

1 Einleitung

Zur Deckung eines signifikanten Anteils unseres Energiebedarfs über die Photovoltaik ist es unerlässlich, die Kosten zur Solarenergieerzeugung deutlich zu senken. Daraus resultiert die Notwendigkeit, die Herstellungskosten zu reduzieren und zugleich den Modulwirkungsgrad zu steigern. Bei Solarzellen auf der Basis der herkömmlichen Siliziumtechnologie sind die Möglichkeiten zur Produktionskostenreduzierung weitgehend ausgeschöpft. Der relativ große Materialbedarf und die sehr hohen Reinheitsanforderungen, die mit erheblichem technologischen Aufwand und hohem Energiebedarf verbunden sind, lassen eine Kostensenkung nur bedingt zu.

Dünnschichtsolarzellen hingegen besitzen das Potential zur Kostensenkung und ermöglichen eine Wirkungsgradsteigerung ohne erheblichen technologischen Aufwand. Eine auf einem Chalkopyrit-Absorber basierende Heterodiode, wie die in dieser Arbeit verwendete Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle stellt hierbei die vielversprechendste Alternative zu Silizium dar. Ihr auf verschiedenen Verbindungshalbleitern und dem Metallrückkontakt basierender Aufbau ist:

$$\text{ZnO:Ga/ZnO/Puffer/Cu(In,Ga)(S,Se)}_2/\text{Mo/Glas-Substrat.}$$

Seit 1998 sind Module dieser Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle kommerziell erhältlich (Siemens Solar, Kalifornien). Die großtechnische Umsetzung dieses Solarzellenkonzepts wird derzeit aber auch weltweit in weiteren Firmen und Forschungsgruppen angestrebt [1–4].

Bedingt durch den Aufbau der Chalkopyritsolarzelle aus verschiedenen Verbindungshalbleitern treten in dieser Heterodiode mindestens zwei Halbleiter-Heteroübergänge auf. Eine Effizienzsteigerung des fertigen

Moduls wird deshalb u.a. über eine Verbesserung der einzelnen Heteroübergänge erzielt. Insbesondere die Gestaltung des eigentlichen pn-Übergangs zwischen der Pufferschicht und dem Cu(In,Ga)(S,Se)_2 -Absorber (CIGSSe) hat deutlichen Einfluß auf den Transport der generierten Ladungsträger. Rekombinationsverluste, bedingt durch Grenzflächenzustände an diesem Übergang, müssen daher zur weiteren Wirkungsgradsteigerung minimiert werden und die Bandanpassung optimiert werden.

Bisher wird als Pufferschicht der Verbindungshalbleiter Cadmiumsulfid (CdS) verwendet. Wegen seiner Bandlücke von 2.4 eV [E4] und der dadurch bewirkten Absorption des hochenergetischen Teils des Sonnenspektrums, führt seine Verwendung zu Photostrom-einbußen im Wellenlängenbereich bis zu 500 nm. Zudem ist der Einsatz einer Schwermetallverbindung als Pufferschicht vom ökologischen Standpunkt aus ungünstig.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es daher, eine geringer absorbierende, ökologisch unbedenkliche Alternative zur CdS-Pufferschicht systematisch zu entwickeln, die zu Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden führt. Die physikalischen Eigenschaften dieser alternativen Pufferschicht, deren Funktionsprinzip und die elektronischen Eigenschaften des Bauelements mit alternativer Pufferschicht sind zu ermitteln.

Selbst die Depositionsmethode der gängigen CdS-Pufferschicht, die Abscheidung aus dem chemischen Bad (CBD), stellt bezüglich einer großtechnischen Umsetzung Probleme dar. Wegen chemischer Reaktionen auch innerhalb des Bades kann die Abscheidelösung nur einmalig zur Deposition einer Pufferschicht verwendet werden, wenn die Reproduzierbarkeit gewährleistet werden soll. Große

Mengen an Schwermetall-haltigem Abfall sind die Folge. Die Integration des CBD-Verfahrens in einen horizontal verlaufenden Fließbandprozeß und seine Automatisierung, wie sie bei der industriellen Umsetzung angestrebt werden, sind nur bedingt realisierbar. Kritische Prozeßparameter, wie pH-Wert und Badtemperatur [5], führen bei CBD ebenfalls zu Schwierigkeiten in der Reproduzierbarkeit.

Neben einer zu CdS alternativen Pufferschicht soll deshalb in dieser Arbeit ein neues Abscheidekonzept für diese Schicht entwickelt werden.

Das am Hahn-Meitner-Institut erfundene, leicht automatisierbare ILGAR-Verfahren (Ion Layer Gas Reaction, Patent [Pat.1] und Patentanmeldungen [Pat.2, Pat.3] soll erstmalig zur Abscheidung alternativer Sulfid-Pufferschichten in CIGSSe-Solarzellen dienen. Im speziellen wird Zinksulfid ($E_{\text{gap}} > 3.7 \text{ eV}$, [E7]) auf seine Eignung in der Photovoltaik hin untersucht und überprüft.

In Kapitel 2 sind gängige trocken- und naßchemische Dünnschichttechnologien aufgeführt. Ihr nur bedingt möglicher Einsatz zur homogenen Beschichtung von rauhen oder sogar porösen Oberflächen mit Verbindungshalbleitern führte zur Entwicklung des ILGAR-Verfahrens [E3]. Nach der Vorstellung der Depositionsmethode für Sulfidschichten wird die von mir mitentwickelte ILGAR-Abscheidung von Oxidverbindungen gezeigt (Patent [Pat.1], Patentanmeldung [Pat.2]). Zudem wird in Kapitel 2 dargestellt, wie ILGAR-Dünnschichten, bestehend aus einem Gemisch aus Sulfid und Oxid, abgeschieden werden können.

Es werden in Kapitel 3 stöchiometrische, strukturelle und morphologische Untersuchungen an ILGAR-Sulfidschichten durchgeführt und das Verständnis des beim ILGAR-Prozeß vorliegenden Schichtwachstums erarbeitet. Hierzu wird die Nanokristallinität der ILGAR-Sulfidschichten ausgenutzt. Auf den dadurch bedingten Größenquantisierungs-

effekt bei der optischen Absorption dieses Materials wird näher eingegangen. Über eine eigens entwickelte Simulation der optischen Absorptionskante, welche die für den ILGAR-Prozeß typischen Schichteigenschaften berücksichtigt, werden erstmals Erkenntnisse über das Kristallitwachstum während der ILGAR-Deposition gewonnen. Optische Transmissions- und Reflexionsspektren von ILGAR-CdS-Schichten geben zusätzlich Informationen darüber, inwiefern das Kristallisationsverhalten der Ausgangsstoffe Einfluß auf die Kristallitgrößen innerhalb der ILGAR-CdS-Schichten hat.

In Kapitel 4 wird dann die Einstellung geeigneter Prozeßparameter für verschiedene Anwendungsgebiete vorgestellt. Im speziellen wird aufgezeigt, wie der Abscheideprozeß gestaltet werden muß, um ILGAR-Schichten frei von unerwünschten Reaktionsprodukten und -produkten zu erhalten. Ein Modell zur Beschreibung des Reaktionsablaufes im ILGAR-Prozeß wird unter Zuhilfenahme spezieller Begasungsexperimente entwickelt.

Ob sich ILGAR als Abscheidemethode für Pufferschichten und ILGAR-ZnS als Pufferschicht eignen, wird in Kapitel 5 systematisch überprüft. Die CBD-CdS-Pufferschicht dient hierbei als Bezugspunkt. Dabei wird deutlich, daß die beim CBD-Verfahren schwer zu trennenden und äußerst komplex verlaufenden Reaktionen während der Pufferabscheidung beim ILGAR-Verfahren durch einzelne Prozeßschritte klar voneinander zu separieren sind. Hierdurch werden wiederum Erkenntnisse über die chemische Modifizierung des Absorbers vor der ILGAR-Pufferschichtabscheidung gewonnen. Die Analyse der modifizierten Absorberoberfläche geschieht mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Es ergeben sich damit neue Einsichten bezüglich der chemischen Zusammensetzung des Puffer/CIGSSe-Heteroübergangs.

Der Einfluß der Abscheidparameter bei der ILGAR-Pufferabscheidung auf den Wirkungs-

grad von Dünnschichtsolarzellen wird systematisch analysiert. Über XPS-Analysen werden die einzelnen Verbindungen identifiziert, über EDAX wird der jeweilige Stoffmengenanteil ermittelt.

Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse dieser Arbeit wird in Kapitel 6 gegeben.

