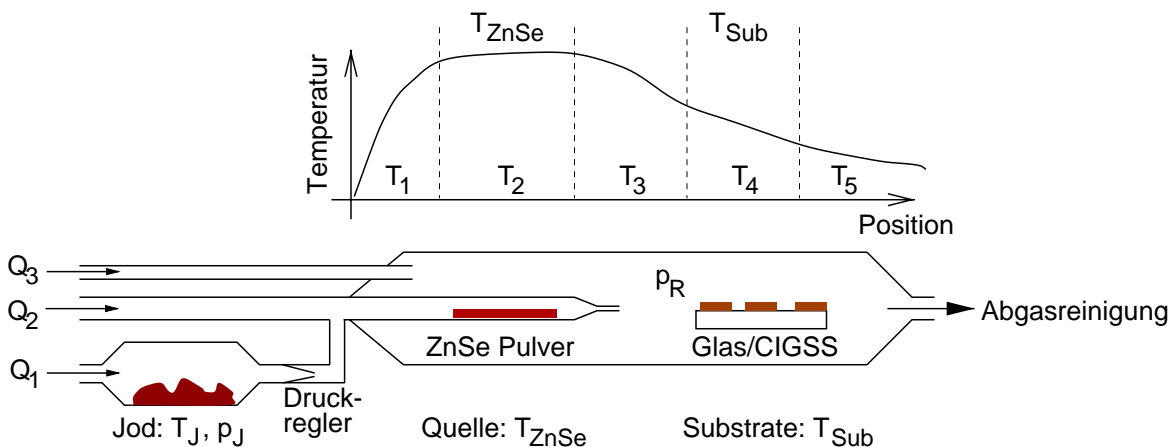


Abbildung 2.2: Schematische Skizze der verwendeten CVD-Anlage und des Temperaturprofils im Reaktor. Typische Wachstumsparameter sind im Text und in Tabelle 2.1 angegeben.

Als Transportgas wurde während dieser Arbeit ausschließlich Jod eingesetzt (5N metallische Reinheit, ALFA). Die Jodquelle besteht aus einem Glasrohr mit einem Durchmesser von 70 mm und einer Länge von 60 cm, durch welches der Quellfluß Q_1 geleitet wurde. Der Gesamtdruck der Jodquelle p_J wurde unabhängig vom Reaktordruck stets auf 1000 mbar gesetzt. Die Jodkonzentration im Gasstrom wurde über die Temperatur der Jodquelle T_J und somit über den Partialdruck des im Überschuß angebotenen festen Jods eingestellt. Um eine Rekondensation des Jods zu vermeiden, wurden sämtliche Gasleitungen von der Jodquelle zum Reaktor, sowie die darin vorhandenen Ventile mit Heizmanschetten auf Temperaturen $> T_J$ gehalten. Dem Quellfluß Q_1 wurde im Quellenbereich der Verdünnungsfluß Q_2 und im Substratbereich der Hintergrundfluß Q_3 zur Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeiten beigemischt.

Der Reaktordruck p_R kann über ein Schmetterlingsventil und einer Pumpe am Abgassystem auf Werte von 10–1000 mbar eingestellt werden. Der gesamte Reaktorbereich besteht aus Quarzglas, womit Temperaturen bis 1000 °C realisierbar sind. Als Ausgangsmaterial wurde pulverförmiges ZnSe (5N metallische Reinheit, STREM) eingesetzt. Das ZnSe Pulver wurde in einem 150 mm langen Quellenboot in eine horizontale Röhre mit einem Durchmesser von 40 mm in den Reaktor eingebracht. Der Ausgang dieser Röhre ist in Richtung des Substrats auf einen Durchmesser von 3 mm eingengt, um eine Rückdiffusion in den Quellenbereich zu verhindern. Der Substrathalter, bestehend aus einem Quarzblock und einem über einen Gasfluß drehbaren Rotationsteller (*gas-foil-rotation*), befindet sich in dem äußeren Quarzrohr mit einem Durchmesser von 124 mm. Durch die Rotation des Substrats wird eine homogene Abscheidung auf dem $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ Substrat ermöglicht. Der Substrathalter ist auf einem Quarzrohr gelagert, auf welchem in Richtung des Abgassystems weitere, nichtrotierende Substrate in den Reaktor eingebracht werden konnten. Je nach Temperaturgradient konnten somit mehrere Schichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen in einem Abscheidungsprozess hergestellt werden. Das für den CVD-Prozess notwendige Temperaturprofil wurde über einen 5-Zonen-Widerstandsofen eingestellt. Die maximal realisierbare Temperaturdifferenz von der ZnSe-Quelle zum Substrat auf dem Rotationsteller betrug ca. 220 °C.

Die typischen Werte der wichtigsten Wachstumsparameter sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Die mit einem festen Wert angegebenen Parameter wurden zu Beginn dieser Arbeit hinsichtlich einer möglichst homogenen und effizienten Abscheidung im Substratbereich optimiert (Q_3, p_R). Die Flüsse Q_1 und Q_2 wurden auf Werte eingestellt, welche eine Sättigung des

Tabelle 2.1: Typische Wachstumsparameter bei den CVD-ZnSe-Experimenten mit I_2/H_2 als Transport- und Trägergas. Zur Erklärung der Symbole siehe auch Abb. 2.2.

Parameter	Symbol	typischer Wert
Quellentemperatur ^a	T_{ZnSe} [°C]	450–750
Substrattemperatur ^a	T_{Sub} [°C]	250–550
Temperatur der Jodquelle ^a	T_J [°C]	30–60
Wachstumszeit ^a	t_{Dep} [min]	0.3–180
H ₂ -Fluß: Jodquelle ^b	Q_1 [sccm] ^c	400
H ₂ -Fluß: Quellbereich ^b	Q_2 [sccm]	100
H ₂ -Fluß: Substratbereich ^b	Q_3 [sccm]	2000
Druck in der Jodquelle ^b	p_J [mbar]	1000
Druck im CVD Reaktor ^b	p_R [mbar]	200

^a variabler Wachstumsparameter

^b fester, optimierter Wert bei allen im folgenden beschriebenen Experimenten

^c [sccm] = *standard cubic centimeter per minute*

Gasstroms über der Jodquelle und dem ZnSe-Quellenmaterial garantiert.¹ Der Druck in der Jodquelle wurde konstant auf 1000 mbar gehalten, wodurch aufgrund des kleineren Drucks im Gasmischsystem und Reaktorbereich die Wahrscheinlichkeit einer Auskondensation von Jod in den beheizten Leitungen zusätzlich verringert wurde.

2.2.2 Bestimmung der Transport- und Wachstumsraten

2.2.2.1 Transportraten

Neu eingesetztes ZnSe-Quellenmaterial wurde zunächst bei einer Reaktortemperatur von 750 °C für eine Stunde bei 200 mbar unter Wasserstoff ausgeheizt, um Oxide, Wasserdampf und überschüssiges metallisches Zn und Se zu entfernen. Die in diesem Abschnitt angegebenen experimentell bestimmten Transportraten wurden anschließend durch Wiegen des Quellenmaterials vor und nach der jeweiligen Abscheidung ermittelt.

Die thermodynamischen Berechnungen der Transportraten für das System der Elemente Zn, Se, H, N und I wurden mit dem kommerziellen Computerprogramm *Chem.Sage* durchgeführt [34]. Die Berechnungen beruhen auf einer Bestimmung des chemischen Gleichgewichts in einem geschlossenen, isobaren System. Aus den angegebenen Elementen wird der jeweilige Anteil der möglichen Verbindungen durch eine Minimierung der Gibbs'schen Energie unter der Nebenbedingung der Massenerhaltung berechnet. Das Volumen wird während der Berechnung entsprechend der Menge der auftretenden gasförmigen Verbindungen angepaßt. Für die Berechnungen greift das Programm auf eine Datenbank zurück, in welcher molare Masse, Standardenthalpie, Standardentropie, sowie die Koeffizienten der molaren Wärme für jede auftretende Verbindung in jedem möglichen Aggregatzustand eingetragen werden müssen. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte entsprachen den Angaben von Knacke et al. [88] und umfassen 18 gasförmige und 5 feste Verbindungen im System Zn-Se-H-N-I.

Zur Berechnung der Transportrate des ZnSe-Quellenmaterials wurde festes ZnSe als Eingangsgröße im Überschuß eingegeben. Die Mengen der gasförmigen Eingangsverbindungen H₂ und I₂ entsprachen den aus Wachstumszeit, Strömungsgeschwindigkeit und Dampfdruck der Jodquelle berechneten molaren Mengen. Die in Abb. 2.3 dargestellten theoretischen Transportraten

¹Dies wurde anhand von experimentellen ZnSe-Transportraten analog zu Abb. 2.3 überprüft.

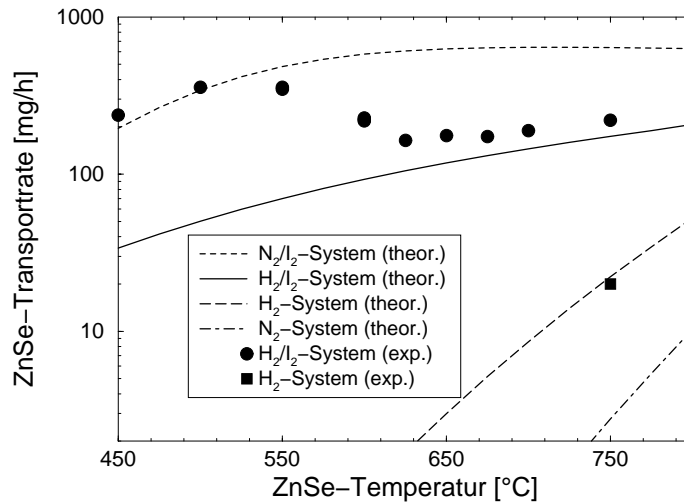
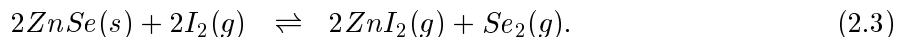
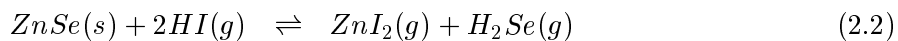
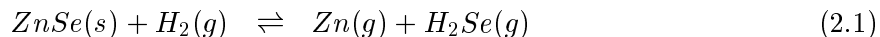


Abbildung 2.3: Massenverlust des ZnSe-Ausgangsmaterials bei verschiedenen Transportgasen als Funktion der ZnSe-Quellentemperatur. Eingestellte Parameter beim Transport mit Jod: $T_J = 60$ °C und $t_{Dep} = 60$ min. Weitere Parameter siehe Tab. 2.1. Zum Wasserstofftransport wurde entsprechend $Q_1 = 0$ sccm und $Q_2 = 500$ sccm gewählt.

ergaben sich damit aus der Differenz von Eingangsmenge zur berechneten Gleichgewichtsmenge von festem ZnSe. Die Berechnungen setzen ein thermisches Gleichgewicht über dem Quellenmaterial voraus, d.h. es wird angenommen, daß das Gas sich beim Überströmen des Quellenmaterials sättigt. Ein Vergleich von den hiermit berechneten Transportraten mit experimentellen Daten als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit erlaubt somit eine Abschätzung von dynamischen Effekten. In dem verwendeten System war eine relevante Abweichung zu den Gleichgewichtsberechnungen erst für H₂-Flüsse oberhalb von 1000 sccm zu beobachten.

Die Zusammensetzung der Gasphase, welche sich aus diesen Berechnungen ergibt, zeigt, daß sich die Verflüchtigung von festem ZnSe(s) näherungsweise durch 3 effektive Reaktionsgleichungen beschreiben läßt:



Bei reinem Wasserstofftransport, d.h. $Q_1 = 0$, findet der Transport gemäß Reaktionsgleichung (2.1) statt. Die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den theoretischen Berechnungen zeigt, daß die Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts über dem Quellenmaterial gerechtfertigt ist. Nicht eingezeichnet, aber ebenfalls experimentell bestätigt, ist die berechnete Druckabhängigkeit von Gleichung (2.1). Abb. 2.3 zeigt weiterhin, daß bei tiefen Quellentemperaturen von $T_{\text{ZnSe}} \leq 750$ °C der reine Wasserstofftransport nach Gleichung (2.1) sowie die reine Sublimation (N₂-System) gegenüber dem Transport mit Jod vernachlässigt werden kann.

Für Temperaturen von $T_{\text{ZnSe}} \geq 650$ °C stimmen die experimentellen Daten für den Transport gut mit den theoretischen Vorhersagen nach Gleichung (2.2) überein, wogegen für niedrigere Quellentemperaturen von $T_{\text{ZnSe}} \leq 500$ °C die Transportrate nur unter Vernachlässigung des Wasserstoffs, d.h. durch einen reinen Jodtransport nach Gleichung (2.3) beschrieben werden kann. Ursache hierfür ist die starke Temperaturabhängigkeit der Bildung des Halogenides HI [9,10] gemäß der Reaktionsgleichung



Nach den Berechnungen sollte im gesamten untersuchten Temperaturbereich das Gleichgewicht auf der rechten Seite von Gleichung (2.4) liegen. Die Bildung des Halogenides HI findet jedoch erst statt, wenn das Gas den heißen Reaktor erreicht. Aus einem Vergleich der experimentellen Transportraten mit den Simulationen in Abb. 2.3 kann geschlossen werden, daß für Temperaturen von $T_{ZnSe} \leq 500$ °C der Anteil von HI in der Gasphase über der Quelle noch zu vernachlässigen ist und der Transportprozeß vom reaktiveren I_2 dominiert wird. Für $T_{ZnSe} \geq 650$ °C ist jedoch die Bildung von HI bei Erreichen des ZnSe-Quellenmaterials nahezu vollständig abgeschlossen und die Reaktion kann gemäß Gleichung (2.2) beschrieben werden. Dazwischen beobachtet man den kontinuierlichen Übergang vom I_2 - zum HI-bestimmten Transport.

Als weiterer Parameter wurde die eingebrachte Jodmenge durch eine Variation der Jodtemperatur von $T_J = 30$ – 60 °C verändert. In dem in Abb. 2.3 untersuchten Temperaturbereich wurde entsprechend den Reaktionsgleichungen (2.2) und (2.3) ein linearer Zusammenhang von ZnSe-Transportrate und eingebrachter Jodmenge beobachtet.

Die gute quantitative Übereinstimmung der experimentellen Transportraten mit den Berechnungen zeigt, daß die Gasphase bei moderaten Flußgeschwindigkeiten weitgehend im thermischen Gleichgewicht mit dem festen ZnSe-Quellenmaterial ist. Außerdem ermöglichten die in Abb. 2.3 dargestellten experimentellen Transportraten die Bestimmung der bisher in der Literatur unbekannt effektiven Reaktionsraten und Aktivierungsenergien von Gleichung (2.3), welche von Dr. W. Fritsch [37,38] als Eingangsparameter in numerischen Simulationen von Wachstumsprozessen in der Gasphasendeposition verwendet werden konnten.

2.2.2.2 Wachstumsraten

Analog zum Transport des ZnSe-Quellenmaterials läßt sich das Wachstum durch eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der Reaktionsgleichungen (2.2) und (2.3) beschreiben. Durch die Temperaturniedrigung im Substratbereich übersättigt die Gasphase und es bilden sich feste Verbindungen, was schließlich zum Schichtwachstum führt. Zur theoretischen Simulation der Wachstumsrate müßte die Temperatur im Reaktor entsprechend Abb. 2.2 durch einen kontinuierlichen Verlauf bzw. durch eine endliche Anzahl von einzelnen Temperatursprüngen angenähert werden. Außerdem erfordern solche Berechnungen eine genauere Vorgabe der dreidimensionalen Reaktorgeometrie. Bei den niedrigeren Substrattemperaturen werden zudem verstärkt Nichtgleichgewichtsbetrachtungen relevant, welche eine Bestimmung der Reaktionsraten erforderlich machen. Erste, auf den Transportraten von Abb. 2.3 beruhende Ergebnisse solcher numerischer Simulationen sind für eine vereinfachte Reaktorgeometrie in den Ref. [37,38] enthalten. Im folgenden werden die experimentellen Wachstumsraten vorgestellt (Abb. 2.4), während Nichtgleichgewichtseffekte anhand dieser Ergebnisse jeweils nur qualitativ diskutiert werden.

Zur Bestimmung der Wachstumsraten und zur Untersuchung der Filmeigenschaften wurden polykristalline ZnSe-Filme zunächst auf mit 100 nm ZnO beschichtetem Glas abgeschieden. Die Beschichtung mit ZnO erhöhte insbesondere bei höheren Substrattemperaturen die Wachstumsrate gegenüber unbeschichteten Glassubstraten deutlich. Dies kann durch eine höhere Nukleationsrate auf dem polykristallinen Substrat erklärt werden. Röntgenbeugungsmessungen (XRD) ergaben, daß bei Substrattemperaturen von $T_{Sub} \geq 400$ °C der ZnO-Film in der mit Selen angereicherten H_2 -Atmosphäre schon während der Aufheizphase vollständig zu ZnSe umgewandelt wird. Nach Erreichen der endgültigen Substrattemperatur und dem Zuschalten der Jodquelle beginnt dann das eigentliche Wachstum auf dieser ZnSe-Schicht. Um die korrekten Wachstumsraten zu erhalten, wurden die mit einem Profilometer (Sloan-Dektak 3030) gemessenen Schichtdicken deshalb um die Dicke der ZnO-Schicht korrigiert. Die Unsicherheit in der Schichtdickenbestimmung mit dem Profilometer liegt bei ± 50 nm und somit im Bereich der Rauigkeit der 100-1500 nm dicken polykristallinen Schichten.

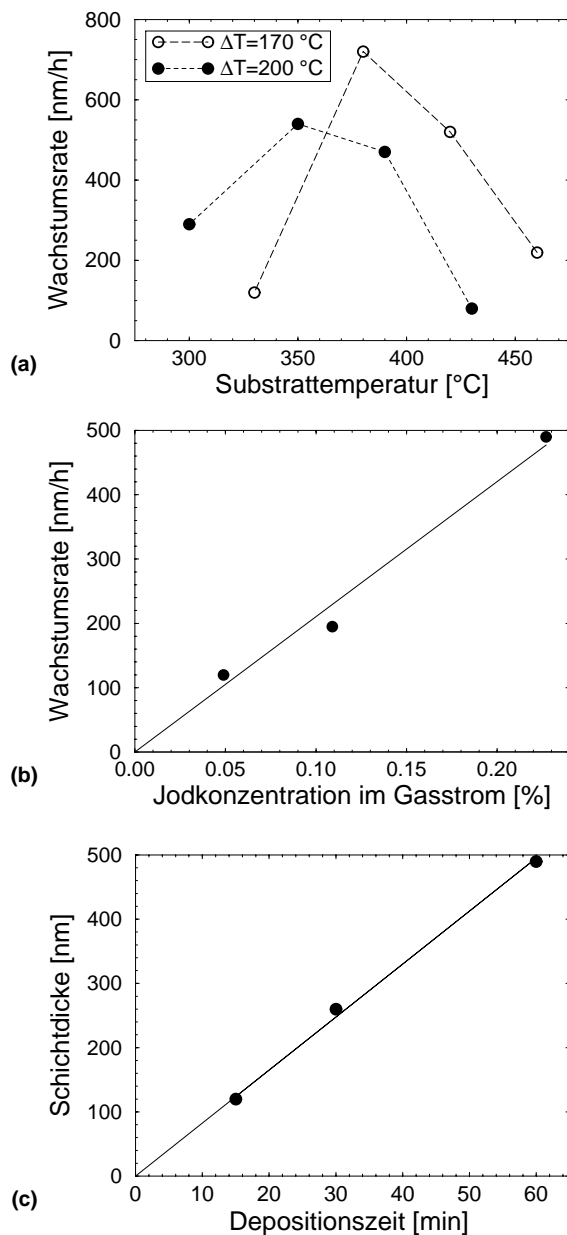


Abbildung 2.4: Wachstumsrate bzw. Schichtdicke von ZnSe auf ZnO/Floatglas als Funktion verschiedener CVD-Prozeßparameter (siehe auch Tab. 2.1). Die Schichtdicken wurden um die ZnO-Schichtdicke von 100 nm korrigiert. (a) Wachstumsrate als Funktion der Substrattemperatur bei $T_J = 50^\circ\text{C}$ und $t_{Dep} = 60$ min. Die Substrate befanden sich an zwei verschiedenen Positionen im Reaktor, entsprechend einer Temperaturdifferenz von Quelle zu Substrat von 170°C bzw. 200°C . (b) Wachstumsrate als Funktion der Jodtemperatur bei $T_{Sub} = 350^\circ\text{C}$ und $t_{Dep} = 60$ min. (c) Schichtdicke als Funktion der Abscheidedauer bei $T_{Sub} = 350^\circ\text{C}$ und $T_J = 50^\circ\text{C}$.

In Abb. 2.4(a) ist die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Substrattemperatur T_{Sub} bei einer konstanten Temperaturdifferenz von 170°C (offene Symbole) bzw. 200°C (geschlossene Symbole) zum ZnSe-Quellenmaterial dargestellt. Die Temperaturdifferenzen ergaben sich für zwei im Reaktor unterschiedlich positionierte Substrate innerhalb einer Abscheidung. Man erkennt eine maximale Wachstumsrate im Bereich von $T_{Sub} = 350\text{--}380^\circ\text{C}$, was für die angegebenen Temperaturdifferenzen jeweils einer Quelltemperatur von $T_{ZnSe} = 550^\circ\text{C}$ und somit auch

dem in Abb. 2.3 dargestellten Maximum in der Transportrate entspricht. Zu höheren und niedrigeren Temperaturen hin nimmt die Transportrate und somit auch die Wachstumsrate deutlich ab. Außerdem zeigt sich in Abb. 2.4(a) der Einfluß der temperaturabhängigen Reaktionskinetik von Gleichung (2.3): Das Maximum in der Wachstumsrate von den weiter hinten im Reaktor platzierten Substraten (geschlossene Symbole) erscheint gegenüber den weiter vorne platzierten Substraten (offene Symbole) zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei sinkender Temperatur im Substratbereich verlangsamt sich die Bildung von festem ZnSe deutlich und der Ort maximaler Abscheidung verlagert sich immer weiter zum Reaktorausgang.²

Wie in Abb. 2.4(b) dargestellt, läßt sich entsprechend der Erhöhung der ZnSe-Transportrate auch die Wachstumsrate über einen weiten Bereich linear mit der Jodkonzentration im Gasstrom einstellen. Innerhalb der experimentellen Unsicherheit in der Schichtdickenbestimmung von ± 50 nm lassen sich die gemessenen Schichtdicken linear mit der Zeit extrapolieren (Abb. 2.4(c)). Die Anpassung in Abb. 2.4(c) ergibt für eine Jodtemperatur von $T_J = 50$ °C eine Wachstumsrate von 8 nm/min bei einer Substrattemperatur von $T_{Sub} = 350$ °C und einer Quelltemperatur von $T_{ZnSe} = 550$ °C. Für niedrigere Substrattemperaturen und Jodkonzentrationen reduziert sich dieser Wert entsprechend Abb. 2.4(a) und (b). Diese Wachstumsraten können auch als erster Anhaltspunkt zur Schichtdickenbestimmung bei den in Abschnitt 2.4 untersuchten dünnen ZnSe-Schichten auf CIGSS dienen, wobei, entsprechend der Beobachtung von unterschiedlichen Wachstumsraten auf verschiedenen beschichteten Glassubstraten [168], der Einfluß der Nukleationsrate verschiedener Substrate in diesem Falle domieren dürfte.

2.3 Charakterisierung der ZnSe-Schichten

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, wie mit Hilfe des jodunterstützten Transports die Wachstumsrate auch bei tiefen Quellen- und Substrattemperaturen erhöht werden kann. Bei der Diskussion von Abb. 2.4(a) wurde jedoch schon darauf hingewiesen, daß in der Rückreaktion zu festem ZnSe zunehmend Nichtgleichgewichtseffekte berücksichtigt werden müssen. Ein weiterer Hinweis auf den Einfluß der Reaktionskinetik erhält man aus den EDX (*Energy Dispersive X-Ray*)-Messungen, welche zur Bestimmung der atomaren Zusammensetzung der Schichten durchgeführt wurden. In Übereinstimmung mit dem ZnSe-Phasendiagramm [51] konnte für die CVD-Schichten, welche oberhalb einer Substrattemperatur von 400 °C gewachsen wurden, keine Abweichung von der idealen ZnSe-Stöchiometrie innerhalb der EDX-Genauigkeit von 1 at.% festgestellt werden. Wie anhand von Abb. 2.5 zu sehen ist, beobachtet man jedoch für $T_{Sub} \leq 400$ °C mit sinkender Substrattemperatur einen zunehmenden Einbau von Jod. Die in Abb. 2.5 dargestellten Ergebnisse wurden an Schichten durchgeführt, welche entsprechend den Angaben in Tab. 2.1 unter unterschiedlichsten Bedingungen hergestellt wurden. Der Anstieg der Jodkonzentration mit sinkender Substrattemperatur ist als allgemeine Tendenz festzustellen.

In XRD-Messungen wurde für Substrattemperaturen von $T_{Sub} \geq 450$ °C auf unbeschichteten Glassubstraten stets einphasiges kubisches ZnSe mit bevorzugter [111]-Orientierung beobachtet.³ In Übereinstimmung mit den EDX-Messungen aus Abb. 2.5 zeigen die XRD-Untersuchungen in Abb. 2.6, daß für kleinere Substrattemperaturen eine zusätzliche ZnI₂-Fremdphase auftritt. Die aus der Halbwertsbreite des ZnSe(111)-Reflexes ermittelten Korngrößen lagen in einem Bereich von 20–50 nm [168]. Hohe Wachstumsraten und insbesondere kleine Substrattemperaturen ergaben hierbei die kleinsten Korngrößen [146,168]. Bei Substrattemperaturen von $T_{Sub} \leq 350$ °C kommt es bereits zu einer deutlichen Überlagerung der ZnI₂(102) und der ZnSe(111) Reflexe.

²Als Konsequenz aus diesen Experimenten, wurde die Position des Standard-Substrathalters während dieser Arbeit um ca. 10 cm in Richtung Gasauslaß verschoben, um bei den Experimenten auf CIGSS-Absorbern eine optimale Abscheidung bei tiefen Temperaturen auf dem Rotationsteller zu erhalten.

³Bei ZnO-beschichteten Glassubstraten und hohen Substrattemperaturen trat zudem eine hexagonale ZnSe-Phase auf, was auf eine Substitutionsreaktion des hexagonalen ZnO zu hexagonalem ZnSe zurückzuführen ist [168].

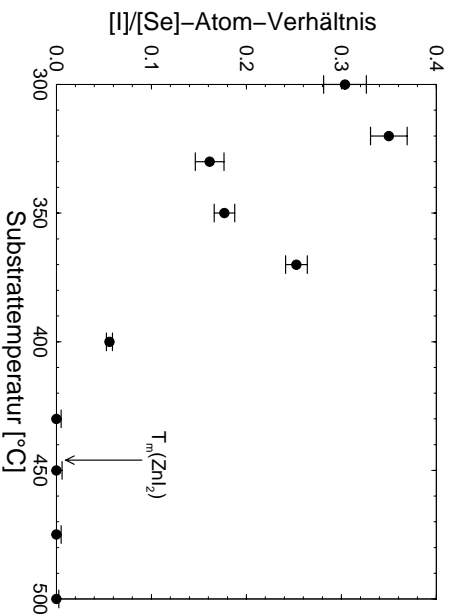


Abbildung 2.5: EDX-Messungen zur Bestimmung der Jodkonzentration in den ZnSe-Schichten als Funktion der Substrattemperatur.

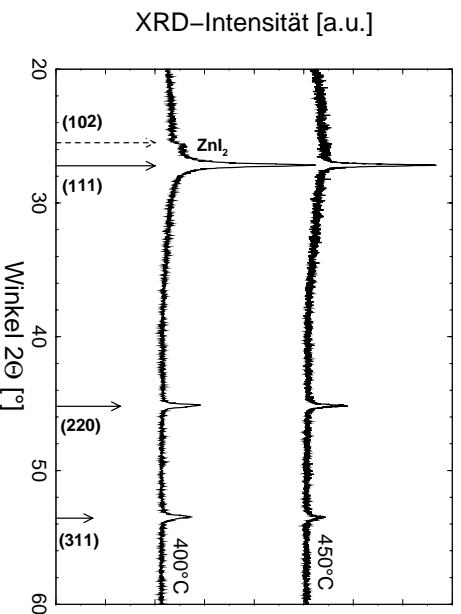


Abbildung 2.6: Röntgen diffraktogramme von CVD-ZnSe-Schichten, welche bei zwei verschiedenen Substrattemperaturen auf Glassubstraten hergestellt wurden. Die Pfeile markieren die Winkellagen und relativen Intensitäten für kubisches ZnSe-Pulver gemäß der JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*)-Datenbank. Der gestrichelte Pfeil entspricht einer hexagonalen ZnI₂-Phase.

Thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen zum Wachstum von ZnSe bei tiefen Substrattemperaturen ergaben, daß erst ab Substrattemperaturen von $T_{Sub} < 250$ °C ZnI₂ als einzige feste, jodhaltige Phase auftreten dürfte. Da der Schmelzpunkt von ZnI₂ bei 446 °C liegt, kann aus diese Berechnungen in Verbindung mit den Experimenten abgeleitet werden, daß sich festes ZnI₂ auf dem Substrat abscheidet und aufgrund einer zu kleinen Reaktionsrate nicht vollständig zu dem thermodynamisch stabileren ZnSe umgewandelt wird.

Für die Anwendung in CIGSS-Solarzellen ist vor allem eine möglichst homogene Bedeckung des Absorbers entscheidend. Die Morphologie der ZnSe-Schichten wurde mittels Elektronenmikroskopie (SEM) untersucht. Abb. 2.7 zeigt exemplarisch Querschnittsaufnahmen von 4 Proben, welche bei unterschiedlichen Substrattemperaturen auf ZnO/Glas bzw. CIGSS-Absorber aufgewachsen wurden. Gegenüber den in Abb. 2.4 diskutierten Wachstumsraten wurden diese Schichten mit der veränderten Reaktorgeometrie, d.h. dem um 10 cm verkürzten Substrathalterohr, bei einer Temperaturdifferenz von $T_{ZnSe} - T_{Sub} = 210$ °C auf dem Rotationssteller hergestellt. Bei einer Quelltemperatur von $T_{ZnSe} = 540$ °C konnten maximale Wachstumsraten von 500 nm/h auf ZnO/Glas Substraten erzielt werden. Bei $T_{ZnSe} = 610$ °C verringerte sich die Wachstumsrate entsprechend der kleineren ZnSe-Transportrate auf 300 nm/h. Ein Vergleich der aus diesen Aufnahmen ermittelten ZnSe-Schichtdicken zeigt, daß auf den CIGSS-Substraten die Wachstumsrate gegenüber den ZnO/Glas-Substraten um einen Faktor 2–3 reduziert ist.

Die auf ZnO/Glas abgeschiedenen Schichten (Abb. 2.7(a) und (b)) zeigen eine kompakte geschlossene Struktur mit einer leichten Textur in Wachstumsrichtung, was der in XRD-

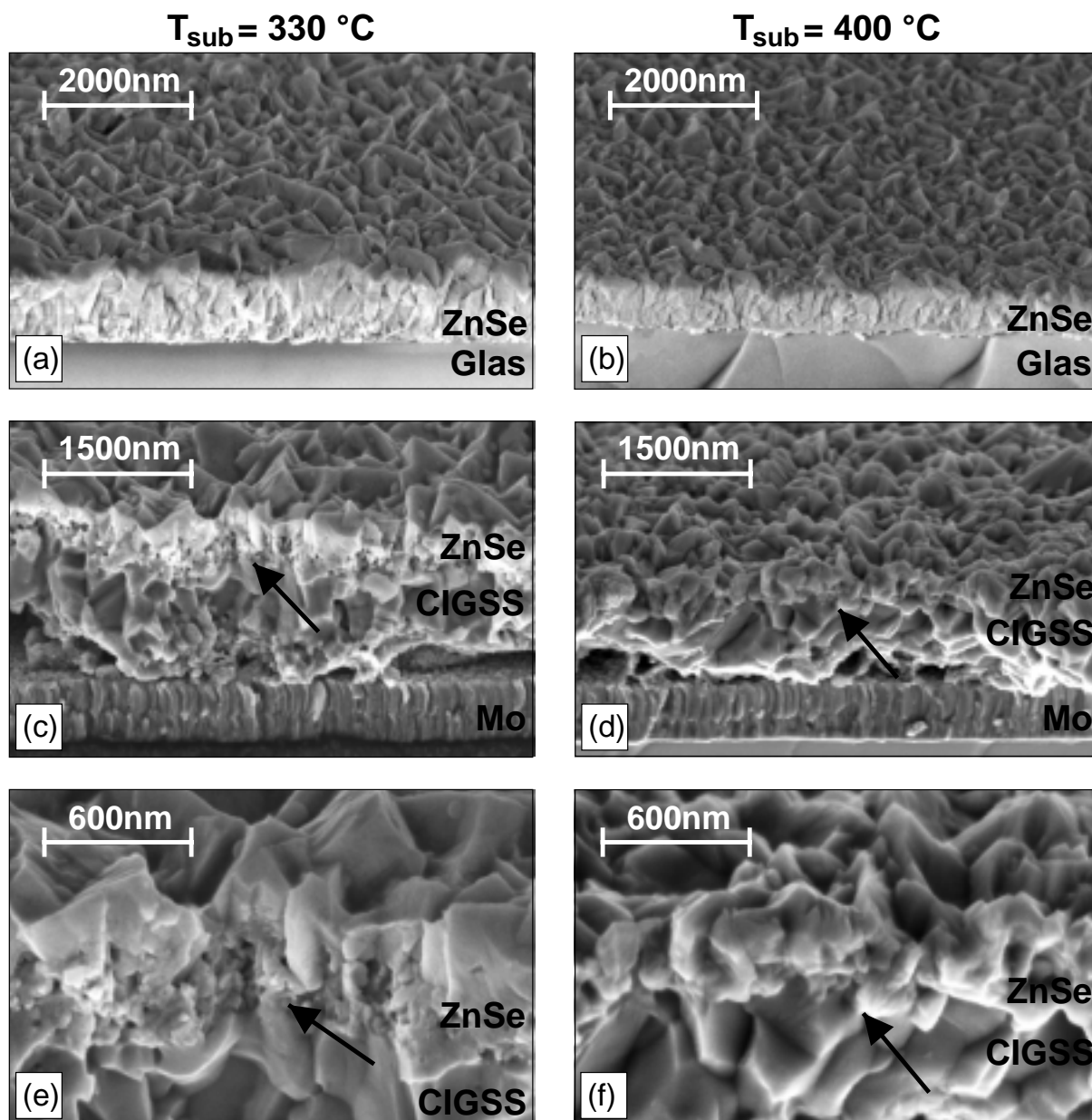


Abbildung 2.7: Elektronenmikroskopische Querschnittsaufnahmen von CVD-ZnSe; aufgewachsen auf ZnO/Glas und CIGSS-Absorber bei $T_J = 50\text{ °C}$, $t_{Dep} = 180\text{ min}$ und 2 verschiedenen Temperaturprofilen im CVD-Reaktor. Die Aufnahmen wurden um 30 Grad aus der Bruchkante verkippt, wodurch im oberen Bildabschnitt auch die ZnSe-Oberfläche zu sehen ist. Die Pfeile markieren die ZnSe/CIGSS-Grenzflächen. (a) ZnO/Glas-Substrat bei $T_{Sub} = 330\text{ °C}$ und $T_{ZnSe} = 540\text{ °C}$. (b) ZnO/Glas-Substrat bei $T_{Sub} = 400\text{ °C}$ und $T_{ZnSe} = 610\text{ °C}$. (c) CIGSS-Substrat bei $T_{Sub} = 330\text{ °C}$ und $T_{ZnSe} = 540\text{ °C}$. (d) CIGSS-Substrat bei $T_{Sub} = 400\text{ °C}$ und $T_{ZnSe} = 610\text{ °C}$. (e) Detailaufnahme von (c). (f) Detailaufnahme von (d).

Aufnahmen beobachteten bevorzugten [111]-Orientierung entsprechen dürfte. Diese auf Glassubstraten bereits aufgetretene Orientierung der ZnSe-Schicht entspricht auch der bevorzugten [112]-Orientierung der Chalkopyritstruktur bei den weiter unten verwendeten CIGSS-Schichten. Aufgrund der Verkipfung der Proben um 30 Grad ist im oberen Bildbereich die ZnSe-Oberfläche zu sehen, welche eine pyramidale kristalline Struktur aufweist. Bei höheren Substrattempera-

turen ($T_{Sub} \geq 450$ °C) wurde dagegen ein eher isotropes Wachstum mit runden Strukturen beobachtet. Das anfängliche Wachstum beginnt bei den niedrigeren Substrattemperaturen von $T_{Sub} = 330$ °C in Form von kleineren Kristalliten als bei $T_{Sub} = 400$ °C. Dies korreliert mit der beobachteten Zunahme der Halbwertsbreiten der Röntgenpeaks bei niedrigeren Substrattemperaturen [146]. Feinkörnige, runde Kristallite sind bei $T_{Sub} = 330$ °C auch noch auf der ZnSe-Oberfläche zu erkennen.

In den Aufnahmen in Abb. 2.7(c) und (d) ist die Stapelfolge der Schichten mit CIGSS-Absorbern deutlich zu erkennen: Auf dem Glasträger befindet sich eine Doppellage Molybdän als metallischer Rückkontakt, darüber der ca. $1.5 \mu\text{m}$ dicke CIGSS-Absorber und schließlich die CVD-ZnSe-Schicht. Die Grenzlinie zwischen ZnSe und dem CIGSS-Substrat ist in den Abbildungen jeweils durch einen Pfeil markiert. Diese Querschnittsaufnahmen belegen, daß mit dem CVD-Prozeß auch bei tiefen Temperaturen kompakte Schichten auf polykristallinen CIGSS-Substraten hergestellt werden können. Es konnten keine Hohlräume festgestellt werden (Abb. 2.7(e) und (f)). Vielmehr zeigen diese und weitere SEM-Aufnahmen von dünnen ZnSe-Schichten, daß die Morphologie der CIGSS-Absorber beim anfänglichen Wachstum der ZnSe-Schicht aufgeprägt wird. Erst bei Schichtdicken ≥ 250 nm, was in etwa der Rauigkeit der CIGSS-Absorbern entspricht, nimmt die ZnSe-Oberfläche die auch bei den ZnO/Glas-Substraten beobachtete pyramidale Struktur an.

In den Detailaufnahmen in Abb. 2.7(e) und (f) erkennt man die feinkörnigere Struktur der anfänglichen Wachstumsphase der bei tiefen Temperaturen hergestellten ZnSe-Schicht. Es wurde in beiden Fällen eine geschlossene Deckschicht erreicht. Somit legen diese SEM-Aufnahmen den Schluß nahe, daß der CVD-Prozeß grundsätzlich für die Anwendung von ZnSe in CIGSS-Solarzellen geeignet ist. Die bei tieferen Substrattemperaturen auftretende feinkörnige Struktur könnte sich hinsichtlich einer homogenen Bedeckung des CIGSS-Absorbers bei den ZnSe-Pufferschichten von nur wenigen Nanometern Schichtdicke sogar als vorteilhaft erweisen. Allerdings verringert sich nach Abb. 2.4 die Wachstumsrate für $T_{Sub} \leq 330$ °C deutlich und der Einbau von ZnI_2 steigt nach Abb. 2.5 stark an.

Zur weiteren Charakterisierung der ZnSe-Schichten wurden Photolumineszenz- (PL), Reflexions-, Transmissions-, und Leitfähigkeits-Messungen durchgeführt. Eine detaillierte Diskussion dieser Untersuchungen findet man in der Diplomarbeit von M. Toplak [168]. Die PL-Spektren zeigen die für polykristalline ZnSe-Schichten mit hohem Halogengehalt typischen tiefen Störstellenemissionen bei 2.0 eV und 2.3 eV [78,168]. Die Auswertung der Reflexions- und Transmissionsmessungen ergab die den Literaturangaben entsprechende direkte Bandlücke der ZnSe-Schichten von $E_g = 2.7$ eV.

2.4 Solarzellen mit CVD-ZnSe-Pufferschichten

Zur Anwendung von CVD-ZnSe in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen wurden ZnSe-Pufferschichten in kurzen Wachstumszeiten von $t_{Dep} = 20\text{--}180$ s auf CIGSS-Absorber abgeschieden. Nach Abb. 2.4 entspricht dies extrapolierten Schichtdicken von weniger als 25 nm. Die Absorber wurden von Siemens Solar Industries, California, hergestellt. Durch die industrielle Produktion großflächiger CIGSS-Schichten standen somit eine große Anzahl vergleichbarer Substrate zur Verfügung, so daß der Einfluß der Pufferschicht weitgehend unabhängig vom Substrat studiert werden konnte. Nach der Abscheidung der Pufferschicht wurden die Solarzellen entsprechend Abb. 2.1 durch das Aufbringen einer 100 nm dicken undotierten und einer 400 nm Gallium dotierten ZnO-Fensterschicht (RF-Sputtern) und den Ni/Al-Frontkontakten (Elektronenstrahlverdampfen) fertiggestellt.

2.4.1 Optimierung der Abscheidebedingungen

Die Optimierung der Abscheidebedingungen von ZnSe-Pufferschichten auf CIGSS-Absorbern wurde anhand der elektrischen Charakterisierung, d.h. den Strom-Spannungskennlinien der Solarzellen durchgeführt. Die für den photovoltaischen Wirkungsgrad η entscheidenden Kenngrößen sind die offene Klemmenspannung V_{OC} , die Kurzschlußstromdichte I_{SC} und der Füllfaktor ff :

$$\eta = \frac{P_{el}}{P_L} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot ff}{P_L} \quad (2.5)$$

Hierbei bezeichnet P_{el} die elektrische Leistung der Solarzelle und P_L die eingestrahlte Lichtleistung.

Nach Abb. 2.4 liegt die maximale Wachstumsrate bei einer Substrattemperatur von $T_{Sub} = 350\text{--}400$ °C. Die EDX-Messungen aus Abb. 2.5 ergaben weiterhin, daß mit sinkender Substrattemperatur der Jodgehalt in den Schichten stark ansteigt. Entsprechend wurden die ersten CVD-ZnSe-Pufferschichten bei Substrattemperaturen von $T_{Sub} = 350\text{--}450$ °C hergestellt. Die Strom-Spannungskennlinien dieser Solarzellen zeigten jedoch ein nahezu ohmsches Verhalten [168]. Durch eine Reduzierung der Substrattemperatur von $T_{Sub} \geq 300$ °C auf $T_{Sub} = 280$ °C konnten die Diodeneigenschaften und somit die photovoltaischen Kenngrößen deutlich verbessert werden (Tab. 2.2). Um noch möglichst hohe Transportraten bei niedrigen Temperaturen zu erhalten, wurde entsprechend den Ergebnissen von Abb. 2.3 in allen weiteren Abscheidungen die Quelltemperatur auf $T_{ZnSe} = 500$ °C gesetzt. In dem ursprünglichen Reaktoraufbau konnten hiermit aber auf dem rotierenden Substrathalter nur Temperaturen von $T_{Sub} \geq 320$ °C erreicht werden. Vor einer weiteren Optimierung wurde das Substrathalterrohr deshalb verkürzt, womit auf dem Rotationsteller, welcher eine homogene Beschichtung der Substrate garantiert, Temperaturen von $T_{Sub} \geq 280$ °C erreicht werden konnten. Eine weitere Erniedrigung der Substrattemperatur, welche durch eine Verschiebung der Substratposition Richtung Reaktorauslaß oder durch eine niedrigere Quelltemperatur erreicht werden konnte, führte jedoch wiederum zu einem kleineren photovoltaischen Wirkungsgrad. Ursache hierfür ist die mit sinkender Temperatur stark abnehmende Wachstumsrate, so daß bei diesen Bedingungen keine geschlossenen ZnSe-Schichten mehr hergestellt werden können [146].

Bei der Abscheidung von ZnSe-Pufferschichten mittels MOCVD wurde eine vergleichbare Abhängigkeit der photovoltaischen Kenngrößen von der Substrattemperatur beobachtet [78]. Da sowohl für CVD-ZnSe als auch für MOCVD-ZnSe die kristalline und optische Qualität der ZnSe-Schichten bei steigender Substrattemperatur zunimmt, dürfte diese Reduzierung des photovoltaischen Wirkungsgrades somit vor allem mit der thermischen Belastung des Absorbermaterials verbunden sein. Während bei Temperaturen von $T_{Sub} = 300\text{--}325$ °C die Abnahme in der offenen Klemmenspannung V_{OC} und dem Füllfaktor ff durch Grenzflächendefekte erklärt werden können, zeigt die deutliche Abnahme des Kurzschlußstroms I_{SC} für $T_{Sub} \geq 340$ °C auch

Tabelle 2.2: Photovoltaische Kenngrößen ausgewählter ZnO/ZnSe/CIGSS-Solarzellen (Beleuchtung mit W-Halogenlampe mit 100 mW/cm^2). Die Substrattemperaturen wurden durch eine Variation des Temperaturgradienten und durch eine unterschiedliche Position der Substrate im Reaktor realisiert. Alle Versuche wurden bei $T_{ZnSe} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_J = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $t_{Dep} = 40 \text{ s}$ durchgeführt. Weitere Prozeßparameter wie in Tabelle 2.1.

$T_{Sub} \text{ [}^\circ\text{C]}$	$V_{OC} \text{ [mV]}$	$I_{SC} \text{ [mA/cm}^2]$	ff [%]	η [%]
340	295	7	17	0.4
320	345	29	38	3.8
300	370	31	39	4.4
280	415	32	49	6.7

den Einfluß auf das CIGSS-Volumenmaterial. Die in XRD-Untersuchungen festgestellten Phasenumwandlungen an Absorbern, welche über längere Zeit einer erhöhten Reaktortemperatur ausgesetzt waren, bestätigten dies [146].

Bei der optimierten Substrattemperatur von $T_{Sub} \approx 280 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde darüberhinaus vor allem der Einfluß der Depositionszeit (20–180 s) und der Jodkonzentration ($T_J = 30\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$) untersucht. Im Rahmen der typischen Streuung im Wirkungsgrad von $\pm 1.5\%$ ließ sich jedoch im Vergleich zur Abhängigkeit von der Substrattemperatur keine eindeutige Tendenz auf die photovoltaischen Kenngrößen feststellen. Vielmehr scheint eine geeignete Kombination dieser Prozeßparameter notwendig, um eine ausreichende Bedeckung des Absorbermaterials zu gewährleisten. Wirkungsgrade von $\eta \geq 7\%$ wurden für eine Jodtemperatur von $T_J = 40\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Abscheidedauer im Bereich von $t_{Dep} = 60\text{--}150 \text{ s}$ erzielt. Der stabilste Prozeß mit reproduzierbaren Wirkungsgraden um $\eta = 9\%$ wurde bei einer Jodtemperatur von $T_J = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Depositionszeit von $t_{Dep} = 120 \text{ s}$ erreicht. Eine entsprechende Kennlinie ist in Abb. 2.8(a) dargestellt. Gegenüber einer Vergleichszelle mit CdS aus der chemischen Badabscheidung als Pufferschicht ist die offene Klemmenspannung und der Füllfaktor reduziert, während, wie die Messungen der spektralen Quantenausbeute in Abb. 2.8(b) zeigen, eine Erhöhung der Kurzschlußstromdichte aufgrund einer gesteigerten Empfindlichkeit im blauen Spektralbereich erzielt wird. Dies ist so-

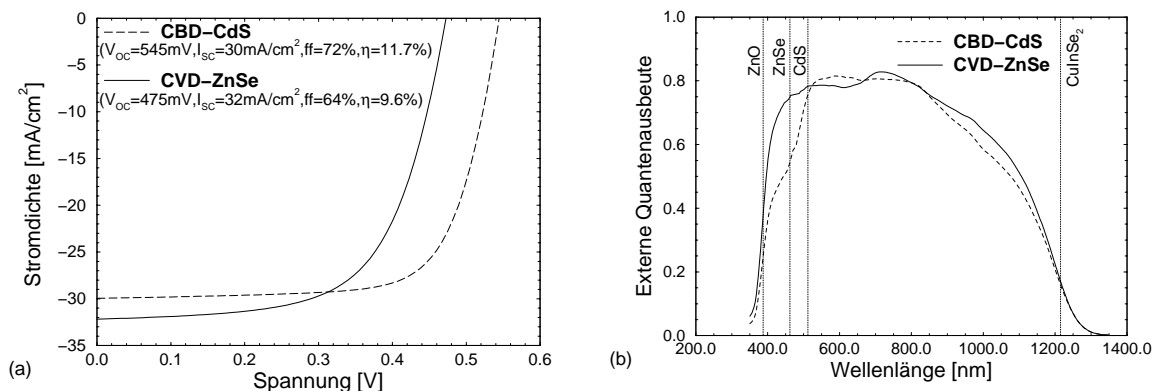


Abbildung 2.8: (a) Hellkennlinien einer optimierten ZnO:Ga/CVD-ZnSe/CIGSS-Solarzelle im Vergleich zu einer Solarzelle mit einer CdS-Pufferschicht aus der chemischen Badabscheidung (Beleuchtung mit W-Halogenlampe mit 100 mW/cm^2 auf die Gesamtfläche bezogen; ca. 15 % Abschattung durch Metallkontakte). (b) Typische spektrale Quantenausbeute von CIGSS-Solarzellen mit ZnSe- bzw. CdS-Pufferschicht im Vergleich. Die gestrichelten Linien markieren die Bandlücken von ZnO, ZnSe, CdS und CuInSe₂.

wohl auf die größere Banddicke und damit erhöhte Transmission im blauen Spektralbereich als auch auf die geringere Dicke der ZnSe-Schicht (≤ 10 nm) gegenüber der bei Cds verwendeten Schichtdicke von ca. 40 nm zurückzuführen.

2.4.2 Langzeitstabilität der Solarzellen

Die Solarzellen mit CVD-ZnSe-Pufferschichten zeigen eine signifikante Abnahme der offenen Klemmenspannung sowie des Füllfaktors innerhalb der ersten Wochen nach der Herstellung (Abb. 2.9). Nach ca. 6 Wochen stabilisierten sich diese Zellen bei einem relativen Wirkungsgrad von ca. 65% Prozent gegenüber dem ursprünglich gemessenen Wert. Die Ursache für die Abnahme des Wirkungsgrades der Solarzellen mit CVD-ZnSe-Pufferschichten wird gegenwärtig untersucht [146]. Da solch ein Effekt bei sonst vergleichbaren Zellen mit MOCVD-ZnSe als Pufferschicht nicht beobachtet wurde [78], könnte der Einbau des reaktiven Jods die Ursache hierfür sein. Wie die Messungen in Kap. 6 zeigen, muß hierbei insbesondere die Wechselwirkung der Pufferschicht mit der ZnO-Fensterschicht berücksichtigt werden.

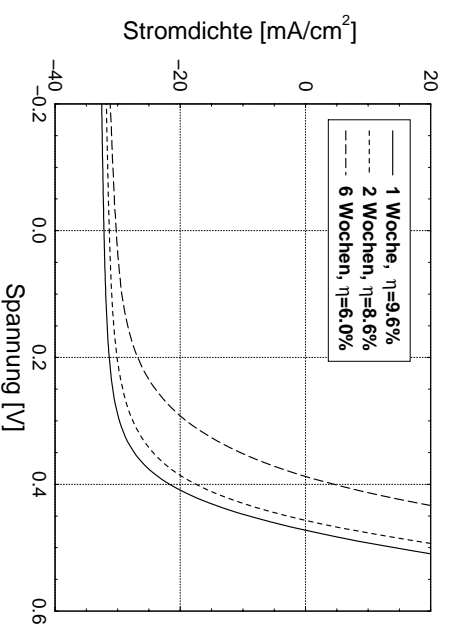


Abbildung 2.9: Helleckennlinien (Beleuchtung mit W-Halogenlampe mit 100 mW/cm^2) einer optimierten ZnO:Ga/CVD-ZnSe/CIGSS-Solarzelle, gemessen zu verschiedenen Zeiten nach der Abscheidung der CVD-ZnSe-Schicht (Lagerung unter Umgebungsbedingungen). Eine weitere Messungen nach 3 Monaten belegte die Stabilisierung der Solarzelle bei $\eta \approx 6\%$.

2.5 Zusammenfassung und Diskussion

Der Wachstumsprozeß von CVD-ZnSe wurde hinsichtlich der Anwendung in CIGSS-Solarzellen untersucht und optimiert. Als ein entscheidender Parameter stellte sich die Substrattemperatur heraus, welche auf $T_{Sub} < 300 \text{ }^\circ\text{C}$ begrenzt bleiben muß, um die thermische Belastung des Absorbers zu minimieren. Durch den jodunterstützten Transport wurden auch in diesem Temperaturbereich noch ausreichend hohe ZnSe-Transportraten erreicht, so daß mit einer Depositionszeit von 120 s prinzipiell eine sehr kurze thermische Belastung des Absorbers möglich wird. Es ist jedoch zu beachten, daß mit sinkender Substrattemperatur die Wachstumsrate stark abnimmt und der Jod- bzw. ZnI_2 -Gehalt in den Schichten ansteigt. Zu beachten ist weiterhin die lange Aufheiz- und Abkühlphase des 5-Zonenwiderstandssofens (ca. 15 min von 200 auf $280 \text{ }^\circ\text{C}$). Dies könnte z.B. mit einem optisch beheizten Reaktor wesentlich verbessert werden. Dabei ließe sich auch der maximale Temperaturgradient erhöhen, und somit durch einen vermehrten Wasserstofftransport bei höheren Quellentemperaturen die Jodkonzentration in den Schichten erniedrigen.

Die photovoltaischen Kenngrößen von Solarzellen mit einer CVD-ZnSe-Pufferschicht werden in Tab. 2.3 mit den Resultaten von Solarzellen, welche mit unterschiedlichen Pufferschichten auf dem gleichen Absorbermaterial hergestellt wurden, verglichen. Gegenüber Solarzellen ohne Pufferschicht wurde in etwa eine Verdoppelung des Wirkungsgrades erreicht. Aufgrund der erhöhten

Transmission im blauen Spektralbereich wurde gegenüber Zellen mit CdS-Pufferschichten eine größere Kurzschlußstromdichte ermöglicht. Berücksichtigt man den aufgrund der Antireflexbeschichtung (AR) erhöhten Strom, so konnten mit den besten Solarzellen mit CVD-ZnSe vergleichbare Ergebnisse zu der aufwendigeren MOCVD-Abscheidung von ZnSe erzielt werden. Gegenüber den naßchemischen Depositionsmethoden zeigen beide trockenen Depositionsverfahren bislang eine reduzierte offene Klemmenspannung sowie einen kleineren Füllfaktor. Dies deutet darauf hin, daß der naßchemische Prozeßschritt bei der Grenzflächenbildung und Passivierung von Defekten von fundamentaler Bedeutung ist [93,120,142,144,173].

Tabelle 2.3: Photovoltaische Parameter von CIGSS-Solarzellen mit verschiedenen Pufferschichten. Alle Absorber wurden von Siemens Solar Industries (Camarillo, USA) zur Verfügung gestellt. Die Werte der Solarzellen aus Ref. [32] wurden vom Fraunhofer Institut in Freiburg bestätigt und haben durch eine MgF₂-Antireflexbeschichtung (AR) einen höheren Kurzschlußstrom. Ref. [147] beinhaltet die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse.

Pufferschicht	V_{oc} [mV]	I_{sc} [mA/cm ²]	ff [%]	η [%]	Kommentar	Ref.
keine	300	27	50	4.0	typ. Wert	[147]
CVD-ZnSe	475	32	64	9.6	bester Wert	[147]
MOCVD-ZnSe	490	36 (AR)	62	11.0	bester Wert	[32]
CBD-Zn(Se,OH) _x	535	36 (AR)	71	13.7	bester Wert	[32]
CBD-CdS	545	72	30	11.7	typ. Wert	[147]

Der in dieser Arbeit gefundene Standardprozeß ist Grundlage für weiterführende Untersuchungen, in welchen unter anderem die Veränderung der Grenzflächen- und Solarzellen-Eigenschaften bei einer naßchemischen Behandlung der Absorberoberflächen vor der Abscheidung der CVD-ZnSe-Pufferschicht untersucht werden [146]. In Kapitel 6 wird dieser Prozeß auf epitaktische CuGaSe₂-Schichten angewendet und mit der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Kelvinsondenkraftmikroskopie im Vergleich zu anderen Pufferschichten charakterisiert.