

Einleitung

Gegenwärtig sind Solarzellen aus kristallinem Silizium bei der Solarstromerzeugung marktbeherrschend. Die Ursachen sind der hohe Kenntnisstand über das Material und die ausgereifte Prozeßtechnologie, bedingt durch die jahrzehntelange Forschung und Entwicklung für die Mikroelektronik. Als Halbleiter mit indirekter Bandlücke ist Silizium für die Photovoltaik weniger gut geeignet als Halbleiter mit direkter Bandlücke. Silizium hat einen niedrigen Absorptionskoeffizienten, so daß einige hundert Mikrometer benötigt werden, um das gesamte Sonnenlicht zu absorbieren. Für die Herstellung von kristallinen Siliziumsolarzellen wird daher viel Material von hoher Reinheit gebraucht, womit eine aufwendige und energieintensive Prozeßführung verbunden ist. Dagegen bieten Halbleiter mit direkter Bandlücke die Möglichkeit, Solarzellen der gleichen Effizienz mit Schichten von $2\text{-}3\mu\text{m}$ Dicke herzustellen. Dies entspricht bis zu einem Hundertstel der Dicke kristalliner Solarzellen aus Silizium.

Chalkopyrite mit direkter Bandlücke besitzen ein hohes Potential für die Anwendung in der Photovoltaik. Sie lassen sich mit einfacher Prozeßtechnologie auf Fensterglas abscheiden und besitzen dabei eine hohe Toleranz gegenüber Verunreinigungen. Außerdem lassen sich Chalkopyrit-Solarzellen auf leichten flexiblen Substraten wie Stahl-Blech [1] und Plastikfolie [2] herstellen. Ihre Strahlungsresistenz macht sie interessant für extraterrestrische Anwendungen [3, 4]. Auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ sind mittlerweile Module in einer Größe von $32 \times 128 \text{cm}^2$ mit einem Wirkungsgrad von 11% kommerziell erhältlich (Siemens, Camarillo, USA). Durch Variation der Komposition des pentanären Systems $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ läßt sich die Bandlücke optimal an das Sonnenspektrum anpassen. Durch Stapelung zweier Solarzellen läßt sich der maximal erreichbare Wirkungsgrad einer Solarzelle von 30% [5] theoretisch auf bis zu 36,6% erhöhen [6]. Die beiden Chalkopyrite CuInSe_2 und CuGaSe_2 bilden mit ihren Bandlücken von 1,0eV und 1,7eV eine nahezu optimale Kombination für den Aufbau einer solchen Tandemstruktur. Ein weiterer Grund, den CuGaSe_2 als breitbandiger Halbleiter für die Photovoltaik interessant macht, ergibt sich aus der Verringerung der Verluste bei der Verschaltung der Solarzellen im Modul. Aufgrund ihrer größeren Bandlücke geben sie ihre maximale Leistung bei höheren Spannungen ab, welches die durch den Stromtransport bedingten Verluste im Modul reduziert. Bisher wurde jedoch für polykristalline Solarzellen mit CuGaSe_2 -Absorbern nur ein Wirkungsgrad von 8,7% [7] erreicht, was nur 30% des theoretisch möglichen Wirkungsgrades für dieses Material entspricht, während Solarzellen mit CuInSe_2 bzw. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbern mittlerweile Labor-Wirkungsgrade von 17% bzw. 18,8% [8] erreichen. Die Ursache dieses Unterschieds zwischen CuGaSe_2 - und CuInSe_2 -basierenden Solarzellen ist noch weitgehend ungeklärt und bedarf weiterer Untersuchungen.

Chalkopyritsolarzellen basieren auf dem Konzept einer Heterostruktur-Solarzelle. Hierbei sind we-

sentliche Fragen zur Bildung der Heterogrenzfläche, sowie zur Bildung der intrinsischen und extrinsischen Defekte während der Solarzellenprozessierung offen. Daher wurde in dieser Arbeit der Einfluß der einzelnen Prozeßschritte der Solarzellenherstellung auf die Defektstruktur von CuGaSe_2 untersucht. Als Untersuchungsmethode wurde die Photolumineszenz gewählt. Sie bietet die Möglichkeit sehr kleine Veränderungen in der Defektkonzentration in der Größenordnung von 10^{15}cm^{-3} zu beobachten. Zudem kann die Defektstruktur auch an dem vollständigen Bauteil untersucht werden, welche letztendlich die relevante Größe für die Arbeitsweise der Diode ist. Für die Herstellung der CuGaSe_2 -Schichten wurde die metallorganische Gasphasendeposition (MOCVD) gewählt. Mit diesem Verfahren können Proben in hoher Reinheit und mit hoher Reproduzierbarkeit hergestellt werden. Sie zeichnet sich durch eine exakte Prozeßkontrolle und die unabhängige Regelung des Angebotes der verschiedenen Elemente aus. Insbesondere für Verbindungshalbleiter bietet sie die Möglichkeit, Schichten definierter Komposition herzustellen. Mit ihr können epitaktische Schichten unter vergleichbaren Bedingungen wie polykristalline Schichten auf Fensterglas gewachsen werden. Damit hat man die Möglichkeit, Modelle am einfacheren epitaktischen System zu untersuchen und am komplizierten polykristallinen Bauteil zu überprüfen. Neben den Photolumineszenzuntersuchungen wurden in dieser Arbeit erstmals polykristalline Solarzellen mit MOCVD-gewachsene CuGaSe_2 -Absorbern hergestellt und charakterisiert.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel 1 wird ein Überblick über die Materialeigenschaften von CuGaSe_2 gegeben. Hierbei wird der Schwerpunkt auf die Diskussion der intrinsischen und extrinsischen Defekte gelegt, sowie auf die Photolumineszenzeigenschaften von CuGaSe_2 . Anschließend wird der Aufbau und die relevanten Rekombinationsprozesse von Chalkopyrit-Heterosolarzellen erläutert. Schließlich werden die für diese Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden vorgestellt.

In Kapitel 2 wird das Prinzip des MOCVD-Wachstums beschrieben, sowie der Aufbau der verwendeten Anlage mit anschließender Erläuterung der gewählten Prozeßparameter. Ferner werden die Prozeßschritte der konventionellen Produktion der auf Chalkopyrit basierenden Solarzellen dargestellt.

In Kapitel 3 wird nach der Beschreibung des Aufbaus des Photolumineszenzmeßplatzes das Meßverfahren erläutert, welches für diese Arbeit entwickelt wurde, um zu gewährleisten, daß die Messungen nach den einzelnen Prozeßschritten miteinander zu vergleichen sind. Im letzten Abschnitt des Kapitels wird der Zusammenhang der Lumineszenzintensität des GaAs-Substrats mit der Lumineszenzintensität der CuGaSe_2 -Schicht diskutiert, welcher für die Auswertungen der Untersuchungen mitherangezogen wird.

In Kapitel 4 werden die Ergebnisse zu den morphologischen und strukturellen Eigenschaften der auf GaAs gewachsenen epitaktischen CuGaSe_2 -Schichten vorgestellt.

In Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Photolumineszenzuntersuchungen an den epitaktischen CuGaSe_2 -Schichten nach den verschiedenen Prozeßschritten der Solarzellenherstellung vorgestellt und diskutiert. Es wird gezeigt, daß das Ätzen mit Kaliumzyanid zu einer Verringerung der Oberflächenrekombination führt, daß die Deposition des CdS- und ZnSe-Puffers keinen Einfluß auf die Defektstruktur des Absorbers hat, während die ZnO-Beschichtung zu einer Erhöhung der Konzentration der Cu-Leerstellen führt.

In Kapitel 6 werden zunächst die Ergebnisse der Materialcharakterisierung der polykristallinen CuGaSe_2 -Schichten, die bei verschiedenen Wachstumsbedingungen mit MOCVD gewachsen wurden, vorgestellt und geeignete Prozeßbedingungen zur Herstellung von polykristallinen Absorbern ermittelt. Im zweiten Abschnitt des Kapitels werden die Untersuchungen an den polykristallinen Solarzellen vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert. Eine zu geringe Diffusionslänge wurde als limitierender Faktor der Solarzellen identifiziert. Im letzten Abschnitt werden vergleichende Untersuchungen zwischen dem CdS-Puffer und den ZnSe-Puffern verschiedener Präparation auf die Eigenschaften der CuGaSe_2 -Solarzellen vorgestellt und analysiert.

In Kapitel 7 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt.