

1 Einleitung

Solarzellen auf der Basis hochabsorbierender Verbindungshalbleiter besitzen das Potential, regenerative Energie zu einem Preis zu erzeugen, der auf dem Niveau fossiler Energieträger liegt und mit konventionellen Siliziumsolarzellen heute nicht erreichbar erscheint [1]. Denn als Absorbermaterial von Solarzellen genügen dünne, polykristalline Schichten dieser Stoffe, um den gleichen Anteil des Sonnenlichts zu absorbieren wie mit den etwa einhundert Mal dickeren kristallinen Siliziumscheiben, aus denen herkömmliche Solarzellen bestehen. Neben der Materialersparnis ermöglichen Dünnschichtszellensolarzellen günstigere Fertigungsmethoden, da die Anzahl der Prozessschritte im Vergleich zur Siliziumtechnologie spürbar reduziert werden kann. Die Forschung konzentriert sich gegenwärtig auf den hochabsorbierenden Halbleiter CdTe und die Verbindungen des Materialsystems $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, die als Chalkopyrithalbleiter bezeichnet werden [2].

Die bisher effektivsten Dünnschichtszellensolarzellen wurden auf der Basis des Halbleiters $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ hergestellt und erreichten mit $\eta = 18.2\%$ einen Wirkungsgrad, der dem Wert von Siliziumsolarzellen nahekommt [3]. Die Bandlücke dieses Materials liegt mit $E_g = 1.1\text{ eV}$ [4] auf dem Niveau von Silizium und kann durch das Ersetzen von Indium durch Gallium erhöht werden. Reines CuGaSe_2 gehört mit einer Bandlücke von $E_g = 1.68\text{ eV}$ zu den breitbandigen Chalkopyrithalbleitern und liefert als Absorbermaterial von Dünnschichtszellensolarzellen deutlich höhere Spannungsabgaben als $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [5]; der bislang erreichte Wirkungsgrad liegt mit $\eta = 9.7\%$ jedoch niedriger als der von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Solarzellen [6].

Hohe photovoltaische Spannungsabgaben sind anzustreben, da sie den Bedarf typischer Verbraucher oder Speichermedien mit wenigen serienschalteten Solarzellen erfüllen können und über eine höhere Temperaturstabilität der photovoltaischen Leistungsabgabe verfügen. Zudem sinkt der ohmsche Verlust beim Stromtransport, je höher das Spannungsniveau liegt, auf dem die elektrische Leistung übertragen wird. Diese Arbeit beschäftigt sich daher mit dem breitbandigen Halbleiter CuGaSe_2 , seiner Herstellung und seiner Eigenschaften in Solarzellen.

Die Anforderungen an die Herstellungsmethoden von Dünnschichtszellensolarzellen sind nicht nur physikalischer Natur, sondern wegen des Einsatzzweckes auch ökonomischer: Es werden Methoden gesucht, die sich zur großflächigen Beschichtung von Plattenmaterialien eignen, hohe Abscheideraten bei effektivem Material- und Energieeinsatz ermöglichen und gleichzeitig Halbleiterschichten ausreichender elektronischer Qualität liefern. Die weit verbreiteten physikalischen Herstellungsmethoden wie das thermische Verdampfen liefern zwar effektive Chalkopyrithalbleitersolarzellen [4,5], haben ihre Eignung zur industriellen Produktion aber noch nicht bewiesen.

Halogenunterstützte, chemische Abscheideverfahren bieten sich aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften als alternative Herstellungsmethode an, wurden jedoch bislang vorwiegend in der Einkristallzüchtung eingesetzt. In der Gasphasenabscheidung von CuGaSe_2 -Einkristallen steigert der Einsatz von Halogenen als Transportmittel die Kristallgröße und bringt den Aufbau des Materials der Idealstruktur nahe [7-9]. CuGaSe_2 -Einkristalle, die durch chemischen Gasphasentransport mit Jod hergestellt wurden, erreichen Größen, die halogenfrei nicht erreicht werden konnten, und besitzen Oberflächen, die die Orientierung der Kristallflächen widerspiegeln [7,10-12]. Die Wirkung der Haloge-

ne beruht auf ihrer hohen Reaktivität, die den Wachstumsprozeß nahe am chemischen Gleichgewicht ablaufen läßt. Zudem erlauben die chemisch aktivierten Prozesse niedrige Prozeßtemperaturen.

Im Bereich der halogenunterstützten Herstellung von Dünnschichten sind bislang nur vereinzelte Arbeiten bekannt. Massé stellte unter Einsatz von Jod mit dem Verfahren des kurzreichweitigen Gasphasentransports (CSV: Close-Spaced Vapor Deposition) CuGaSe₂-Dünnschichten her [13]. Dabei erreichte er im Vergleich zu den physikalischen Methoden hohe Abscheideraten und Materialausbeuten, wodurch das Verfahren Kostenvorteile verspricht. Über die Eignung der Schichten für Solarzellen sind jedoch keine Literaturangaben zu finden. Außerdem führte Massé das CSV-Verfahren in einem geschlossenen System durch, was bei der Beschichtung großer Flächen nicht möglich ist und lange Prozeßzeiten verursacht.

Ein offenes System, das unter kontinuierlichem Gasdurchfluß stand, verwendete bislang nur Matsumoto für die halogenunterstützte Präparation von Chalkopyriten. Dieser stellte epitaktische CuGaS₂-Schichten mittels Gasphasenabscheidung her und erzeugte die benötigten Gase durch das Verdampfen von CuCl und GaCl₃ [14]. Dabei konnte gezeigt werden, daß der stöchiometrische Aufbau der ternären Verbindung selbst bei starker Variation der Gasphasenzusammensetzung erreicht werden kann [15]. Die stöchiometrienaher Zusammensetzung der Absorberschicht ist bei der Präparation von Solarzellen günstig, da dadurch auf Nachbehandlungen verzichtet werden kann. Im Fall des CuGaSe₂ wurde überdies gezeigt, daß die elektronischen Eigenschaften stöchiometrisch zusammengesetzter Schichten für Solarzellen geeignet sind [16]. Dennoch berichtete Matsumoto nichts über Dünnschichtsolarzellen auf Basis der präparierten CuGaS₂-Schichten.

Der Frage nach der Eignung halogenunterstützter Präparationsverfahren für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen ist demnach offen; es steht aus, die Vorteile des Halogeneinsatzes – chemisch unterstütztes Kristallwachstum, Gleichgewichtsprozesse und niedrige Prozeßtemperaturen – im Bereich der Dünnschichtpräparation zu realisieren und gleichzeitig eine Schichtqualität zu erreichen, die den Anforderungen einer Solarzelle genügt. Ungeklärt ist zudem, welches die Voraussetzungen der Bildung von CuGaSe₂ sind, wenn die Phasenbildung unter der Beteiligung von Halogenen abläuft. Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Phasenbildung im System Cu-Ga-Se zu verstehen und experimentelle Konzepte für die halogenunterstützte Dünnschichtabscheidung zu erarbeiten und umzusetzen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde der Aufbau eines Systems angestrebt, in dem sich die Wachstumsbedingungen der CuGaSe₂-Dünnschichten exakt kontrollieren und in einem weiten Bereich verändern lassen. Es wurde daher auf ein offenes System hingearbeitet, das unter kontinuierlichen Gasdurchfluß steht und in seiner Zusammensetzung flexibel ist. Bei der Realisierung eines entsprechenden Systems können thermodynamische Simulationen herangezogen werden. Die Grundlage solcher Rechnungen bilden jedoch Materialparameter, die im Fall des CuGaSe₂ in der Literatur nicht mit hinreichender Genauigkeit zu finden sind.

Daher handelt der erste Teil dieser Arbeit (Kapitel 2) von Phasenuntersuchungen im System Cu-Ga-Se, die nicht nur die fehlenden thermodynamischen Größen liefern, sondern auch die Veränderung des Systems beim Auftreten von Halogenen beleuchten. Den Schwerpunkt bildet die Auseinandersetzung mit der Bildung binärer und ternärer Phasen des Systems, sowie deren Auflösung durch Übergang in die Gasphase. Die Phaseneigenschaften und -transformationen werden durch Strukturuntersuchungen und kalorimetrische Messungen charakterisiert. Massenspektroskopische Messungen werden schließlich herangezogen, um die auftretenden Gasspezies zu identifizieren und die Ergebnisse thermodynamischer Rechnungen zu verifizieren.

Mit Hilfe der Phasenuntersuchungen wird in Kapitel 3 das Präparationsverfahren für CuGaSe₂-Dünnschichten theoretisch entwickelt und realisiert. Es wird als halogenunterstützte Gasphasenabscheidung betitelt und mit der Abkürzung HCVD (Halogen-supported Chemical Vapor Deposition) bezeichnet. Die während des HCVD-Prozesses ablaufenden chemischen Reaktionen werden durch Massen- und Strukturanalysen der eingesetzten Materialien identifiziert und mit den theoretischen Erwartungen verglichen. Dazu werden die Methoden der Röntgenbeugung, der energiedispersiven Röntgenanalyse und der Atom-Absorptions-Spektroskopie eingesetzt.

Kapitel 4 liefert einen Überblick über die Eigenschaften der HCVD-präparierten Dünnschichten und diskutiert die Bedingungen der phasenreinen Materialabscheidung. Die Struktur der Dünnschichten wird charakterisiert, und die Ergebnisse mit den theoretischen Erwartungen verglichen, um die Bedingungen der CuGaSe₂-Bildung zu analysieren. Den Schwerpunkt des Kapitels bildet die Auseinandersetzung mit den Eigenschaften von Solarzellen auf der Basis HCVD-präparierter CuGaSe₂-Dünnschichten. Neben der Identifikation der photovoltaischen Eigenschaften werden die Phänomene des Stromtransports analysiert, wozu Strom-Spannungs- und Quantenausbeute-Messungen eingesetzt werden. Abschließend werden die Ergebnisse einer Stabilitätsuntersuchung diskutiert, mit denen das Langzeitverhalten HCVD-präparierter Solarzellen charakterisiert wird.