

1 Einleitung

Für die Erhaltung unseres Lebensstandards und für die Funktionsfähigkeit der Wirtschaft ist unsere Gesellschaft auf die ständige Verfügbarkeit von elektrischer Energie angewiesen. Diese wird zur Zeit im wesentlichen noch aus fossilen Energieträgern gewonnen. Die Verfügbarkeit dieser Energieträger ist jedoch höchstens mittelfristig gesichert. Abgesehen von der absehbaren Erschöpfung der fossilen Ressourcen kann die Ausbeutung bzw. Lieferung der vorhandenen Rohstoffe durch unsichere Zustände in den Rohstoffländern jederzeit gefährdet werden. Spätestens seit der Ölkrise während des Jom-Kippur-Krieges 1973 ist dieses Problem auch der breiten Öffentlichkeit bewußt. Als alternative Energiequelle wurde zunächst vielerorts die Nutzung der Kernenergie staatlich gefördert. Elektrischer Strom aus Kernkraftwerken machte 1973 weltweit ein Prozent des Primärenergieverbrauchs aus, 1985 war der Anteil auf elf Prozent angewachsen. Seit den Reaktorunfällen von Three Mile Island in Pennsylvania 1979 und Tschernobyl in der Ukraine 1986 wird die weitere Nutzung der Kernenergie in vielen Ländern jedoch von der Bevölkerung abgelehnt. Seit Ende der achtziger Jahre werden auch die ökologischen Probleme (Schadstoffbelastung der Luft, Klimaveränderungen durch CO₂-Emmission), die durch den Verbrauch fossiler Brennstoffe entstehen, verstärkt beachtet. Es setzt sich langsam die Erkenntnis durch, daß diese Probleme langfristig nur durch ausschließliche Verwendung regenerativer Energiequellen behoben werden können. Diese beruhen indirekt (z. B. Wind- und Wasserkraft, Brennstoffgewinnung aus landwirtschaftlich erzeugter Biomasse) oder direkt (thermische Nutzung und Photovoltaik) auf der Ausnutzung der Sonnenenergie. Andere Energiequellen, wie Erdwärme oder Gezeitenenergie, sind nur regional von Bedeutung. Technologisch besonders anspruchsvoll ist die direkte Umwandlung des Sonnenlichts in elektrischen Strom durch die Photovoltaik in sogenannten Solarzellen. Solarzellen auf Silizium-Basis sind seit den fünfziger Jahren verfügbar [1]. Zur Anwendung kamen sie jedoch nur in sehr speziellen Bereichen, vor allem der Raumfahrt, in denen andere Formen der Energieversorgung nicht möglich waren. Durch die intensivierete Forschung an der Photovoltaik unter dem Gesichtspunkt der Energiegewinnung in großem Maßstab und mit dem Einstieg in die Massenproduktion mit einer Steigerung der Produktion von Solarzellenmodulen um jährlich 18 % in den letzten beiden Jahrzehnten haben sich die Produktionskosten im selben Zeitraum jährlich um durchschnittlich 7.5 % verringert [2-4]. In den letzten Jahren hat sich das jährliche Produktionswachstum noch beschleunigt auf 20 % (1998), 30 % (1999) und 42.5 % (2000),

die weltweite Produktion erreichte 2000 einen Wert von 288 Megawatt [5]. Über 99 % der im Jahr 2000 produzierten Solarzellen basierten auf dem Material Silizium. Dünnschicht solarzellen erreichten einen Marktanteil von 10 %. Dünnschicht solarzellen aus hochabsorbierenden Verbindungshalbleitern wie Kupfer-Indium-Diselenid (CIS) und Cadmium-Tellurid hatten einen Marktanteil von unter 1 % (siehe Tab. 1.1).

Technologie	Marktanteil [%]
Polykristallines Silizium	48.1
Monokristallines Silizium	37.3
Bandgezogene und mikrokristalline Zellen	4.2
Amorphes Silizium	9.6
Kupfer-Indium-Diselenid	0.2
Cadmium-Tellurid	0.4

Tab. 1.1: Anteile der verschiedenen Solarzellentechnologien am Weltmarkt 2000 [5].

Seit mehreren Jahren wird Pyrit (FeS_2) als mögliche Alternative zu den herkömmlichen Absorbermaterialien für Solarzellen untersucht. Die ersten Arbeiten, die sich unter diesem Gesichtspunkt mit Pyrit befaßten, findet man Anfang der achtziger Jahre [6, 7]. Anlaß für diese Forschungen ist der sehr hohe optische Absorptionskoeffizient von Pyrit ($\alpha = 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ für $h\nu \geq 1.3 \text{ eV}$) verbunden mit einer für photovoltaische Anwendungen geeigneten Bandlücke (ca. 0.95 eV [8]). Der verglichen mit Silizium zwei Größenordnungen höhere Absorptionskoeffizient erlaubt dabei die Verwendung extrem dünner Absorberschichten. Bei der Produktion und späteren Entsorgung von Solarzellenmodulen sind im Gegensatz zu anderen hochabsorbierenden Halbleitermaterialien (z. B. Cu(In,Ga)Se_2 , CdTe) aufgrund der verwendeten Elemente Schwefel und Eisen keine Probleme mit giftigen Rückständen zu erwarten. Im Hinblick auf die Massenproduktion ist auch die Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien relevant. Die reichen Vorkommen an Eisen und Schwefel auf der Erde sind daher ein weiterer Anreiz für die Untersuchung von Pyrit für die Photovoltaik (siehe Tab. Tab. 1.2).

	Cu	In	Se	Cd	Te	Ga	As	S	Fe
Vorkommen [Massen-%]	0.01	10^{-5}	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	10^{-3}	$6 \cdot 10^{-4}$	0.05	4.7
MAK-Wert [mg/m ³]	1.0	0.1	0.1	0.05	0.1		0.2		

Tab. 1.2: Vorkommen in der Erdkruste und Toxizität, dargestellt als Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) der Ausgangsstoffe hochabsorbierender Halbleitermaterialien (aus [4]).

Bisher wurden in elektrochemischen Solarzellen unter Verwendung von synthetischen Pyritkristallen nur Wirkungsgrade von maximal 2.8 % erreicht [9, 10]. Das Hauptproblem für das Erzielen eines höheren Wirkungsgrades liegt in der zu geringen Photospannung, die mit ca. 200 mV nur etwa ein Drittel des theoretisch maximal möglichen Wertes von 500-600 mV erreicht [11]. Schottky-Barrieren mit Metallfilmen (Pt, Au, Nb) auf natürlichen und synthetischen Kristallen zeigen sogar nur Photospannungen unter 100 mV [12]. Als Ursache dafür werden Volumendefekte und eine hohe Anzahl von Oberflächenzuständen diskutiert [13], ohne daß bisher eindeutige Belege für diese Hypothese erbracht wurden.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Herstellung und Charakterisierung cobaltdotierter dünner polykristalliner Pyrit-Schichten für Dünnschicht-Solarzellen. Diese nutzen das Potential von Pyrit zur Produktion kostengünstiger Solarzellen am ehesten aus, da nur sehr dünne Schichtdicken (ca. 2-3 mal die optische Absorptionslänge) benötigt werden. Da die Ladungsträgergeneration durch optische Anregung in der Raumladungszone stattfindet, sind die Anforderungen an Beweglichkeit und Lebensdauer im Vergleich zu Diffusions-Solarzellen deutlich geringer [14].

Zur Herstellung dünner Schichten eignet sich eine Vielzahl von Verfahren, relativ einfache wie z. B. die Spraypyrolyse [15-17], die Sulfurisierung dünner Eisenfilme [18, 19], die Abscheidung aus der Lösung [20, 21], der chemische Gasphasentransport (CVT) [22, 23] sowie die komplizierteren Verfahren wie Magnetronspütern oder die Metallorganische Gasphasenabscheidung (MOCVD) [24-27]. Auf die erstgenannten Verfahren soll hier nicht weiter eingegangen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die MOCVD zur Herstellung von Pyritschichten benutzt.

Für die Präparation von Pyritschichten wird die MOCVD seit 1986 eingesetzt [24]. Den Autoren gelang in einem relativ einfachen Aufbau aus Glas-Normteilen und Verwendung von

Eisenpentacarbonyl und elementarem Schwefel oder H_2S bei atmosphärischem Druck die Herstellung von Pyritschichten bzw. Markasit/Pyrit-Mischschichten die durch anschließendes Tempern bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ in Pyrit umgewandelt werden konnten [25]. Schwierigkeiten bei der Reproduzierbarkeit der Schichtqualität z. B. durch Probleme bei der Kontrolle der Gasflüsse durch das einfache Mischsystem und Einstellung definierter Schwefelpartialdrücke durch Kondensation an kälteren Anlagenteilen führten im Hahn-Meitner-Institut (HMI) zur Entwicklung einer neuen Niederdruck-MOCVD-Anlage mit vertikaler Reaktorgeometrie durch Höpfner [26]. Mit der Arbeit von Thomas kam eine kommerzielle Anlage der Firma Aixtron mit horizontaler Reaktorgeometrie hinzu [28], die erweiterte Möglichkeiten wie z. B. die Benutzung mehrerer Quellen ermöglicht.

Mit beiden Anlagen gelang die Herstellung phasenreiner polykristalliner Pyritschichten. Diese Schichten weisen ohne gezielte Dotierung immer eine relativ hohe Löcherleitfähigkeit, verbunden mit einer geringen Beweglichkeiten der Ladungsträger auf. Die Lebensdauer optisch angeregter Ladungsträger in diesen Schichten ist mit unter 10 ns extrem kurz. Verantwortlich gemacht werden dafür die hohe Schwefelfehlstellendichte im Pyrit, verbunden mit einer hohen Oberflächenzustandsdichte an den Korngrenzen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun, nähere Erkenntnisse zu folgenden Fragestellungen zu gewinnen:

- Wie lassen sich Typ und Anzahl der Ladungsträger kontrolliert beeinflussen?
- Welche Rolle spielen Korngrenzflächen- bzw. Oberflächenzustände für die elektrischen Eigenschaften des Materials? Ist es möglich, ihre Anzahl zu beeinflussen?
- Für die Funktion einer Solarzelle ist das räumliche Trennen der optisch angeregten Ladungsträger durch das elektrische Feld eines p-n-Übergang nötig. Ist es möglich, sperrende p-n-Übergänge mit Pyritschichten herzustellen?
- Für die Effizienz einer Solarzelle ist das Trennen der Ladungsträger vor deren Rekombination nötig. Wie lassen sich die Beweglichkeit sowie die Lebensdauer von optisch angeregten Ladungsträgern im Pyrit beeinflussen?

Aus diesen Fragestellungen ergibt sich die Gliederung der vorliegenden Arbeit. In Kapitel 2 werden die bisher bekannten Materialeigenschaften von Pyrit rekapituliert. Das 3. Kapitel erläutert die physikalischen Grundlagen der Zusammenhänge zwischen elektrischen Eigenschaften einer Absorberschicht und den daraus folgenden notwendigen Eigenschaften für Solarzellen und beschreibt die sich daraus ergebenden Anforderungen an Pyritschichten

für die Verwendbarkeit in Dünnschichtsolarzellen. Das 4. Kapitel beschreibt die theoretischen Grundlagen des Stromtransports in polykristallinen Materialien, die später zur Erklärung des elektrischen Verhaltens der hergestellten Schichten verwendet werden. Daran schließt sich eine Beschreibung der für die hergestellten Proben verwendeten Charakterisierungsmethoden an. Der experimentelle Teil der Arbeit beginnt in Kapitel 6 mit einer Beschreibung von Aufbau und Funktionsweise der Anlage der für diese Arbeit verwendeten Metallorganischen Gasphasenabscheidung sowie der Prozessführung zur Herstellung undotierter phasenreiner Pyritschichten. Das 7. Kapitel behandelt die Herstellung n-dotierter Pyritschichten und deren chemische und strukturelle Untersuchung. Anschließend werden im 8. Kapitel die elektrischen und optischen Eigenschaften der n-dotierten Schichten beschrieben. Das 9. Kapitel beschäftigt sich mit der nachträglichen Behandlung von dotierten und undotierten Proben zur Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften und deren Ergebnissen. Das 10. Kapitel widmet sich den Experimenten zur Herstellung von p-n-Übergängen. Die gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit werden im 11. Kapitel zusammenfassend dargestellt und in Hinblick auf die Eignung von Pyrit als Absorbermaterial diskutiert.

