

Kapitel 1

Einleitung

Über die Zukunft der Photovoltaik als eine Säule der Energiegewinnung von morgen muss mittlerweile nicht mehr diskutiert werden. Niemand wird in Erwägung ziehen, dass Unternehmen wie beispielsweise „Shell Solar“ oder „BP Solar“ aus ökologischen Motiven im Bereich der Solarenergie investieren. Vielmehr leiten strategische Überlegungen die Entscheidung, frühzeitig eine führende Position in einer Schlüsseltechnologie der nächsten Generation belegen zu können. Die in diesem Fall finanzielle und ökologische Koinzidenz der Interessen ist erfreulich.

Die bisher in der photovoltaischen Energiekonversion hauptsächlich vorherrschende konventionelle Silizium-Technologie geht einher mit einem hohen Material- und Energieaufwand. So liegen die Gründe für die weite Verbreitung des Si in Solarzellen auch nicht in einer besonderen Eigenschaft dieses Materials, sondern in der technologischen Beherrschbarkeit, die auf der langjährigen Erfahrung für die Verwendung in der Mikroelektronik basiert.

Als zweite Generation der Solarzellentechnologie sind Dünnschichtkonzepte zu betrachten, denen erhebliches Potential eingeräumt wird, kostengünstige, großflächige und effiziente Energieumwandlung zu gewährleisten [1], wobei die Prognosen betreffend der Energierücklaufzeit äußerst vielversprechend sind.

Dünnschichtsolarzellen auf Basis des I-III-IV-Verbindungshalbleiters $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ werden bereits in Pilotproduktionen großflächig hergestellt [2].

Das derartigen Heterosolarzellen zugrundeliegende Konzept basiert auf der Verwendung einer für das Sonnenspektrum weitgehend transparenten, hoch n-dotierten Fensterschicht in Kombination mit einem hochabsorbierenden, p-leitenden Absorber. Vorteil

dieser Struktur ist, dass sich der Erzeugungsbereich der photogenerierten Ladungsträger zu einem beträchtlichen Teil mit der Raumladungszone überschneidet, in deren Feld diese getrennt werden und zum Photostrom beitragen. Als Folge müssen nur moderate Anforderungen an die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger im Absorber gestellt werden. Es ist daher ohne wesentliche Verluste in der Effizienz möglich, auf die Verwendung von einkristallinem Material zu verzichten.

Bei Heterosolarzellen auf Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ kann auf eine rapide verlaufende Entwicklung zurückgeblickt werden. So belaufen sich die damit erzielten Wirkungsgrade auf 18.8% im Labormaßstab [3] und auf bis zu 12.7% bei Modulen aus industrieller, großflächiger Fertigung [4].

Eine Weiterentwicklung dieses Materials besteht darin, zu Absorbieren mit einer höheren Bandlücke überzugehen. Vorteil einer damit idealerweise einhergehenden größeren Leerlaufspannung der Solarzellen sind geringere Effizienzverluste bei hohen Betriebstemperaturen und geringere Serienwiderstandsverluste bei einer Verschaltung zu Modulen.

Ein Vertreter der Chalkopyrite mit hohen Bandlücken ist CuGaSe_2 , für dessen Weiterentwicklung zusätzlich die Vision einer $\text{CuGaSe}_2/\text{CuInSe}_2$ -Tandemsolarzelle spricht, die aus einer Stapelung der beiden Materialien besteht. Die ideale Kombination ihrer Bandlücken von 1 eV und 1.7 eV führt zu theoretisch höchsten Wirkungsgraden von 36.6% [5].

Vom Einsatz in einer Tandemsolarzelle, geschweige denn von einer industriell hochskalierten Produktion, ist CuGaSe_2 zum momentanen Zeitpunkt noch beträchtlich entfernt.

An der Weiterentwicklung der Chalkopyritsolarzellen

mit hoher Bandlücke ist problematisch, dass die hauptsächlich auf Empirie basierenden Optimierungen der Materialien geringerer Bandlücke hier nicht zu durchschlagendem Erfolg führen. Letztendlich ist auch nicht vollständig geklärt, an welcher Stelle die Unzulänglichkeiten einer CuGaSe_2 -Solarzelle zu finden sind.

Konsequenterweise wurde der Schwerpunkt der folgenden Untersuchungen auf grundsätzliche Fragen gelegt, die die Funktion des Absorbers betreffen. Nur ein besseres Verständnis und gezielte Forschung an den Einzelschichten kann in einer solch komplizierten Heterostruktur dazu führen, die empirischen Methoden mit einer gezielten Vorgehensweise zu ersetzen.

Dementsprechend ist die Aufgabenstellung in dieser Arbeit zweigleisig. Zum einen wurde die Methode der Koverdampfung für CuGaSe_2 am Hahn-Meitner-Institut eingeführt und versucht, auf einer im wesentlichen bereits bekannten Route an den bisher mit diesem Material erreichbaren maximalen Wirkungsgrad zu gelangen. Andererseits wurden weitgehende Untersuchungen bezüglich der Transporteigenschaften des Absorbers durchgeführt.

Der Weg zu höchsten Wirkungsgraden führte über die Verwendung von Na-haltigen Substraten, leicht Ga-reicher Zusammensetzung des Absorbers in Verbindung mit einer mehrstufigen PVD-Prozessführung, und der Modifizierung der für schmalbandige Chalkopyrite optimierten CdS-Pufferschicht. Die in dieser Arbeit erzielten Wirkungsgrade belaufen sich dabei auf 7.9%, was bereits recht nahe an dem für polykristalline CuGaSe_2 -Solarzellen zertifizierten Rekord von 8.9% liegt.

Die wesentlichen Schritte, die zur Optimierung der Solarzellen führten, wurden mit strukturellen und elektrischen Analysemethoden weitreichend charakterisiert und ihre Wirkung identifiziert.

Mit dem ursprünglichen Ziel, etwaige von CuInSe_2 abweichenden Volumeneigenschaften zu untersuchen, gehen die hier erlangten Kenntnisse für CuGaSe_2 nun weit über die von CuInSe_2 hinaus.

Durch die Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften mittels Hall- und Leitfähigkeitsmessungen konnte der Einfluss der Korngrenzen auf den Ladungsträgertransport in einem polykristallinen Chalkopyriten erstmals klar gezeigt, und ihre Funktion in den theoretischen Rahmen eines für Si entwickelten

Modells eingeordnet werden.

Ein Schlüsselexperiment für die Untersuchung der Defektaktivierungsenergie des in CuGaSe_2 dominierenden Akzeptors war die Präparation und Charakterisierung korngrenzenfreier, epitaktischer Referenzschichten. Anhand der Hall-Studien konnte der bisher lediglich theoretisch bekannte Mechanismus der Selbstkompensation des CuGaSe_2 gezeigt werden.

Der Funktion des Natriums in Chalkopyriten wurden neue Aspekte hinzugefügt, die z.T. den in der Literatur etablierten Vorstellungen widersprechen.

Auch muss mit den Ergebnissen dieser Arbeit die Diskussion der intrinsischen Defekte in CuGaSe_2 erneut geführt werden.

Dabei sind die hier gewonnenen Erkenntnisse als Grundstein für weitergehende Untersuchungen zu begreifen, die die Möglichkeit der Beantwortung einer Vielzahl offener Fragen bieten.

Kapitel 2 behandelt die physikalischen Eigenschaften der Cu-basierenden Chalkopyrite und insbesondere des CuGaSe_2 . Die Funktion der Heterostruktursolarzellen auf Chalkopyritbasis wird besprochen und die Grundlagen für das Verständnis der weiteren Kapitel werden gelegt.

Kapitel 3 gibt eine Einführung zum Ladungsträgertransport in kristallinen und polykristallinen Halbleitern und auch die Störstellenleitung wird behandelt. Dies dient zum Verständnis von Kap. 7.

In den folgenden Kapiteln werden die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse vorgestellt.

Kapitel 4 zeichnet die verschiedenen Schritte der Solarzellenentwicklung nach. Die Prozessführung für die Präparation des CuGaSe_2 -Absorbers und die Modifikation der CdS-Pufferabscheidung wird beschrieben. Die Gründe für den Gewinn an Effizienz durch die entscheidenden Schritte der Optimierung werden in Kap. 5 und 6 diskutiert.

Kapitel 5 zeigt strukturelle Untersuchungen an den Absorberschichten. So wird die wichtige Funktion des moderaten Cu-Überschuss im ersten Teilschritt der 2-stufigen Absorberprozessierung geklärt und der Beweis des epitaktischen Wachstums der ebenfalls präparierten (001)GaAs/ CuGaSe_2 -Heteroepitaxieschichten erbracht.

Kapitel 6 beschreibt die Bestimmung einiger für die Funktion der Heterostrukturen wichtiger Größen

wie Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger und Raumladungszonenweite. Die Charakterisierung erfolgt hierbei mittels der Methode der spannungsabhängigen Quanteneffizienz in Verbindung mit einer Absorptionsbestimmung an den Absorbern. Mit Hilfe eines bestehenden Modells wird der Effizienzgewinn bei der modifizierten CdS-Pufferabscheidung auf eine verringerte Dichte besetzter Grenzflächenakzeptoren am CuGaSe₂/CdS-Heteroübergang zurückgeführt.

Kapitel 7 bildet schließlich den Schwerpunkt dieser Arbeit. Mittels Hall- und Mobilitätsstudien an stöchiometrischen polykristallinen CuGaSe₂-Schichten wird erstmals an einem polykristallinen Chalkopyriten die Funktion der Korngrenzen für den elektrischen Transport geklärt. Unter Einbeziehung der Ergebnisse der epitaktischen Schichten werden für Chalkopyrite neue Aspekte in Bezug auf Störbandleitung, der Rolle des Na, Selbstkompensation und des Verhaltens der thermisch bestimmten Akzeptoraktivierungsenergie präsentiert.

Kapitel 8 gibt eine kurze Zusammenfassung und Einreihung der Ergebnisse dieser Arbeit und schließt mit einem Ausblick für die Weiterführung der hier begonnenen Studien ab.

