

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die halogenunterstützte Gasphasenabscheidung von CuGaSe_2 -Dünnschichten und ihr Einsatz als Absorbermaterial von Solarzellen war das Ziel dieser Arbeit. Die Anforderungen an die Abscheidebedingungen verlangte die Entwicklung einer neuartigen Präparationsmethode, die sich in wesentlichen Prozeßparametern von den heute bekannten Ansätzen der Dünnschichtherstellung unterscheidet und Prinzipien aufgreift, die bisher vorwiegend in der Einkristallzüchtung ausgenutzt wurden. Das Verfahren wurde als halogenunterstützte Gasphasenabscheidung (HCVD) bezeichnet und erlaubt erstmals die Abscheidung von CuGaSe_2 -Dünnschichten unter dem Einfluß kontinuierlicher, halogenhaltiger Gasflüsse.

Die Neuartigkeit des Verfahrens erforderte die Auseinandersetzung mit den grundlegenden Phänomenen der Phasenbildung im System Cu-Ga-Se, die im ersten Kapitel dieser Arbeit beschrieben wurden. Diese Studien ermöglichten die theoretische Ableitung der Abscheidemethode, das Verständnis der experimentell beobachteten Phänomene und das Finden von Versuchsbedingungen für die Abscheidung von CuGaSe_2 . Die Verarbeitung der CuGaSe_2 -Dünnschichten zu effektiven Solarzellen verlangte eine hinreichende elektrische und strukturelle Qualität des abgeschiedenen Materials. Im abschließenden Kapitel wurde daher das Verhalten von Solarzellen charakterisiert, so daß eine erste Bewertung des neuen HCVD-Verfahrens vorgenommen werden kann. Zunächst werden aber die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit zusammengefaßt.

Die Phasenuntersuchungen im System Cu-Ga-Se konzentrierten sich auf die Bildung von Cu_2Se und Ga_2Se_3 aus den Elementen, die Reaktion dieser Verbindungen zu CuGaSe_2 und die Auflösung der CuGaSe_2 -Phase durch Verdampfung oder chemische Reaktion.

Strukturuntersuchungen an den Systemen Cu-Se und Ga-Se schufen die Voraussetzung, die Selenide Cu_2Se und Ga_2Se_3 aus den Elementen zu bilden. Die Verbindungsbildung wurde bei erhöhter Temperatur unter evakuierten Bedingungen erreicht; das resultierende polykristalline Synthesematerial enthielt im Rahmen der Nachweisgrenzen der Röntgenbeugung keine Sekundärphasen. Die Eigenschaften erwiesen sich als gut reproduzierbar und die Methode konnte verwendet werden, um große Mengen dieser Stoffe in hoher Reinheit für das HCVD-Verfahren zu gewinnen.

Zwischen Cu_2Se und Ga_2Se_3 wurde erstmals eine direkte, exotherme Festphasenreaktion nachgewiesen, die bei mittleren Temperaturen zur Bildung von CuGaSe_2 führte. Die kalorimetrische Untersuchung dieser Reaktion erlaubte die Bestimmung thermodynamischer Materialgrößen von CuGaSe_2 , wodurch ein experimenteller Wert für die Standardbildungsenthalpie der ternären Verbindung gewonnen werden konnte, der bislang nur aus uneinheitlichen, theoretischen Abschätzungen bekannt war. Die thermodynamischen Größen von CuGaSe_2 flossen in die Datenbank ein, auf der die thermodynamischen Berechnungen dieser Arbeit beruhten, wodurch die Voraussetzung für das theoretische Verständnis der HCVD-Phänomene geschaffen wurde.

Die Gasspezies des Systems Cu-Ga-Se-I wurden theoretisch und experimentell identifiziert: Thermodynamisch konnte gezeigt werden, daß die Reaktion von CuGaSe_2 , Cu_2Se und Ga_2Se_3 mit Jod die Verflüchtigung des Materials in einem Temperaturbereich ermöglicht, in dem die Verdampfung zu verschwindenden Dampfdrücken führen würde. Mit der Methode der Massenspektroskopie gelang für die $\text{CuGaSe}_2\text{-I}_2$ -Reaktion der Nachweis der gasförmigen Reaktionsprodukte CuI , GaI_3 und Se_2 und wurde ein Mengenverhältnis festgestellt, das mit dem thermodynamisch berechneten gut übereinstimmte. Daraus konnte abgeleitet werden, daß in der thermodynamischen Rechnung alle relevanten Verbindungen des Systems Cu-Ga-Se-I berücksichtigt worden waren und Gleichgewichtsphänomene vorhergesagt werden konnten.

Zur Entwicklung der HCVD-Methode wurde zunächst ermittelt, welche Anforderungen chemische Transportreaktionen erfüllen müssen, wenn sie zum Generieren der benötigten Gasspezies und zur chemischen Gasphasenabscheidung genutzt werden sollen; die Bedingungen waren die kongruente Verflüchtigung des Quellenmaterials, eine hohe Reaktivität der Transportgase und eine starke Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts der Gas-Fest-Reaktion. Des Weiteren konnten Rahmenbedingungen bezüglich der Temperatur- und Druckverhältnisse festgelegt werden, die durch den Einsatzzweck des Verfahrens, der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen, gegeben waren.

Unter diesen Maßgaben ermöglichten thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen die Auswahl geeigneter Einsatzstoffe für das HCVD-Verfahren, wobei die Materialien des Systems Cu-Ga-Se, die Halogene Jod und Chlor und die Gase Wasserstoff und Argon berücksichtigt wurden. Als günstigste Feststoffe erwiesen sich Cu_2Se und Ga_2Se_3 , da ihre Komponenten durch die Reaktion mit den Halogenen vollständig in die Gasphase überführt werden und sie daher als Quellenmaterial für die Gewinnung der benötigten Halogenide dienen können. Der Vergleich ihrer Wechselwirkung mit verschiedenen halogenhaltigen Gaskombinationen ergab, daß nur die Reaktion mit den Halogenwasserstoffen eine ausreichende Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts besitzt. Als Trägergas für die Halogene wurde daher Wasserstoff ausgewählt. Als chemisches Transportgas wurde HCl wegen der guten Verfügbarkeit als geeignetes Gas eingeschätzt, besaß jedoch gegenüber Cu_2Se nicht die notwendige Reaktionsfähigkeit. Das erforderte den Einsatz von Jod als Transportgas für Cu_2Se -Quellenmaterial.

Nach diesen Vorgaben konnte die Präparationsmethode abgeleitet werden. Die HCVD-Anlage stellte im Unterschied zum thermodynamischen Gleichgewichtssystem ein offenes System dar, das von den verschiedenen Gasströmen kontinuierlich durchströmt wurde. Jodgas konnte durch die Verdampfung von kristallinem Jod in einer eigens entwickelten Jodquelle gewonnen werden; HCl stand abgefüllt in Druckflaschen zur Verfügung. Der aus Quarz aufgebaute Reaktor bestand aus zwei parallelen Quellenkammern mit Öffnungen, die in die Substratkammer mündeten. Die eine Quellenkammer stand unter einem Gasfluß aus I_2 und H_2 und enthielt polykristallines Cu_2Se -Pulver, die zweite durchströmte ein Gemisch aus HCl und H_2 und nahm das entsprechende Ga_2Se_3 -Quellenmaterial auf. Ein mehrzoniger Widerstandsofen ermöglichte das Einrichten eines Temperaturgefälles zwischen Quellen- und Substratbereich, und ein Druckregler erlaubte das Arbeiten im Niederdruckbereich.

Der HCVD-Prozeß konnte mit einem mehrstufigen Reaktionsablauf nachvollzogen werden, der sich im Fall der Cu_2Se -Linie zusammensetzte aus Jodverdampfung, HI -Bildung, Quellenverflüchtigung und Materialabscheidung; bezüglich der Ga_2Se_3 -Linie entfielen die beiden ersten Stufen. Da jede der Stufen eine chemische Gleichgewichtsreaktion zugrunde lag, konnte die Thermodynamik zur Interpretation der experimentellen Beobachtungen herangezogen werden, mußte jedoch stets geprüft werden, ob

die Dynamik des HCVD-Systems nicht das Erreichen des Gleichgewichtszustands verhinderte. Eine solche Abweichung wurde nachgewiesen für die HI-Bildung, die im heißen Eingangsbereich des Quellenrohrs ausgelöst wurde. Wegen der dort vorliegenden Temperaturen war die nahezu vollständige Umwandlung des verdampften Jods in HI erwartet worden. Experimentell wurde aber gezeigt, daß die HI-Bildung nur bei Überschreiten einer bestimmten Temperaturschwelle den Gleichgewichtszustand erreichte und der Quellenabtrag bei niedrigeren Temperaturen I_2 -unterstützt und daher höher als unter HI war. Dieses Phänomen konnte auf die temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeit der HI-Bildung zurückgeführt werden.

Die Prozeßstufe Quellenverflüchtigung wurde durch Analyse des Massenabtrags der Quellenmaterialien charakterisiert. Die Reaktionsbedingungen konnten so eingerichtet werden, daß der Massenabtrag zeitlich konstant und über die Größe der halogenhaltigen Gasströme einstellbar war. Zudem wurden die experimentellen Bedingungen einer über lange Zeiträume konstanten Abtragsrate identifiziert und erfüllt. Die physikalische Ursache dieser Ergebnisse war die kongruente Quellenverflüchtigung, die theoretisch erwartet worden war und durch Strukturuntersuchungen experimentell nachgewiesen wurde.

Die gut kontrollierten Quellenreaktionen erlaubten die Erzeugung einer einstellbaren und in ihrer Zusammensetzung vorhersagbaren Gasphase im Substratbereich. Damit wurden erstmals die Voraussetzungen systematischer Untersuchungen der halogenunterstützten Phasenbildung im System Cu-Ga-Se geschaffen. Die Variation der Gasflüsse ermöglichte das Angebot an Kupferjodid, Galliumchlorid und Selenwasserstoff im Substratbereich zu steuern und die Phase der unter unterschiedlichen Bedingungen ausgefallten Feststoffe zu charakterisieren. Die gleiche Untersuchung konnte theoretisch vorgenommen werden, indem angenommen wurde, daß alle Reaktionen des HCVD-Prozesses ihren Gleichgewichtszustand erreichten.

Übereinstimmend ergaben Experiment und Theorie, daß unter den eingesetzten Prozeßbedingungen $CuGaSe_2$ in einem weiten Bereich der Gasphasenzusammensetzung die einzige ausfallende Phase ist, wenn die Galliumchloridmenge die Kupferjodidmenge übersteigt. Wurde nicht mindestens viermal so viel Galliumchlorid wie Kupferjodid angeboten, konnte die Abscheidung von Cu_2Se nachgewiesen werden. Da dieses Ergebnis in guter Entsprechung auch für das Gleichgewichtssystem berechnet worden war, konnte es als ein Gleichgewichtsphänomen identifiziert werden. Die weitere Steigerung des Galliumchloridangebots änderte die Phase der im Substratbereich abgeschiedenen Dünnschichten nicht und lieferte phasenreines $CuGaSe_2$.

Aus der Güte der theoretischen Simulation konnte gefolgert werden, daß der Abscheideprozeß trotz des kontinuierlichen Gasaustauschs sehr nahe am thermodynamischen Gleichgewicht geführt wurde und die Bildung der Dünnschichten ein Gleichgewichtsprozeß war. Mikroskopisch wirkte sich das in der Kristallinität der Dünnschichten aus, die die Symmetrie des Chalkopyritgitters widerspiegeln. Es konnte zudem nachgewiesen werden, daß sich das Überangebot an Galliumchlorid nur sehr schwach in der Zusammensetzung des $CuGaSe_2$ niederschlug und die ternäre Verbindung stöchiometrisch oder schwach kupferarm aufgebaut war.

Das Verständnis der HCVD-Wachstumsbedingungen ermöglichte die Herstellung von $CuGaSe_2$ -Dünnschichten, deren Struktur und Morphologie sich für den beabsichtigten Einsatz als Absorberschicht einer Solarzelle eigneten. Dadurch konnten erste Solarzellen mit dem Aufbau Glas/Mo/ $CuGaSe_2$ /CdS/ZnO/Ni/Al präpariert und charakterisiert werden. Die bisher beste Dünnschichtsolarzelle mit HCVD-präpariertem Absorber erzielte einen photovoltaischen Wirkungsgrad von

4.3 %, was im Vergleich zu Literaturwerten auf mittlerem Niveau liegt. Als limitierender Faktor wurde eine starke Spannungsabhängigkeit des Photostroms ausgemacht, der einen niedrigen Füllfaktor verursachte. Zudem war das Diodenverhalten stark beleuchtungsabhängig und führte ein unter Lichteinfluß niedriger Parallelwiderstand der Solarzellen zu Photostromverlusten.

Eine Verbesserung der elektrischen Charakteristik erscheint jedoch erreichbar, da eine systematische Optimierung der Absorberschicht und der $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}$ -Grenzfläche im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen wurde. Ein Ansatzpunkt für die Verbesserung des Wirkungsgrads konnte identifiziert werden. So wurde nachgewiesen, daß durch die Veränderung der CdS-Schichtdicke das Sperrverhalten der Diode und die offene Klemmenspannung verbessert werden können.

Die prinzipielle Eignung der HCVD-präparierten Absorberschichten für effektive Solarzellen kann aus der Photospannung der präparierten Solarzellen geschlossen werden, die mit Werten bis zu 853 mV vergleichbar war mit den Ergebnissen der weltbesten CuGaSe_2 -Dünnschichtsolarzellen. Letztere besaßen Absorberschichten, die durch die Methode der Koverdampfung hergestellt wurden, die seit fünfzehn Jahren für die Herstellung von CuGaSe_2 -Dünnschichten eingesetzt wird.

Gegenüber dem Koverdampfen können aus den Ergebnissen dieser Arbeit Vorteile des HCVD-Verfahrens abgeleitet werden. So wurde gezeigt, daß die notwendigen Quellentemperaturen auf mittlere Werte gesenkt werden können. Zudem beeinflussen beim HCVD-Verfahren Veränderungen des Gasangebots durch Schwankung von Temperatur, Druck oder Gasflüssen die Zusammensetzung der Abscheidungen nur schwach. Dadurch besitzt das HCVD-Verfahren eine hohe Prozeßstabilität und besitzt das Potential, bei der Herstellung von Solarzellen gute Ausbeuten zu liefern.

Der Nachteil des HCVD-Verfahrens ist der hohe Bedarf an Quellenmaterial und Halogenen, der für die Herstellung einer Dünnschicht gedeckt werden muß. Eine höhere Effizienz des Materialeinsatzes ließe sich durch sequentielle Prozeßführung erreichen, wenn eine Cu_2Se -Vorläuferschicht unter der Gegenwart eines Galliumhalogenids und Selen zu CuGaSe_2 umgewandelt wird. Thermodynamisch kann gezeigt werden, daß ein solcher Reaktionsablauf möglich ist und die benötigte Galliummenge senkt. Der Halogeneinsatz läßt sich reduzieren, wenn vom Strömungs- zum Diffusionstransport der Halogene übergegangen werden kann und die Fluktuation der Halogene zwischen Quelle und Substrat ein Mehrfacheinsatz des Transportmittels ermöglicht. Das Verfahren des kurzreichweitigen Gasphasentransports (CSV T) basiert auf diesem Prinzip und senkt zudem den Bedarf an Quellenmaterial. Wird das CSV T-Verfahren für den halogenunterstützten, sequentiellen Transport von Cu_2Se und Ga_2Se_3 angewandt, erscheint es möglich, daß nicht nur die Vorteile des HCVD-Verfahrens bei der Dünnschichtpräparation ausgenutzt werden können, sondern auch eine hohe Effizienz des Materialeinsatzes erreicht wird.