

Kapitel 1

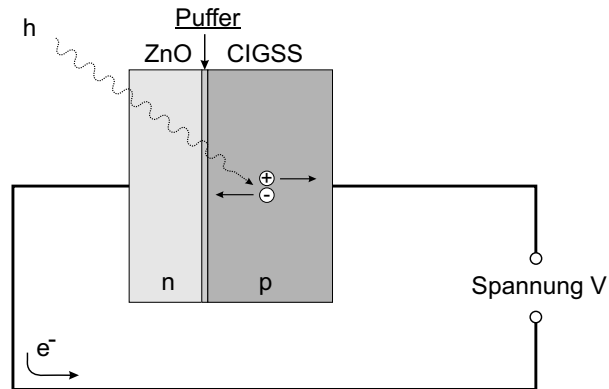
Einleitung

Solarzellen ermöglichen die Direktumwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie („Photovoltaik“). Auf diesem Wege kann das Sonnenlicht für die technischen Energiekreisläufe auf der Erde nutzbar gemacht werden. Wegen der allmählichen Erschöpfung fossiler Brennstoffreserven gewinnt die Nutzung alternativer Energiequellen zunehmend an Bedeutung. Mit dem ständig wachsenden Interesse an Solarzellen geht ein verstärkter Forschungsaufwand auf dem Gebiet der Photovoltaik einher.

Die derzeit marktbeherrschenden Solarmodule auf der Basis kristalliner Silizium-Zellen bieten Wirkungsgrade von 10–15 % in Verbindung mit einer gesicherten Langzeitstabilität. Wegen den hohen Anforderungen an Materialreinheit und Kristallqualität ist die Herstellung der Silizium-Zellen jedoch mit hohen Kosten verbunden. Um die Solarenergie einer breiten Anwendung zugänglich zu machen, müssen die bei der Zellenherstellung entstehenden Kosten weiter gesenkt werden. Auf Glassubstrate abgeschiedene polykristalline Dünnschichtsolarzellen bieten eine vielversprechende Alternative zu den kristallinen Silizium-Zellen. Wesentlicher Vorteil des Dünnschicht-Konzeptes ist neben dem geringen Materialaufwand die Möglichkeit einer großflächigen Abscheidung. Die höchsten Wirkungsgrade werden bislang mit Chalkopyriten der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ (CIGSS) als Absorber erreicht, deren Bandlücke über den Ga-Gehalt ideal an das Sonnenspektrum angepasst werden kann. Als direkter Halbleiter zeichnet sich $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ durch eine hohe optische Absorption aus, so dass im Vergleich zu Silizium mit indirekter Bandlücke 100 mal dünnere Schichten ausreichen, um den nutzbaren Teil des Sonnenlichtes zu absorbieren.

Die besten Solarzellen auf der Basis von polykristallinen $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorbern liefern im Labormaßstab auf Flächen von wenigen cm^2 bereits Wirkungsgrade von 18,8 % [Con99]. Für die Herstellung von Modulen werden Glasplatten mit Abmessungen in der Größenordnung von m^2 beschichtet. Die ersten kommerziell erhältlichen CIGSS-Solarmodule der Firma Siemens Solar liefern auf einer Fläche von $30 \times 120 \text{ cm}^2$ Wirkungsgrade von über 11 % [Gay97]. Aufbau und Funktionsprinzip einer Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle sind schematisch in Abbildung 1 wiedergegeben. Die Solarzelle besteht aus einem p-leitenden Absorber der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ und einer hoch n-dotierten transparenten ZnO-Frontelektrode. Infolge des Konzentrationsgefälles der Ladungsträger zwischen p- und n-leitendem Gebiet bilden sich Raumladungen, die ein elektrisches Feld hervorrufen.

Abbildung 1.1: Schematisches Funktionsprinzip einer Dünnschichtsolarzelle auf der Basis von Cu(In,Ga)(Se,S)_2 (CIGSS). Die tatsächlichen Abmessungen betragen ca. $0,5 \mu\text{m}$ für die Dicke der ZnO-Frontelektrode und ca. $1,5 \mu\text{m}$ für die Dicke des CIGSS-Absorbers – der zwischen beiden Schichten aufgebrauchte Puffer misst $10\text{--}60 \text{ nm}$



Einstrahlende Lichtquanten durchdringen die lichtdurchlässige ZnO-Schicht und werden im CIGSS-Absorber absorbiert. Die dabei abgegebene Energie erzeugt Elektron-Loch-Paare, indem die Elektronen thermisch in das Leitungsband des Absorbers angehoben werden. Durch das eingebaute elektrische Feld werden die freigesetzten Elektronen in Richtung Frontelektrode und die Löcher in entgegengesetzter Richtung beschleunigt. Diese Änderung der Ladungsverteilung erzeugt eine Spannung („Photospannung“) zwischen den elektrischen Kontakten an Vorder- und Rückseite der Solarzelle.

Die höchsten Wirkungsgrade werden mit einer wenigen Nanometern dicken Pufferschicht zwischen dem CIGSS-Absorber und der ZnO-Frontelektrode erreicht. Bislang wird hierfür eine nasschemisch abgeschiedene CdS-Schicht verwendet. Im Hinblick auf eine großtechnische Produktion mit hohem Durchsatz ist ein nasschemischer Herstellungsschritt jedoch nicht gewünscht. Auch soll das Schwermetall Kadmium mit einem weniger umweltbedenklichen Material ersetzt werden. Es werden daher zur Zeit große Anstrengungen unternommen, trockene Herstellungsmethoden für alternative Puffermaterialien zu entwickeln. Erschwert werden die Forschungsarbeiten durch den Umstand, dass die Wirkung der Pufferschicht zur Zeit noch sehr kontrovers diskutiert wird. Zum einen wird die Pufferschicht für eine Reduktion von Grenzflächendefekten aufgrund einer verbesserten Gitteranpassung und des Schutzes der Absorberoberfläche während der nachfolgenden ZnO-Sputterbeschichtung verantwortlich gemacht. In den letzten Jahren wird der positive Effekt der Pufferschicht auch mit Interdiffusionsprozessen zwischen Puffer und Absorber in Verbindung gebracht, die zur Bildung eines vergrabenen pn-Homoübergangs führen können [Nak99, Ram98a].

Als umweltfreundliche Alternative zu CdS brachten bisher Zn-haltige Verbindungen die besten Ergebnisse [Ols97, Eng98, Oht98, Eis00, Cha00], was auf die ähnlichen chemischen Eigenschaften von Kadmium und Zink zurückgeführt wird. Die Verbindung ZnSe bietet im Vergleich zu CdS den Vorteil einer geringeren Gitterfehlpassung zu Ga-haltigen CIGSS-Absorbern und läßt wegen der größeren Bandlücke von $2,67 \text{ eV}$ eine erhöhte Transparenz im kurzwelligen Bereich des Sonnenspektrums erwarten. Zudem verspricht die gemessene Bandanpassung von ZnSe zu Cu(In,Ga)Se_2 -Absorbern mit großer Bandlücke eine verbesserte Photospannung [Bau99].

Der Ansatz dieser Arbeit war die Entwicklung einer trockenen Herstellungsmethode von ZnSe-Pufferschichten, mit der sowohl der CIGSS-Absorber als auch die darauf-

folgende Pufferschicht in einem offenen Durchlaufsystem aufgebracht werden können. Ein derartiges *inline*-Verfahren ermöglicht einen hohen Durchsatz an beschichteten Substraten und verhindert schädigende Einflüsse von Luft auf Grenzflächen zwischen den Materialien. Darüber hinaus eröffnet ein solches Verfahren die Möglichkeit der Hochskalierbarkeit, das heißt die Erweiterung des Labormaßstabs mit Flächen von cm^2 auf großflächige Produktionsbedingungen im m^2 -Maßstab. Großes Potential bietet die chemische Gasphasendeposition (CVD) von ZnSe. Gegenüber traditionellen Verdampfungsmethoden bringen chemische Verfahren infolge hoher Wachstumsraten bei niedrigen Prozesstemperaturen sowohl einen Energie- als auch einen Zeitvorteil.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals ein jodunterstützter CVD-Prozess für die Abscheidung von ZnSe bei Wachstumstemperaturen unter $400\text{ }^\circ\text{C}$ entwickelt. Mit dem Einsatz von Jod sollen hohe Abtragsraten bei niedrigen Temperaturen realisiert werden. Die Beschränkung der Substrattemperatur wird durch die Belastbarkeit der CIGSS-Absorber festgelegt, deren elektronische Eigenschaften bei Prozesstemperaturen oberhalb von $400\text{ }^\circ\text{C}$ leiden. Ziel war es zunächst, den Transportmechanismus von ZnSe in einem jodunterstützten Niedrigtemperatur CVD-Prozess zu analysieren. Die grundlegenden Erkenntnisse des jodunterstützten CVD-ZnSe-Transports bilden die Basis für die Herstellung von ZnSe-Puffern auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorbern. Neben einer wesentlichen Steigerung des Wirkungsgrades war das Ziel, die Wirkungsweise des Puffers besser zu verstehen. Aus diesem Grund wurden umfangreiche morphologische und elektrische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden mit solchen von CdS gepufferten Zellen verglichen, was Aufschluss über die entscheidenden Unterschiede zwischen trockenen und nasschemischen Pufferdepositionen bringen soll.

Die Arbeit gliedert sich daher wie folgt in zwei Teile:

- Teil I: Entwicklung der jodunterstützten CVD-Methode (Kapitel 2–5)
- Teil II: Herstellung und Charakterisierung von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen mit ZnSe-Puffern (Kapitel 6–9)

Der *erste Teil* der Arbeit beginnt mit einem Überblick über Eigenschaften und Präparationsmethoden von ZnSe (Kapitel 2). Die in Kooperation mit der Firma AIXTRON [Aix] entwickelte CVD-Anlage für die Verwendung von Halogenen als Transportmittel wird im 3. Kapitel vorgestellt. Thema von Kapitel 4 sind die Verflüchtigungsreaktionen auf der Quellenseite der Anlage. Hier werden die experimentellen Abtragsdaten mit thermodynamischen Rechnungen verglichen und die Transportmechanismen in Abhängigkeit der Prozessparameter analysiert. Die Bestimmung der effektiven Reaktionsraten des ZnSe-I₂-Systems erlaubt weiterführende Simulationen neuartiger Reaktorgeometrien für zukünftige Anwendungen.

Im 5. Kapitel wird das Wachstum polykristalliner ZnSe-Schichten auf der Substratseite der CVD-Anlage behandelt. Aufbauend auf den Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels werden hier Wachstumsraten für Substrattemperaturen unter $400\text{ }^\circ\text{C}$ diskutiert. Im Hinblick auf die Abscheidung auf Chalkopyriten wird im besonderen auf den Einfluss des Substrats eingegangen. Die Ergebnisse der strukturellen und optischen Untersuchungen der resultierenden ZnSe-Schichten werden im Anschluss vorgestellt. Der Effekt des Transportmittels Jod auf die Zusammensetzung der Schichten, deren Kristallstruktur und Transmissionseigenschaften wird dabei eingehend untersucht.

Der *zweite Teil* der Arbeit, der sich mit ZnSe-Puffern in Solarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)(Se,S)_2 auseinandersetzt, beginnt mit dem einleitenden Kapitel 6 über die verwendeten Methoden der elektrischen Charakterisierung. Eingesetzt wurden Strom-Spannungs-, Admittanz- und Quantenausbeute-Messungen. Im besonderen werden hier die analytischen Grundlagen zur Interpretation von spannungsabhängigen Quantenausbeuten dargestellt, die in der Literatur bislang nicht geschlossen erklärt wurden.

Die Kapitel 7 und 8 behandeln die Herstellung von CVD-ZnSe-Puffern und deren morphologische Charakterisierung. Wegen der geringen Dicke der Puffer wurden zu diesem Zweck hochauflösende Methoden der Elektronenmikroskopie eingesetzt.

Den Schwerpunkt des zweiten Teils der Arbeit bildet das 9. Kapitel, in dem die Ergebnisse der elektrischen Untersuchungen der Solarzellen zusammengefasst sind. Dabei werden die Eigenschaften der Zellen mit CVD-ZnSe-Puffer denen von CdS-Referenzzellen gegenübergestellt. Ziel war es, die Auswirkungen verschiedener Pufferdepositionen aufzuzeigen. Die Interpretation der Messungen wird mit numerischen Simulationen des Ladungstransports in einem ZnO/Puffer/CIGSS-Heteroübergang unterstützt. Abschließend wird ein detailliertes Modell zum Stromtransport in CVD-ZnSe gepufferten Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen entwickelt.