

Zusammenfassung

Die chemische Gasphasenabscheidung im offenen System (CVD), die auf dem Transport von Elementen in Form von flüchtigen Haliden beruht, welcher durch einen Temperaturgradienten von der Quelle zum Substrat hin induziert wird, wurde auf das Wachstum von CuGaSe_2 Dünnschichten für photovoltaische Anwendungen angewandt. Um Aufschluss über die Faktoren zu erhalten, die die Funktionstüchtigkeit von CuGaSe_2 Dünnschichtsolarzellen limitierenden und aus der CVD-Methode hervorgehen, wurden in dieser Arbeit Struktur und Zusammensetzung der hergestellten Dünnschichten in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen untersucht, sowie die korrelierenden Solarzellen elektrisch charakterisiert. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wurden drei unterschiedliche Ansätze verfolgt um die Dünnschichtabscheidung in Hinblick auf verbesserte Solarzellenwirkungsgrade zu optimieren: diese beinhalten die Herstellung von Solarzellen mittels des „lift-off“-Verfahrens, die Verwendung von Kupfer-Vorläuferschichten für den CuGaSe_2 (CGSe) Wachstumsprozess, sowie das Einsetzen von sequentiellen Prozessen bei der Absorberabscheidung. Letzteres führte zu einer Verbesserung der charakteristischen Eckdaten der hergestellten Solarzellen.

Charakterisierungsarbeiten, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, können als in zwei Richtungen gehend eingeteilt werden: zum einen die strukturelle Analyse der hergestellten Dünnschichten auf einer Skala unterhalb des Mikrometerbereichs und die Betrachtung der Folgen für die weitere Fertigung und die Funktion der Solarzellen, zum anderen die elektrische Charakterisierung der fertigen Solarzellen um etwaige, fundamentale Ursachen für eine Limitierung der Funktionstüchtigkeit zu bestimmen. Eine hilfreiche Verbindung zwischen diesen beiden Bereichen bildet die Kelvinsonden-Kraft-Mikroskopie (KPFM), die, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, ein überaus geeignetes Mittel zur Analyse von komplexen Heterostrukturen darstellt.

Es wurde bereits gezeigt, dass eine Reihe von Faktorenbeeinträchtigend auf die Fertigung von CuGaSe_2 Dünnschichten wirken kann, falls sie auf einem einstufigen CVD-Prozess beruht. Der optimale einstufige CVD Abscheideprozess stellt einen Kompromiss dar zwischen zum einen der zu bevorzugenden Morphologie, die durch einen leichten Cu-Überschuss in der Schichtzusammensetzung erreicht wird und für die große, säulenförmig angeordnete Körner mit einer verringerten Anzahl an Korngrenzen charakteristisch sind, und zum anderen der elektronischen Qualität des abgeschiedenen Films, welche mit leichtem Ga-Überschuss verbessert werden kann. Ein wichtiger Punkt in Bezug auf die Abhängigkeit der Filmeigenschaften von der Filmzusammensetzung ist das Auftreten von Zweitphasen, die während des Wachstums von Chalkopyritfilmen auftreten. Diese wurden als Kupferselenide und Molybdändiselenid identifiziert.

Das Auftreten der Kupferselenide resultiert aus der geringen Löslichkeit des Cu-Überschusses in der Chalkopyrit-Matrix, worin veröffentlichte Phasendiagramme und experimentelle Ergebnisse übereinstimmen. Für CVD-gewachsene Dünnschichten führt ein Kationenverhältnis von $[\text{Ga}]/[\text{Cu}](\text{g}) < 5$ in der Gasphase zu einer kupferreichen Zusammensetzung der abgeschiedenen, festen Schicht. Aufgrund des fast metallischen Charakters dieses degenerierten Halbleiters muss das Auftreten der Kupferselenid-Zweitphasen in Filmen die zu Solarzellen weiterverarbeitet werden unbedingt vermieden werden, da diese das Auftreten von Fehlströmen verursachen können, die wiederum die Funktionstüchtigkeit der Solarzelle stark schädigen. Es wurde gezeigt, dass im besonderen die Segregation von Kupferseleniden an der Oberfläche der aufgewachsenen Absorberschichten problematisch ist, da dann durch die nachfolgende Abscheidung der Pufferschicht im chemischen Bad ein Cu-S Puffer entsteht, der wiederum einen schädlichen Einfluss auf die Effizienz der fertigen Solarzelle hat.

Während des Wachstums von CuGaSe_2 wird zeitgleich an der Grenzfläche zwischen Absorber und dem molybdänbeschichtetem Glas Molybdädiselenid gebildet. Die Dicke der entstehenden Schicht und deren strukturellen Eigenschaften hängen, wie gezeigt wurde, von einer Reihe von Einflüssen ab, unter anderem dem Natriumgehalt des verwendeten Glassubstrats, der Gaszusammensetzung während des Wachstumsprozesses und der Substratvorbehandlung. Der Molybdädiselenid-Zweitphase wurde die Eigenschaft zugeschrieben den elektronischen Rückkontakt in fertigen Solarzellen in Bezug auf das Sperrverhalten in der Strom-Spannungs-Charakteristik bei niedrigen Temperaturen zu beeinflussen. Die strukturelle Analyse der Molybdädiselenidphase hat außerdem eine charakteristische, schichtartige Morphologie aufgezeigt, die einen neuen Ansatz zur Durchführung der Solarzellenpräparation mit der „lift-off“-Technik ermöglichen. Die Realisierbarkeit dieses Ansatzes wurde anhand der Untersuchung mit oberflächensensiblen Methoden, wie z.B. XPS, an der Rückseite der CuGaSe_2 Schicht überprüft, nachdem die Absorberschicht vom Primärsubstrat losgelöst wurde. Es wurden keine Mo-Spuren gefunden. Erste Ergebnisse für Solarzellen auf flexiblen Substraten wurden vorgestellt.

Erstmals konnten Ergebnisse zur Charakterisierung der Rückseite von CuGaSe_2 Dünnschichten präsentiert werden. Die Analyse der Potentialbarriere an den CGSe Korngrenzen führte zu einer Abschätzung der effektiven Konzentration der Dotieratome zu $2,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und der Grenzflächen-Zustandsdichte an Korngrenzen zu $2,4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Diese Werte stimmen gut mit bereits veröffentlichten Daten überein. Des Weiteren wurden durch Messungen an Oberflächen, die in nichtreaktiver Atmosphäre präpariert wurden, und an Probenquerschnitten, die im Ultrahochvakuum durch Sputtern gereinigt wurden, vergleichbare Werte für die Austrittsarbeit bestimmt.

Die signifikanteste Verbesserung des Wirkungsgrades von Solarzellen, die auf CVD-gewachsenem CuGaSe_2 basieren, wurde bei Verwendung eines modifizierten sequentiellen Abscheideprozesses verzeichnet. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde bereits erfolgreich für das Wachstum von Kupfer haltigen Chalcopyriten mittels Koverdampfung eingesetzt. Dieser Ansatz macht sich die flexible Handhabung des offenen CVD Systems zu Nutze, welche es erlaubt die Zusammensetzung der Gasphase im Reaktor innerhalb eines Prozesses zu verändern. Der angewandte Zwei-Stufen-Prozess besteht aus einer ersten fast stöchiometrischen Wachstumsphase, gefolgt von einer zweiten Ga- und Se-Anreicherungsphase. Als Resultat konnten polykristalline Schichten abgeschieden werden, die sowohl die bevorzugte Morphologie besitzen (gekennzeichnet durch leichten Cu-Überschuss) und ebenso optimale elektronische Eigenschaften haben (charakteristisch für leichten Ga-Überschuss). Verglichen mit einstufig prozessierten Solarzellen konnte auf diese Weise eine relative Verbesserung der Wirkungsgrade um 60% erreicht werden. Der beste erreichte Wirkungsgrad liegt bei 7.2% unter Standard AM1.5 Beleuchtung. Diese Verbesserung im Wirkungsgrad ist das Ergebnis einer verbesserten Kurzschlussstromdichte von bis zu $14,2 \text{ mA/cm}^2$, sowie eines Füllfaktors von über 0,6. Letzteres wird einer im Vergleich zu Solarzellen mit einstufig oder mit Kupfer-Vorläuferschichten prozessierten Absorbern größeren effektiven Diffusionslänge der photogenerierten Minoritätsladungsträger im Absorber (bis zu $1,1 \text{ }\mu\text{m}$) zugeschrieben, die anhand einer vergleichenden Analyse von Quantenausbeute und EBIC-Messungen bestimmt wurde. Die Untersuchung von Strom-Spannungs-Charakteristiken von Solarzellen in Abhängigkeit von Temperatur und Beleuchtungsintensität zusammen mit TEM und XPS/UPS-Analysen des aktiven p-n-Übergangs der Solarzelle stellten die Grenzflächenrekombination als hauptsächliche Ursache heraus, die die Funktionstüchtigkeit von CuGaSe_2 basierten Solarzellen einschränkt. Dünnschicht-Solarzellen, die auf CVD-gewachsenem CuGaSe_2 basieren, sind also nicht durch schlechte Volumeneigenschaften limitiert, welche von der Herstellungsmethode herrühren. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass CVD in der Tat eine zum Wachstum von CuGaSe_2 -Dünnschichten für hoch-effizienten Solarzellen geeignete Methode ist und sogar systemeigene Vorteile bietet; so wird zum Beispiel im Vergleich zur Koevaporation kein Hochvakuum zur Prozessdurchführung benötigt.