

CuGaSe₂ Absorberschichten aus mehrstufigen Prozessen

Materialcharakterisierung und Solarzellenherstellung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

an der Universität Konstanz
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Markus Klenk

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2001

Referent: Prof. Dr. E. Bucher
Referent: Prof. Dr. V. Alberts

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. Überblick über die Materialeigenschaften von CuGaSe₂ und dessen Einsatz in der Photovoltaik.....	4
1.1 Kristallstruktur	4
1.2 Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung	6
1.3 Gitterdefekte bei CuGaSe ₂	7
1.4 Optische Eigenschaften von CuGaSe ₂	9
1.5 Elektrische Eigenschaften von CuGaSe ₂	10
1.6 Typischer Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle mit Chalkopyritabsorber.....	11
1.7 CuGaSe ₂ als Absorbermaterial für Solarzellen	13
1.8 Limitierende Faktoren bei Solarzellen mit CuGaSe ₂ Absorber	14
2. Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse auf Chalkopyrit-Absorberschichten und Solarzellen.....	16
2.1 Einführung.....	16
2.2 Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse	17
2.3 Theoretische Betrachtungen zur Analyse dünner Schichten mit der XRF	19
2.4 Beispiele der qualitativen XRF-Analyse dünner Schichten	22
2.5 Kalibrierung zur Durchführung quantitativer Messungen.....	25
2.6 Reproduzierbarkeit und Genauigkeit.....	27
2.7 Analyse der Elementverteilung über die Schichttiefe	32
2.8 Vergleich zwischen XRF und EPMA	39
2.9 Zusammenfassung von Kapitel 2	42
3. CuGaSe₂ Absorberschichten aus RTP-prozessierten Elementschichtstapeln.....	44
3.1 RTP Prozessierung von Elementschichtstapeln	44
3.1.1 Einführung.....	44
3.1.2 "Rapid Thermal Processing".....	45
3.1.3 Aufbau der Precursoren	47
3.1.4 Eigenschaften der Precursorschichten	48
3.1.5 Chalkopyritbildung während des RTP-Schrittes	50
3.2 Generelle Eigenschaften von CuGaSe ₂ Absorberschichten aus RTP-prozessierten Elementschichtstapeln	54
3.2.1 Gitterkonstanten und Fremdphasen.....	54
3.2.2 Einfluß der Zusammensetzung auf die strukturellen Eigenschaften	57
3.2.3 Analyse des $L\alpha_1$ -Spektrums der ungeätzten Proben.....	60
3.2.4 Diskussion der Ergebnisse aus Abschnitt 3.2	62

3.3 Photolumineszenzmessungen von durch den SEL-RTP Prozeß erhaltenen CuGaSe ₂ Schichten mit variiertem Kupfer zu Gallium Verhältnis	65
3.3.1 Beschreibung der Meßmethode	65
3.3.2 Emissionen unterhalb von 1,5 eV	67
3.3.3 Emissionen aus flachen Störstellen	68
3.3.4 Spektren nach erneuter Selenisierung	71
3.4 Materialverluste und Phasenbildung während der CuGaSe ₂ -Herstellung aus Elementschichtstapeln	75
3.4.1 Materialverluste während der Chalkopyritbildung aus Elementschichtstapeln	76
3.4.2 Experimentelles zur Untersuchung von Materialverlust und Phasenbildung	76
3.4.3 Selenverlust während der Temperschnitte	78
3.4.4 Galliumverlust während der Temperschnitte	82
3.4.5 Entstehung und Umwandlung kristallographischer Phasen während der Chalkopyritbildung aus Elementschichtstapeln	84
3.4.6 Einfluß des Precursoraufbaus	98
3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse über die Herstellung von CuGaSe ₂ - Absorberschichten aus Elementschichtstapeln	102
4. Flashverdampfte CuGaSe₂ Absorberschichten	105
4.1 Das Flashverdampfen	105
4.2 Ausgangsmaterial und Herstellungsbedingungen	106
4.3 Verschiebung des Kupfer zu Gallium Verhältnisses durch den Aufdampfvorgang	106
4.4 Selenverlust während des Aufdampfvorgangs	107
4.5 Eigenschaften der flashverdampften Schichten	108
4.6 Eigenschaften der Schichten nach thermischer Behandlung	109
4.7 Photoelektrische Eigenschaften der Solarzellen	112
4.8 Zusammenfassende Betrachtung des Abschnitts über Absorberherstellung durch Flashverdampfen	115
5. CuGaSe₂ Absorberfilme durch langsames thermisches Verdampfen der Verbindung	117
5.1 Absorberherstellung durch Verwendung binärer Selenide	117
5.2 Herstellung von GaSe und Ga ₂ Se ₃ Schichten	118
5.3 CuGaSe ₂ Absorberschichten aus Precursoren mit Ga ₂ Se ₃ /Cu _{2-x} Se Aufbau	122
5.4 Zusammenfassende Betrachtung über die Herstellung von Chalkopyrit- Absorbern durch langsames thermisches Verdampfen der Verbindung	130
Zusammenfassung	132
Literaturverzeichnis	136

Einleitung

Zahlreiche Studien belegen, daß die Photovoltaik prinzipiell dazu in der Lage wäre die Energieproblematik zu entschärfen, bzw. den CO₂-Ausstoß merklich zu reduzieren. Dennoch blieb der Photovoltaik, bisher zumindest, der ganz große Durchbruch versagt, wenn auch auf stetig wachsende Produktionsstatistiken verwiesen werden kann.

Ein Hauptproblem ist das, im Vergleich zu anderen Methoden der Stromerzeugung, ungünstige Preis- Leistungsverhältnis. Um bei dem wohl auf absehbare Zeit relativ niedrig bleibenden Preisniveau für Strom außer für netzunabhängige Lösungen interessant zu werden, müssen die Herstellungskosten photovoltaischer Systeme gesenkt werden.

Praktisch alle heute auf dem Markt für Privatkunden erhältlichen Solarzellen sind aus Silizium hergestellt. Die Vormachtstellung dieses Materials erklärt sich hauptsächlich durch den Technologievorsprung den man aus jahrzehntelangen Erfahrungen mit der Prozessierung von Silizium in elektronischen Bauelementen gewonnen hat. Dennoch weist kristallines Silizium als Absorbermaterial in Solarzellen auch einige prinzipielle Nachteile auf. Kristallines Silizium hat einen vergleichsweise geringen Absorptionskoeffizienten für Sonnenlicht (indirekte Bandlücke), weshalb zur ausreichenden Bildung von Elektron-Loch Paaren eine verhältnismäßig große Absorberdicke (ca. 200 µm) gegeben sein muß. Daraus resultieren gleich mehrere Schwierigkeiten. Zunächst müssen die Ladungsträger relativ große Wege ohne Rekombination zurücklegen können, was hohe Ansprüche an Qualität und Reinheit des Materials stellt. Aufwendige Reinigungs- und Herstellungsmethoden sind notwendig um eine entsprechende Qualität zu erreichen. Die benötigte Absorberdicke resultiert zudem in einem hohen Materialverbrauch, insbesondere da die benutzten Wafer üblicherweise aus größeren Materialblöcken durch Sägen gewonnen werden, wobei zusätzlich Material verloren geht. Die Kombination von hohem Verbrauch an teurem Material und aufwendigen Herstellungsschritten wirkt sich natürlich auf die Kosten fertiger Solarmodule aus.

Neben Solarzellen mit Silizium als Absorbermaterial sind seit langem auch solche auf der Basis von Verbindungshalbleitern bekannt. Dieser Bereich muß in zwei recht unterschiedliche Segmente unterteilt werden. Das eine Segment umfaßt jene Solarzellen welche die höchsten je gemessenen Wirkungsgrade erreichen. Üblicherweise sind dies mit sehr aufwendigen Herstellungsverfahren, zum Beispiel auf der Basis von GaAs/InGaAs [Mats98], hergestellte Multischichten. Die Verwendung dieser photovoltaischen Bauteile bleibt jedoch auch auf lange Sicht durch die hohen Fertigungskosten bestenfalls auf sehr spezielle Anwendungsgebiete beschränkt.

Das zweite Segment umfaßt den Bereich der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis polykristalliner Verbindungshalbleiter. Als herausragende Vertreter dieses Segments sind die Absorbermaterialien CdTe und $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ zu nennen. In den letzten Jahren bis Jahrzehnten ist die Erforschung dieser Materialien und die Entwicklung der entsprechenden Prozessierungen soweit fortgeschritten, daß erste Module kommerziell erhältlich sind und mehrere Produktionslinien im Aufbau begriffen sind [Powa01, Karg01, Bonn00]. Die Anwendung der Dünnschichttechnologie verspricht dabei eine Senkung der Produktionskosten und erlaubt zudem die „*in-line*“ Herstellung von Modulen.

Insbesondere die Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ und verwandter Chalkopyrite sind Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Untersuchungen. Mit dem Absorbermaterial $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ konnten im Labormaßstab bereits Wirkungsgrade von 18,8 % erreicht werden [Cont99]. Die Attraktivität dieser Materialklasse erklärt sich dabei aus mehreren Faktoren. Durch den hohen Absorptionskoeffizienten für Licht sind bereits sehr dünne Schichten von ca. 2 μm zur Absorption der einfallenden Photonen des Sonnenspektrums ausreichend. Neben geringem Materialaufwand und der Möglichkeit der Anwendung von kostengünstigen Dünnschichttechnologien bringt die kleine Schichtdicke kurze Wege für die generierten Ladungsträger mit sich. Zudem erwiesen sich die Korngrenzen als relativ unkritisch im Hinblick auf die photovoltaischen Eigenschaften, was den Einsatz polykristalliner Dünnschichten zur Solarzellenherstellung erst ermöglicht. Die theoretisch zu erreichenden Wirkungsgrade sind von Material zu Material unterschiedlich, bewegen sich jedoch auf einem ähnlichem Niveau wie bei der Verwendung von Silizium.

Zu Beginn der Forschung auf dem Gebiet der Dünnschichtsolarzellen mit Chalkopyritabsorber wurden sowohl CuInSe_2 wie auch CuGaSe_2 als aussichtsreiche Kandidaten zur Erlangung hoher Wirkungsgrade betrachtet. Im Laufe der Jahre verlor jedoch CuGaSe_2 immer mehr an Bedeutung, da die erreichten Wirkungsgrade deutlich hinter denen von CuInSe_2 zurückblieben. Trotz der theoretisch günstigen Verhältnisse bei CuGaSe_2 , insbesondere aufgrund der höheren Bandlücke des Materials (CuGaSe_2 ca. 1,7 eV, CuInSe_2 ca. 1 eV), zeigten sich einige prinzipielle Probleme, deren Auftreten zwar weitgehend erklärt werden konnte, die aber dennoch bestehen blieben. Auch bei zusätzlichem Einbau von Gallium in CuInSe_2 blieb die Zunahme der offenen Klemmenspannung hinter den zu erwartenden Werten zurück. Bei Überschreiten eines gewissen Galliumanteils wird sogar generell eine drastische Verschlechterung des Wirkungsgrades beobachtet. Erst in neuerer Zeit wurden Fortschritte erzielt [Schö00c, Nade97], die darauf hindeuten, daß die limitierenden Faktoren bei CuGaSe_2 nicht unüberwindlich sind, und daß das Potential dieses Materials für die Photovoltaik genutzt werden kann.

Die besten Wirkungsgrade von Dünnschichtsolarzellen auf Chalkopyritbasis wurden bisher mittels Simultanverdampfung (Coverdampfung) der Elemente erreicht. Bei dieser Technik wird

während des Aufdampfvorgangs eine gleichmäßige und kontinuierliche Zufuhr der zum Schichtwachstum benötigten Elemente gewährleistet. Trotzdem sind weltweit intensive Untersuchungen im Gange die auf andere Herstellungsmethoden für Dünnschichtabsorber auf Chalkopyritbasis hinzielen. Die Motivation hierfür ist im Hinblick auf eine industrielle Fertigung zu sehen. Ein Problem der Simultanverdampfung ist die zuverlässige Kontrolle und Regelung der jeweiligen Aufdampfraten, was komplexe und damit teure und störungsanfällige Meß- und Regelsysteme notwendig macht. Ein weiteres Problem ist, daß die Materialsynthese bei dieser Technik beim Auftreffen der Elemente auf dem beheizten Substrat erfolgt. Dies macht es erforderlich, daß die dafür notwendigen hohen Substrattemperaturen von knapp unter 600°C während des gesamten Aufdampfvorgangs gehalten werden müssen. Für eine Serienfertigung im großen Maßstab sind jedoch möglichst simple, billige und schnelle Techniken wünschenswert.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von CuGaSe_2 Absorberschichten die in sequentiellen, sogenannten Mehrstufen-Prozessen hergestellt wurden. Bei dieser Art der Herstellung erfolgt die Deposition der Elemente und die Materialsynthese zum Chalkopyrit in getrennten Schritten. Intensiv wurde dabei insbesondere die Absorberherstellung aus Elementschichtstapeln durch schnelles Aufheizen untersucht. Die Verwendung von Elementschichtstapeln ist konzeptionell wesentlich einfacher als die simultane Deposition der Elemente, es muß jeweils nur eine Aufdampfrate bzw. Schichtdicke gemessen und geregelt werden. Durch die Anwendung eines nur kurzen Hochtemperaturschrittes werden geringer Energieaufwand und hoher Durchsatz bei einer möglichen Serienfabrikation in Aussicht gestellt. Für Solarzellen auf der Basis von $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ist dieses Verfahren bereits soweit entwickelt, daß an eine Serienfertigung von Modulen gedacht werden kann. Die unterschiedlichen Materialeigenschaften von $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ und CuGaSe_2 lassen eine direkte Übertragung der bei $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ gemachten Erfahrungen jedoch nicht zu. Neben dieser Herstellungsmethode wurden noch weitere Techniken auf ihre Eignung zur CuGaSe_2 Absorberherstellung hin untersucht. Tiefer wird auch auf die Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Charakterisierung von Chalkopyrit-Absorberschichten und Solarzellen eingegangen, die sich im Rahmen dieser Arbeit für diesen Zweck als hervorragend geeignet erwies.

1. Überblick über die Materialeigenschaften von CuGaSe₂ und dessen Einsatz in der Photovoltaik

In diesem einführenden Kapitel wird zunächst ein Überblick über die Eigenschaften von CuGaSe₂ gegeben und das Potential dieses Verbindungshalbleiters für den Einsatz als Absorbermaterial in Solarzellen aufgezeigt. Neben einem Überblick über die bisher experimentell erreichten und theoretisch möglichen Wirkungsgrade für Solarzellen auf der Basis von CuGaSe₂ Absorbern, wird der typische Aufbau von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen dargestellt.

1.1 Kristallstruktur

Der Verbindungshalbleiter CuGaSe₂ wurde 1953 von Hahn untersucht [Hahn53] und als Material mit Chalkopyritstruktur beschrieben. Der Aufbau der Chalkopyritstruktur läßt sich von der Diamantstruktur ausgehend darstellen. Charakteristisch für diese sind gerichtete Bindungen der vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs (sp³-Hybridisierung), die auf die Ecken eines Tetraeders ausgerichtet (siehe Abb. 1.1.a)) sind. Auch Silizium, Germanium und α -Zinn besitzen die in Abbildung 1.1.b) gezeigte Diamantstruktur. Der dabei vorliegende Bindungstyp ist die für Halbleiter typische kovalente oder homöopolare Bindung.

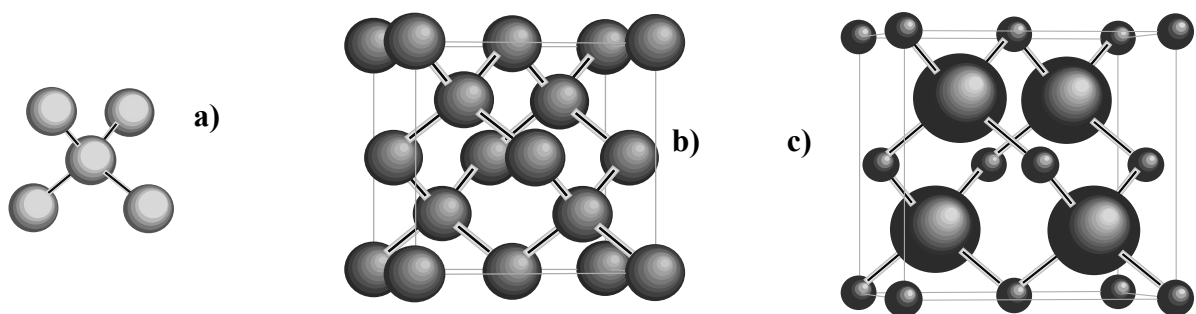


Abb. 1.1: Die in a) gezeigte Ausbildung von tetraedrischen Bindungen mit homöoplarem Bindungstyp ist für das Diamantgitter b) und die Zinkblendestruktur c) charakteristisch.

Nach der Regel von Grimm-Sommerfeld [Grim26] bleibt für Verbindungen mit tetraedrischem Bindungstyp bei isoelektronischem Ersetzen bestimmter Atomlagen durch andere Elemente (d.h. unter Beibehaltung der gemittelten Valenzelektronenzahl), die

Verbindung ein Halbleiter und die Tetraederstruktur erhalten. Als Beispiel für ein derartiges Ersetzen wird in Abbildung 1.1.c) die Zinkblendestruktur gezeigt, bei der jeweils jedes zweite Atom des Diamantgitters so ausgetauscht wird, daß nur Bindungen zwischen Atomen des Elements A zu Atomen des Elements B ausgebildet werden [Part64].

CuGaSe_2 gehört zu den I-III-VI₂-Chalkopyriten. Die Chalkopyritphase ergibt sich aus den II-VI Verbindungen mit Zinkblendestruktur durch ein Austauschen des Elementes der Gruppe II mit einem Atom der Gruppen I und III, jeweils in c-Richtung alternierend. In Abbildung 1.2 ist die Kristallstruktur von CuGaSe_2 abgebildet. In einer Linie parallel zur c-Richtung folgen die Atome der Gruppe I und III jeweils abwechselnd aufeinander. Im Vergleich zur Zinkblendestruktur ergibt sich eine Elementarzelle mit in c-Richtung verdoppelter Einheitslänge. Die Bindungen beim CuGaSe_2 bestehen jeweils nur zwischen Metall- und Selenatomen. Jedes Selenatom ist dabei mit zwei Kupfer- und zwei Galliumatomen verbunden.

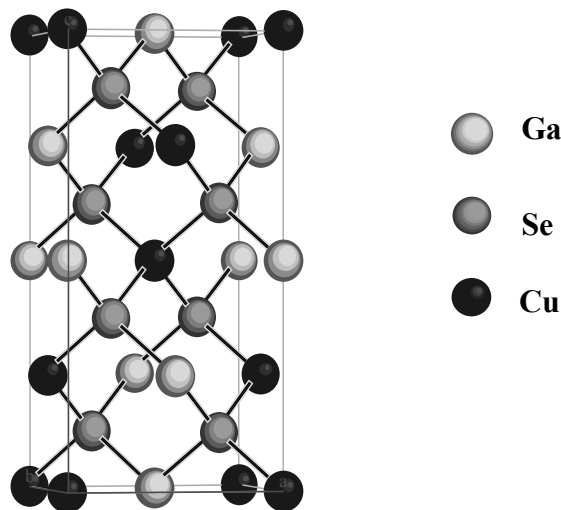


Abb. 1.2: Kristallstruktur von CuGaSe_2 . Die Atome sind in willkürlicher Größe dargestellt.

Eine vollkommen homöopolare Bindung ist nur zwischen Atomen des gleichen Elements möglich. Bei Bindungen zwischen Atomen verschiedener Elemente kommt ein ionischer Bindungsanteil aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität hinzu. Im Falle des CuGaSe_2 , bei welchem die Selenatome jeweils an zwei Kupfer und zwei Galliumatome gebunden sind, führt der unterschiedlich ausgeprägte ionische Charakter dieser Bindungen zu unterschiedlichen Bindungslängen der Selenatome zu den Kupfer- bzw. Galliumatomen. Eine Diskussion der ionischen Bindungsanteile verschiedener Verbindungen mit Chalkopyritstruktur findet sich in [Meri00a]. Durch die unterschiedlichen Bindungslängen bedingt, tritt

ein Abweichen des c-Wertes der Gitterkonstante vom doppelten a-Wert auf. Die Gitterkonstanten werden für CuGaSe₂ mit ungefähr $a = b = 5,61 \text{ \AA}$ und $c = 11,02 \text{ \AA}$ angegeben. In der Literatur finden sich jeweils leicht unterschiedliche Angaben der Gitterkonstanten (Abschnitt 3.2) was sowohl durch Variationen der chemischen Zusammensetzung wie auch durch verschiedene Herstellungsbedingungen des Materials erklärt werden kann.

Die Bindungen beim CuGaSe₂ basieren im wesentlichen auf sp³-Hybridisierungen, es wird jedoch angenommen, daß Anteile der Cu-3d Wellenfunktion an den Bindungen beteiligt sind [Mer00a, Jaff83, Shay74, Shay72]. Eine Berechnung der Bandstruktur für CuGaSe₂ und andere Chalkopyrite wurde in [Jaff83] durchgeführt, erbrachte aber Abweichungen im Vergleich zu den experimentell bestimmten Bandlücken. Aufgrund der höheren Komplexität der Chalkopyritstruktur mit geringerer Symmetrie, unterschiedlichen Bindungslängen sowie dem Beitrag der Cu-3d Orbitale zur Bindung, sind theoretische Voraussagen der Bandstruktur wesentlich schwieriger als z. B. im Falle der isoelektronischen II-VI-Verbindungen.

1.2 Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung

Mehrere Arbeiten behandeln die auftretenden Phasen des Cu-Ga-Se-Systems [Mikk81, Tagi80, Abra74, Pala65]. Eine Beschreibung der Phasen in ternären Systemen kann prinzipiell anhand eines dreidimensionalen Phasendiagramms erfolgen. Da eine derartige Auftragung jedoch relativ unübersichtlich ist, wird häufig auf sogenannte quasi-binäre Schnitte durch das ternäre Phasendiagramm zurückgegriffen, welche den interessierenden Konzentrationsbereich einschließen. Um die Verhältnisse bei CuGaSe₂ darzustellen, wird zumeist der Schnitt zwischen Cu₂Se und Ga₂Se₃ herangezogen, der durch den Existenzbereich der CuGaSe₂ Phase verläuft. In Abbildung 1.3 wird das entsprechende Phasendiagramm im Temperaturbereich von 800 °C bis 1200 °C gezeigt [Mikk81].

Außerhalb des CuGaSe₂ Phasengebiets schließen sich Mischbereiche an, in denen sowohl die Chalkopyrit- als auch die binären Phasen Cu₂Se beziehungsweise Ga₂Se₃ vorliegen. CuGaSe₂ weist, wie auch andere Cu-III-VI₂ Chalkopyrite, auf der kupferarmen Seite eine Toleranz im Hinblick auf die Zusammensetzung auf, bis es zur Ausbildung von Fremdphasen kommt. Bei auch nur geringer Abweichung von der Stöchiometrie in Richtung kupferreicher Zusammensetzung tritt hingegen sofort Kupferselenid als Fremdphase auf. Die Toleranz von CuGaSe₂ gegenüber kupferarmer Komposition ist experimentell auch bei Raumtemperatur mehrfach bestätigt worden [KleR93, Hall89]. Entlang anderer quasi-binärer Schnitte durch das ternäre Phasendiagramm (z.B. CuSe-GaSe) ist der Existenzbereich der Chalkopyritphase enger, als entlang der Linie Cu₂Se-Ga₂Se₃ [Mikk81].

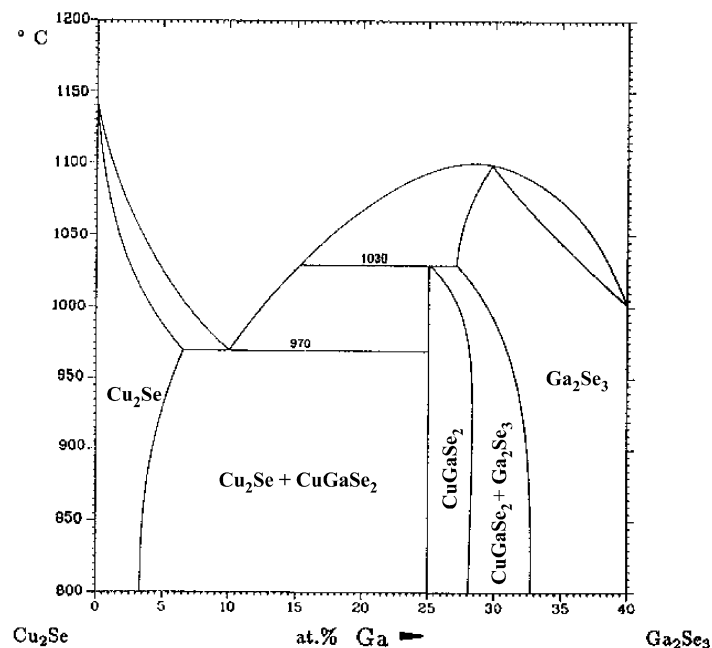


Abb. 1.3: Quasi-binärer Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm des Cu-Ga-Se-Systems entlang der Linie Cu_2Se - Ga_2Se_3 im Temperaturbereich von 800- 1200 °C nach [Mikk81].

Gerade in Chalkopyritabsorbieren für die Photovoltaik wird, aus Gründen auf die später noch näher eingegangen wird, eine kupferarme Zusammensetzung angestrebt. Es ist dann von vornherein eine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung gegeben, die auch in einer Fehlbesetzung von Kupferplätzen mit Galliumatomen resultieren sollte (Ga_{Cu}). Trotz der Abweichungen von der idealen Stöchiometrie und der damit vorhandenen Defekte, scheinen diese Störstellen elektrisch relativ inaktiv zu sein, wie sich am geringen Einfluß der Zusammensetzung auf Beweglichkeit und Ladungsträgerdichte zeigt [Rock00]. Sowohl in [Rock00] wie auch in [Zung97] wird diese Eigenschaft auf eine Komplexbildung der geladenen V_{Cu} und Ga_{Cu} Punktdefekte zurückgeführt, was entscheidend zu ihrer elektrischen Inaktivität beiträgt. In diesen beiden Arbeiten und auch in [Schö00c] wird zudem auf die Abhängigkeit der Bildungsenergien einiger Defekte von der Position des Fermi-niveaus hingewiesen, die in früheren Arbeiten oftmals vernachlässigt wurde. Im Falle der Cu-III-VI₂ Chalkopyrite wirkt dieser Effekt einer Konzentrationszunahme bestimmter Defekte entgegen.

1.3 Gitterdefekte bei CuGaSe_2

Intrinsischen Defekten, insbesondere Leerstellen, kommt bei CuGaSe_2 und anderen Chalkopyriten ein besonderer Stellenwert zu. Im Gegensatz zum Beispiel zu Silizium wird bei diesen Halbleitern die Ladungsträgerdichte nicht durch extrinsisches Dotieren mit anderen

Elementen eingestellt, sondern ist durch die jeweilige Defektstruktur festgelegt [Zung97, Cout86, Nouf84]. Kupferarmut und ein hoher Selenanteil bewirken bei CuInSe₂ p-Leitung, während bei kupferreicher und selenarmer Zusammensetzung n-leitendes Material erhalten wird. Die p-Leitung wird dabei insbesondere Kupferfehlstellen im Chalkopyrit zugeschrieben, die nach [Zung97] eine besonders niedrige Bildungsenergie aufweisen. Im Gegensatz zu den II-VI-Verbindungen, bei denen ein Abweichen von der stöchiometrischen Zusammensetzung zu tiefen Störstellen führt, bewirken Cu-Leerstellen bei Cu-III-Se₂-Chalkopyriten die Ausbildung flacher Energieniveaus im Bereich von 30 - 50 meV, die als dominante Akzeptorniveaus wirken. Diese Akzeptoren werden dabei (teilweise) durch Selenleerstellen kompensiert, die ihrerseits Donatorniveaus ausbilden. Einen zusätzlichen Beitrag zur n-Leitung wird in neueren Arbeiten dem Auftreten von III_{Cu}-V_{Cu} Defektpaaren zugeschrieben, die ebenfalls als flache Donatorniveaus wirken [Schö00c, Zung97].

Bei CuGaSe₂ konnte, trotz der strukturellen Ähnlichkeit zu CuInSe₂ und verschiedener Ansätze von extrinsischer Dotierung [Schö98a, Schö96, Schö97a, Schö97b], lange Zeit ausschließlich p-Leitung beobachtet werden. Die Versuche n-leitendes CuGaSe₂ herzustellen, resultierten dabei in hochohmigem Material mit einem hohen Grad an elektrischer Kompensation, ohne jedoch n-Leitung zu erzielen. Erst durch das Codotieren von CuGaSe₂-Einkristallen mit Germanium und Zink konnte von Schön [Schö00a, Schö00b, Schö99] schließlich n-leitendes Material mit einer Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur von bis zu 10¹⁷ cm⁻³ erhalten werden.

Eine mögliche Erklärung für die Schwierigkeiten, im Vergleich mit CuInSe₂, n-leitendes CuGaSe₂ ohne extrinsische Dotierung zu erhalten, wird von Schön [Schö00c] und Zunger [Zung97] in der höheren Aktivierungsenergie und der geringeren Bildungswahrscheinlichkeit der III_{Cu}-V_{Cu} Defektpaare im Falle von CuGaSe₂ gesehen.

Flache Defektniveaus bei Cu-III-VI₂-Chalkopyriten werden vor allem durch Photolumineszenzmessungen untersucht, wobei meistens versucht wird, eine Korrelation zwischen den gemessenen Defektniveaus und ihren mikroskopischen Ursachen zu finden. Oft geschieht dies durch Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung oder Herstellungsbedingungen. Die Interpretation der Ergebnisse erfolgt dabei nicht einheitlich. Während in früheren Arbeiten zumeist von Punktdefekten ausgegangen wurde, wird in neueren Arbeiten auch das Auftreten von Defektkomplexen, wie z.B. der bereits erwähnten III_{Cu}-V_{Cu}-Defektpaare [Schö00c], diskutiert. Nach [Zhan98, Zung97] besitzen derartige Defektpaare eine besonders hohe Bildungswahrscheinlichkeit. Die Lagen der berechneten Energieniveaus weichen jedoch zum Teil erheblich von den experimentell beobachteten ab. Auch das Auftreten von Potentialfluktuationen und deren Einfluß auf das Photolumineszenzspektrum werden in neueren Arbeiten diskutiert [Dirn00, Krus00, Dirn99, Krus99]. Die verschiedenen Ansätze zur Interpretation der Spektren und die Differenzen zwischen theoretischen

Berechnungen und experimentellen Daten deutet darauf hin, daß eine korrekte Beschreibung der flachen Defektniveaus noch aussteht. Auf Photolumineszenzmessungen an CuGaSe₂-Dünnschichten wird in Abschnitt 3.3 näher eingegangen.

1.4 Optische Eigenschaften von CuGaSe₂

Wesentliche Eigenschaften von CuGaSe₂, die das Material für Absorberschichten von Solarzellen attraktiv machen, sind der hohe Absorptionskoeffizient und eine dem solaren Spektrum gut angepaßte Bandlücke von 1,68 eV (Raumtemperatur). Der Absorptionskoeffizient α wird für CuGaSe₂-Dünnschichten bei einer Photonenenergie von 1,68 eV mit $9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ [Ditt89] bzw. $2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [Mart90] angegeben. Durch die starke Absorption reicht daher eine nur wenige Mikrometer dicke Schicht aus, um einfallende Photonen praktisch vollständig zu absorbieren. Dies erlaubt die Anwendung von kostengünstigen Dünnschichttechniken zur Herstellung der Absorber. In Abbildung 1.4 ist der Absorptionskoeffizient oberhalb der Bandlücke von CuGaSe₂ dargestellt, gemessen an der (112) Oberfläche eines Einkristalls [Kasb90].

Es soll hier nur kurz angemerkt werden, daß CuGaSe₂ optisch doppelbrechend wirkt und daher auch für den Einsatz in der nichtlinearen Optik prinzipiell geeignet ist [Pamp79,Wemp75]. Der doppelbrechende Charakter ist jedoch weniger ausgeprägt als bei anderen Cu-III-VI₂ Chalkopyriten [Neum86].

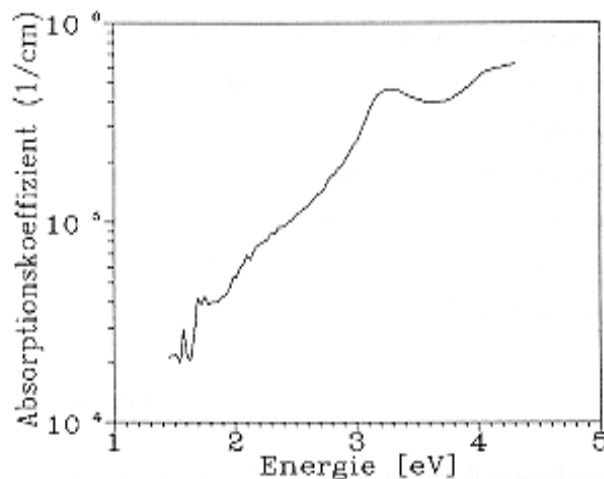


Abb. 1.4: Verlauf des Absorptionskoeffizienten α bei CuGaSe₂ für Photonenenergien oberhalb der Bandkante nach [Kasb90].

Cu-III-VI₂ Chalkopyrite besitzen eine direkte Bandlücke im Zentrum der Brillouinzone [Neum86, Shay75]. Die unterschiedlichen Längen und ionischen Anteile der Anion-Kation-Bindungen führen zu einem nichtkubischen Potential für die einzelnen Atome. Zusammen mit der Spin-Bahn-Kopplung bedingt dies eine Aufhebung der Entartung der oberen Valenzbänder im Zentrum der Brillouinzone [Shay75]. Das Valenzband, das im wesentlichen aus den Selen 4p-Zuständen gebildet wird [Jaff83], spaltet sich bei der Zinkblendestruktur aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei, beim Chalkopyrit durch den zusätzlichen Anteil des nichtkubischen Kristallfelds, in drei Energieniveaus auf. Die dadurch beim CuGaSe₂ entstehenden Bandlücken haben bei Raumtemperatur Energien von 1,68 eV (A), 1,75 eV (B) und 1,96 eV (C). Die Energien der A, B und C-Übergänge wurden in [Chic96, Quin89, Tell75] experimentell bestimmt.

Theoretische Berechnungen der Bandstruktur [Jaff83, Zung80, Zung77, Popl76] zeigen quantitativ relativ starke Abweichungen zu den experimentellen Ergebnissen, tragen jedoch qualitativ zu einem tieferen Verständnis des Materials bei. Insbesondere die geringere Bandlücke der Cu-III-VI₂ Chalkopyrite, im Vergleich zu isoelektronischen Verbindungen mit Zinkblendestruktur, konnte durch den zusätzlichen Anteil von Cu-3d Orbitalen im Valenzband erklärt werden [Yood84, Jaff83, Shay73].

Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten α in Abhängigkeit von der Photonenenergie aus Abbildung 1.4 [Kasb90] läßt sich mit den zuletzt diskutierten Ergebnissen in Verbindung bringen. Die energetische Nähe des Übergangs A und B verhindert eine Auflösung beider Linien. Der starke Anstieg bei ungefähr 2 eV kann mit dem Einsetzen des C-Übergangs erklärt werden. Die starke Änderung im Verlauf der Kurve bei ca. 3 eV kann anhand der Energie auf eine Anregung von Elektronen aus den Kupfer 3d-Orbitalen in das Valenzbandmaximum zurückgeführt werden [Mura86, Eche84, Turo83].

1.5 Elektrische Eigenschaften von CuGaSe₂

Die Angabe von elektrischen Eigenschaften von CuGaSe₂ als „die“ Eigenschaften des Materials ist wegen der starken Einflüsse zahlreicher Parameter schwierig. So spielt die Zusammensetzung der Proben eine wesentliche Rolle, die zur unterschiedlichen Ausprägung von Punktdefekten und Defektkomplexen und den damit verbundenen flachen Akzeptor- und Donatorniveaus führt. Auch die Bildung niederohmiger Kupferselenide ist mit der Zusammensetzung und den Herstellungsbedingungen verknüpft. Im Falle polykristalliner Dünnschichten kommt erschwerend hinzu, daß Korngrenzen und evtl. inhomogene Elementverteilungen die elektrischen Messungen beeinflussen können. Ein anderer wesentlicher Punkt in diesem Fall ist, daß die Messungen nicht an den üblicherweise zur Solarzellenherstellung benutzten Glas/Mo/CuGaSe₂ Strukturen durchgeführt werden können, da dann der Molybdän-

Rückkontakt aufgrund seiner Leitfähigkeit der dominierende Strompfad ist. Wird der Absorber direkt auf Glas aufgebracht kommt es hingegen zu Veränderungen der Schichteigenschaften, die eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf reale Absorber fragwürdig machen.

Generell kann gesagt werden, daß bei CuGaSe₂, im Gegensatz zu CuInSe₂, ohne extrinsische Dotierung ausschließlich p-Leitung beobachtet wurde. Einkristalle, die mittels Zonenschmelzen hergestellt wurden, zeigten typischerweise einen hohen elektrischen Widerstand ($\rho = 10$ bis $10^5 \Omega\text{cm}$) und eine geringe Ladungsträgerkonzentration im Bereich von $p = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bis 10^{16} cm^{-3} [Toml86, Mand77, Lern66]. Dies wird von Simon [Simo94] einem Selenmangel aufgrund der Herstellungsbedingungen zugeschrieben. Selenfehlstellen wirken als Donatoren und kompensieren somit teilweise die durch die vorherrschenden Kupferfehlstellen verursachte p-Leitung, was in hohem Widerstand und geringer Ladungsträgerkonzentration resultiert. Durch Gasphasentransport gezüchtete Kristalle weisen einen geringeren Widerstand ($\rho = 0.02$ bis $10 \Omega\text{cm}$) und eine höhere Ladungsträgerdichte von $p = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bis 10^{18} cm^{-3} auf [Schö97c, Simo94, Kasb90, Stan79].

Die Beweglichkeiten von undotiertem CuGaSe₂ wurden von Schön [Schö97c] durch temperaturabhängige Hall-Messungen an Einkristallen bestimmt und bei Raumtemperatur im Bereich von 10 bis $80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ angegeben. Für die effektive Löchermasse finden sich in der Literatur für Kristalle Werte im Bereich von $0,8 m_0$ bis $1,2 m_0$ [Schö97c, Wasi83]. Bei Arbeiten über Dünnschichten wurden diese zu $0,81$ bis $1,01 m_0$ [Mans94, El93] bestimmt.

Aktivierungsenergien der jeweils dominanten Akzeptor- und Donatorniveaus wurden durch temperaturabhängige elektrische Transportmessungen in mehreren Arbeiten an Kristallen [Schö97c, Simo94, Stan79, Mand79, Lern66] und Dünnschichten [Mans95, Mans94, Mart90] bestimmt. Übereinstimmend wurden dabei Akzeptorniveaus im Bereich zwischen 30 und 60 meV und bei ca. 80 meV festgestellt, die Angaben über tiefere Energieniveaus weichen jedoch deutlich voneinander ab.

1.6 Typischer Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle mit Chalkopyritabsorber

Treffen durch Dotierung innerhalb eines Halbleiters (Homoübergang) oder durch Verbindung zweier verschiedener halbleitender Materialien (Heteroübergang) p- und n-leitende Bereiche aufeinander, bildet sich ein pn-Übergang mit daraus resultierender Raumladungszone und elektrischem Feld [Sze81, Ashc76] aus. Bestrahlt man eine derartige Struktur mit Licht einer Wellenlänge, welche im Material absorbiert wird, werden dabei Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband gehoben. Aufgrund der Existenz einer Energielücke im Halbleiter haben die generierten Ladungsträger eine verhältnismäßig hohe Lebensdauer. Die Elektronen im Leitungsband und die entsprechenden Löcher im Valenzband

können somit durch das vorhandene elektrische Feld räumlich getrennt werden, bevor sie rekombinieren. Durch Kontaktierung mit einem äußeren Stromkreis kommt es zu einem Stromfluß und das Bauteil kann Energie liefern.

Im Gegensatz zu Solarzellen mit Silizium als Absorbermaterial werden Zellen mit Chalkopyritabsorbern praktisch ausschließlich mit Heteroübergängen hergestellt. Der prinzipielle Aufbau einer derartigen Solarzelle ist in Abbildung 1.5 in zwei möglichen Konfigurationen dargestellt, die als Substrat- (a) bzw. Superstratzelle (b) bezeichnet werden. Praktisch alle in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen sind vom Substrattyp. Bei diesem Aufbau hat man den Vorteil, daß die bei der Herstellung des Absorbermaterials üblicherweise anzuwendenden hohen Temperaturen nicht auf eine zuvor abgeschiedene Fensterschicht einwirken. Der pn-Übergang wird durch das Aufeinandertreffen des p-leitenden Chalkopyrits und eines n-leitenden transparenten Fenstermaterials, zumeist ZnO , realisiert. Zwischen beiden Materialien befindet sich eine sehr dünne (20-50 nm) Schicht aus CdS oder anderen geeigneten Halbleitern (in der Abbildung nicht eingezeichnet), welche unter anderem dazu dient, die Bandanpassung zwischen Chalkopyrit und Fensterschicht zu verbessern. Auch andere sich eventuell positiv auf die Zelleigenschaften auswirkende Effekte werden dieser sogenannten Pufferschicht häufig zugeschrieben. Als Beispiele wären eine vermutete Absättigung von Fehlstellen durch Einbau von Cd- bzw. S-Atomen, Schutz vor Sputterschäden beim Aufbringen der Fensterschicht oder auch die Entfernung von O-Atomen von der Oberfläche des Chalkopyrits zu erwähnen. Es soll hier nur festgehalten werden, daß bisher auf eine derartige Zwischenschicht ohne Wirkungsgradverlust noch nicht verzichtet werden kann.

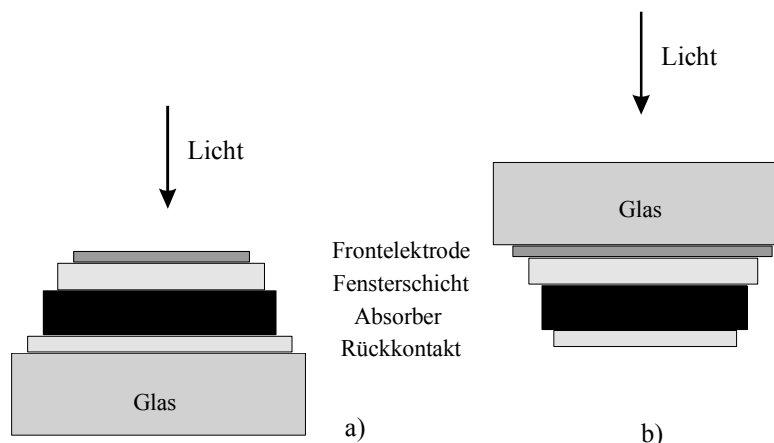


Abb. 1.5: Schematischer Aufbau von Hetero-Solarzellenstrukturen für Dünnschichtabsorber. Je nach Abfolge der einzelnen Schichten spricht man von Substrat- (a) bzw. Superstratzelle (b) Solarzellen.

Photonen treten durch die transparente Fensterschicht und werden im Chalkopyrit absorbiert, wobei Ladungsträger generiert und durch das elektrische Feld am pn-Übergang getrennt werden. Die Ableitung der generierten Ladungsträger erfolgt über eine auf der Fensterschicht aufgebrachte Frontelektrode und den Rückkontakt, der zumeist aus einer Molybdänschicht besteht. Rückkontakt und Fensterschicht haben typischerweise eine Dicke von circa einem Mikrometer. Absorberdicken liegen im Bereich von einem bis drei Mikrometern. Die gesamte Struktur lagert auf einem Substratmaterial, durch das die mechanische Stabilität gewährleistet wird. Üblicherweise wird hierzu billiges Natriumkalkglas eingesetzt.

1.7 CuGaSe₂ als Absorbermaterial für Solarzellen

Nachdem Wagner die ersten Chalkopyrit-Solarzellen auf der Basis von CuInSe₂-Einkristallen realisierte [Wagn74], wurde 1977 erstmals eine Zelle mit CuGaSe₂ als Absorbermaterial hergestellt [Rome77]. Der Wirkungsgrad wurde dabei mit 5 % angegeben, wahrscheinlicher ist jedoch ein Wert um die 3,7 % [Simo94]. Über die ersten CuGaSe₂-Dünnschichtszellen wurde 1985 berichtet [Arnd85], wobei Wirkungsgrade von ca. 1 % erreicht wurden. Im Laufe der Jahre konnte der Wirkungsgrad der CuGaSe₂ Solarzellen sowohl auf der Basis von Einkristallen [Schö00c (10,4 %), Saad96 (9,7 %), Simo94 (4,8 %)] wie auch von Dünnschichten [Nade97 (9,3 %), Klen93 (6,2 %), Dimm87 (5,8 %), Powe85 (3,7 %)] zwar gesteigert werden, der Wirkungsgradanstieg blieb jedoch deutlich hinter dem des verwandten CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ zurück, mit welchem inzwischen 18,8 % [Cont99] erreicht werden. Die besten Dünnschichtszellen wurden dabei mit coverdampften Absorbern hergestellt. Durch andere Techniken hergestellte CuGaSe₂-Dünnschichtszellen erreichten bislang Wirkungsgrade bis 4,9 % [Klen00 (4 %), Meye00 (4,3 %), Sieb00 (2 %), Redd92 (4,9 %), Ditt89 (1,5 %)].

Durch die höheren Wirkungsgrade, die mit Solarzellen auf der Basis von CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ erreicht wurden, verlagerte sich das allgemeine Interesse immer mehr in diese Richtung, obwohl CuGaSe₂ für die Photovoltaik prinzipiell sehr interessante Eigenschaften aufweist. Aufgrund theoretischer Betrachtungen [Böer92] ergeben sich die mit einem CuGaSe₂ Absorber maximal erreichbaren Solarzellenparameter zu:

$$V_{oc} : 1240 \text{ mV} \quad j_{sc} : 23,2 \text{ mA/cm}^2 \quad FF : 0,9 \quad \eta : 26 \%$$

Der maximal erreichbare Wirkungsgrad liegt dabei geringfügig oberhalb dessen von CuInSe₂. Der wesentliche Grund für das Interesse an CuGaSe₂ ist jedoch die höhere Bandlücke dieses Materials im Vergleich zu CuInSe₂ (1,7 bzw. 1 eV). Hierdurch ist bei einem

hypothetischen Vergleich zweier Solarzellen mit Absorbern dieser Halbleiter, unter der Voraussetzung gleichen Wirkungsgrads, die Stromdichte im Falle von CuGaSe₂ kleiner und die Klemmenspannung höher. Durch die niedrigere Stromdichte verringert sich der Einfluß des Serienwiderstands, der ohmsche Verlust wird reduziert. Dies ist insbesondere für die Fertigung von Modulen wünschenswert. Die höhere Bandlücke verspricht auch eine geringere Temperaturabhängigkeit der offenen Klemmenspannung, eine ebenfalls im Hinblick auf Module günstige Eigenschaft.

Zudem scheint die Verwendung von CuGaSe₂ in Form einer Tandemsolarzelle, kombiniert mit CuInSe₂, aussichtsreich. Dadurch könnte das Sonnenspektrum besser ausgenutzt werden, als dies mit einer einzelnen Absorberschicht nur eines Materials möglich ist. Theoretisch lassen sich mit einer derartigen Konstruktion Wirkungsgrade von bis zu 38 % erreichen. Zur Realisation dieses Ziels ist es jedoch vor allem notwendig, die bisher realisierten Wirkungsgrade von CuGaSe₂ zu steigern.

1.8 Limitierende Faktoren bei Solarzellen mit CuGaSe₂ Absorber

Die Bandlücke von CuInSe₂ kann vergrößert werden, wenn man bei der Herstellung des Materials einen Galliumanteil hinzufügt. Das so erhaltene CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ liegt je nach Galliumgehalt dichter an der optimalen Bandlücke von ca. 1,4 eV. Tatsächlich wurde bei Verwendung von CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ als Absorbermaterial auch eine Wirkungsgradsteigerung im Vergleich zum galliumfreien CuInSe₂ erreicht. Es zeigte sich jedoch, daß die Zunahme der offenen Klemmenspannung hinter den zu erwartenden Werten zurückblieb. Bei Überschreitung eines gewissen Galliumanteils, der etwa bei $x = 0,3$ liegt, wird sogar generell eine drastische Verschlechterung des Wirkungsgrades beobachtet.

Zu einem gewissen Grad ist dies auf strukturelle Eigenschaften zurückzuführen. Auch bei z.B. coverdampften Schichten zeigte sich in galliumreichen Gebieten eine deutlich geringere Korngröße als in galliumärmeren. Zwar weisen die geringen Unterschiede der Parameter von Solarzellen auf der Basis von Einkristallen und Dünnschichten darauf hin, daß der Einfluß der Korngrenzen im Falle der Chalkopyrite nicht überschätzt werden sollte. Dennoch ist davon auszugehen, daß sich die Korngrenzen als defektreiche Zonen negativ auf die Zellparameter auswirken.

Der wesentliche Grund für die geringeren Wirkungsgrade ist am pn-Übergang zu suchen. Es ist bekannt, daß sich an der Oberfläche von CuInSe₂ eine Bandverbiegung ergibt, die zu einer Typinversion führt. Durch die Ausbildung einer n-leitenden Oberflächenschicht wird der pn-Übergang von der physikalischen Grenzfläche der verschiedenen Halbleiter in das Chalkopyritmaterial verschoben. Diese Verlagerung weg von der Grenzfläche mit ihrer hohen Defektdichte und damit großen Anzahl von Rekombinationszentren, wirkt sich günstig auf den

Ladungsträgertransport der Solarzelle aus. Ob die Bandverbiegung durch eine Oberfläche mit veränderter Zusammensetzung und n-leitenden Eigenschaften [Schm93], oder durch positiv geladene Selenfehlstellen verursacht ist [Kron00, Cahe89], ist noch Gegenstand von Diskussionen.

Arbeiten von Nadenau und Schmid [Nade98, Schm93] zeigen, daß unabhängig vom Galliumgehalt die Energiedifferenz zwischen Fermi-niveau und Valenzbandkante an der freien Oberfläche von $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ etwa 0,8 eV beträgt. Je nach Bandlücke liegt das Fermi-niveau also ober- oder unterhalb der Bandlückenmitte. Im Falle von $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ mit hohem Galliumgehalt und insbesondere bei CuGaSe_2 bleibt, aufgrund der hohen Bandlücke, die Typinversion an der Oberfläche und die Verschiebung des pn-Übergangs daher aus [Herb97]. In [Nade99] wird eine Beschreibung der Verhältnisse bei CuGaSe_2 gegeben und ein hoher Anteil von Tunnelprozessen bei der Rekombination für wahrscheinlich erachtet.

Neben diesem direkt mit dem Material verknüpften Effekt ist der pn-Übergang bei Solarzellen auf der Basis von CuGaSe_2 -Absorbern mit einer weiteren Schwierigkeit behaftet. Im Falle des CuInSe_2 stellte sich heraus, daß die zunächst üblicherweise gewählten Materialien für Puffer- und Fensterschicht recht gut an das Material angepaßt sind. Beim CuGaSe_2 liegen die Verhältnisse bei Verwendung von CdS und ZnO weniger günstig, sowohl im Hinblick auf die Gitterfehlpassung, wie auch auf die geeigneten Bandlücken. Die einfache Übertragung der beim verwandten CuInSe_2 gewonnenen Erfahrungen führt hier also zu Schwierigkeiten.

Der starke Einfluß des pn-Übergangs auf die erreichbaren Wirkungsgrade wird dabei auch durch das Beispiel der ersten Homodiode auf der Basis von CuGaSe_2 demonstriert [Schö00c]. Aufgrund stark verringerter Rekombinationsverluste, im Vergleich zu konventionellen Zellen mit Heteroübergang, wurde mit einer derartigen Solarzelle ein Wirkungsgrad von über 10 % erzielt.

2. Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse auf Chalkopyrit-Absorberschichten und Solarzellen

Im Laufe dieser Arbeit stellte sich die Röntgenfluoreszenzanalyse als ein geeignetes Werkzeug zur Charakterisierung von sowohl Chalkopyrit-Absorberschichten alleine, als auch kompletter Solarzellen heraus. Durch die Anwendung dieser Meßmethode kann eine wesentlich genauere und reproduzierbarere Bestimmung der Elementkonzentrationen dünner Absorberschichten erreicht werden, als dies mit anderen Techniken möglich ist. Darüber hinaus erlaubt die Röntgenfluoreszenzanalyse auch weitergehende Aussagen über den Probenaufbau. So können die Schichtdicken nicht nur des Absorbers sondern auch der anderen Lagen von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen ermittelt werden. Die Verwendung von Spektrallinien unterschiedlicher Energie erlaubt Aussagen über die Elementverteilung in verschiedenen Schichttiefen. Aufgrund einer für diese Probenklasse angenähert proportionalen Abhängigkeit der Signale von der jeweiligen Massenbelegung eines Elements, werden Unterschiede bei Vergleich der Spektren direkt erfaßt. Insbesondere Materialverluste während der Prozessierung können durch Messungen vor und nach den einzelnen Schritten quantifiziert werden.

In diesem Kapitel werden die gewonnen Erkenntnisse über die Röntgenfluoreszenzanalyse von Chalkopyritsolarzellen und Absorberschichten wiedergegeben. Da in den folgenden Kapiteln häufig auf Röntgenfluoreszenzmessungen eingegangen wird, wird eine Beschreibung dieser Technik den folgenden Kapiteln vorangestellt.

2.1 Einführung

Es ist offensichtlich, daß die Stöchiometrie einen starken Einfluß auf die Eigenschaften multinärer Verbindungshalbleiter hat. Analyse und Kontrolle der Zusammensetzung ist daher eine wichtige Voraussetzung zur Herstellung von multinären Chalkopyrit-Absorberschichten. Mehrere Meßmethoden (ICP-OES, SIMS, RBS, naßchemische Analyse) werden für diese Probenklasse eingesetzt, wobei jede dieser Methoden gewissen Einschränkungen unterliegt. Oft sind die Meßmethoden für homogene Volumenproben zwar geeignet, führen jedoch bei der Anwendung auf polykristallinen Dünnschichten zu Schwierigkeiten, was in einer geringen Reproduzierbarkeit oder in einem systematischen Fehler resultieren kann.

Die bei weitem am häufigsten eingesetzte Analysenmethode für Chalkopyritfilme ist die Elektronenstrahl-Mikrosonde. Mehrere Bezeichnungen für diese Technik sind in der Literatur

gebräuchlich. Zumeist werden die Abkürzungen EDX oder EDS benutzt, was für „*energy dispersive X-ray spectroscopy*“ steht. Diese Bezeichnung ist jedoch etwas irreführend wie später noch erläutert wird. Angebrachter ist es, das für „*electron probe microanalysis*“ stehende Kürzel EPMA zu verwenden. Trotz der verbreiteten Anwendung der EPMA ist bekannt, daß diese Meßmethode insbesondere bei inhomogenem Probenaufbau oft zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen führt. Durch die Röntgenfluoreszenzanalyse kann hier eine wesentliche Verbesserung erreicht werden. Dies ist hauptsächlich auf eine größere Eindringtiefe und die Möglichkeit der Anregung energiereicherer Spektrallinien als im Falle der EPMA zurückzuführen ist. Diese Eigenschaften erlauben zudem die Analyse mehrerer übereinander liegender Schichten.

2.2 Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (engl.: „*X-Ray Fluorescence Analysis*“, kurz XRF) ist eine Methode zur Analyse der chemischen Zusammensetzung, die auf der Anregung charakteristischer Röntgenstrahlung beruht. Anhand des elementspezifischen charakteristischen Röntgenspektrums kann dann auf die Zusammensetzung der Probe geschlossen werden [Jenk95, Hahn84]. Im Falle der XRF wird die charakteristische Strahlung durch Röntgenstrahlung, die sogenannte Primärstrahlung, angeregt.

Es gibt eine ganze Klasse von ähnlichen Techniken, welche anhand der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung Rückschlüsse auf die Probenzusammensetzung erlauben. Die Unterschiede bestehen dabei jeweils in der Art der Anregung. Falls z. B. Elektronen- oder Teilchenstrahlen zur Anregung eingesetzt werden, werden die Techniken EPMA bzw. PIXE („*Particle Induced X-Ray Emission*“) genannt. Da bei allen diesen Methoden die charakteristische Röntgenstrahlung der Elemente detektiert wird, können auch die gleichen Detektionstechniken angewandt werden.

Hierzu sind vor allem zwei unterschiedliche Meßapparaturen üblich. Die eine Methode besteht darin, das gesamte emittierte Spektrum simultan mit einem energieuflösenden Detektor aufzunehmen. Die andere Methode benutzt ein $\theta/2\theta$ -gekoppeltes Goniometer mit Analysatorkristall, um einen gemessenen Peak einer bestimmten 2θ -Position zuzuordnen. Durch die Bragg- Gleichung $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ kann so die Energie eines gemessenen Peaks anhand der 2θ -Position des Detektors bestimmt werden. Die erste Methode ist als energiedispersive Spektrometrie (EDS, EDX) bekannt (Abb. 2.2), während die zweite als wellenlängendispersive Spektrometrie (WDS, WDX) bezeichnet wird (Abb. 2.1).

Bei Anwendung der WDX-Methode muß, um das gesamte Spektrum zu erfassen, an mehreren 2θ -Positionen gemessen werden. Es besteht auch die Möglichkeit, einen größeren

2θ -Bereich kontinuierlich zu durchlaufen („Scan“). Ein Beispiel für ein derartiges kontinuierliches Durchlaufen eines größeren Bereichs wird weiter unten in Abbildung 2.4 gezeigt.

Der Vorteil der wellenlängendispersiven Spektrometrie liegt in einer besseren Energieauflösung, was zu detaillierteren Spektren als im Falle der EDX führt und somit die Überdeckung nahe beieinander liegender Signale unterdrückt. Die energiedispersive Spektrometrie hat andererseits den Vorteil eines einfacheren Aufbaus und benötigt durch die simultane Messung des gesamten Spektrums oft kürzere Meßzeiten.

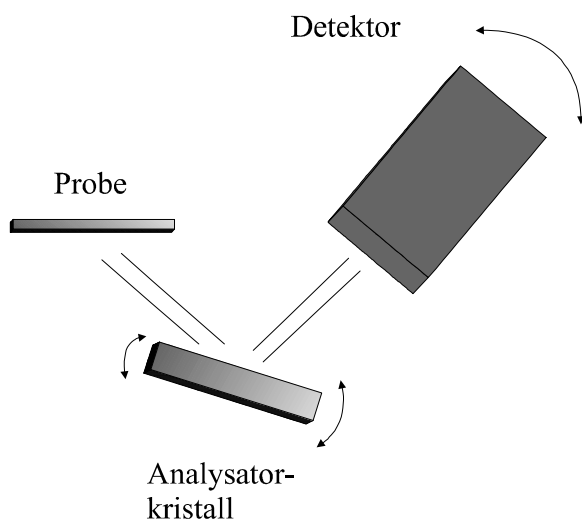


Abb. 2.1: Wellenlängendispersive Spektrometrie.



Abb. 2.2: Energiedispersive Spektrometrie.

Es soll hier erwähnt werden, daß durch die weite Verbreitung der EPMA-EDX Methode bedingt, hierfür häufig vereinfachend die Bezeichnungen EDX oder EDS benutzt werden, obwohl eigentlich die EPMA gemeint ist, was zu Verwirrungen führen kann. Im folgenden wird die XRF-WDX besprochen. Eine kurze Beschreibung der EPMA Eigenschaften bei der Analyse von Chalkopyritschichten wird in Abschnitt 8 dieses Kapitels gegeben.

Wie bereits erwähnt erfolgt die Anregung der charakteristischen Strahlung bei der XRF durch einen auftreffenden Primärstrahl. Die aus der Probe emittierte charakteristische Strahlung wird bei der XRF Fluoreszenzstrahlung genannt. Der Primärstrahl ionisiert innere Schalen der Probenatome. Beim Auffüllen der entstandenen Lücken durch Elektronen weiter außen liegender Schalen wird Röntgenstrahlung frei. Aufgrund der je nach Atom unterschiedlichen Bindungs- und Abschirmungsverhältnisse ist diese Strahlung für jedes Element charakteristisch. Da für die XRF die Ionisation innerer Schalen für die emittierte Strahlung

relevant ist, hat die chemische Bindung, außer in Ausnahmefällen bei sehr leichten Elementen, keinen Einfluß auf das gemessene Spektrum. In den allermeisten Fällen werden bei der XRF die $K\alpha_{1,2}$ - oder $L\alpha_1$ -Linien des charakteristischen Spektrums zur Analyse benutzt, da diese die höchste Intensität aufweisen.

Zur quantitativen Analyse wird einer gemessenen Intensität, durch Intensitätsvergleich mit zuvor gemessenen Standardproben bekannter Zusammensetzung, ein bestimmter Elementanteil der Probe zugeordnet. Die Intensität der jeweils emittierten Spektrallinien ist jedoch von zahlreichen Parametern abhängig. Insbesondere sind hier die sogenannten Matrixeinflüsse zu erwähnen, welche als Sammelbegriff für zahlreiche Faktoren, wie die Eindringtiefe der Primärstrahlung, die Abschwächung beim Austritt aus der Probe, Sekundäranregungen durch die charakteristische Strahlung anderer Probenatome, usw., benutzt wird [Jenk95, Hahn 84]. Dadurch kann eine korrekte quantitative Analyse ein recht schwieriges Unterfangen sein. Im Falle der Anwendung der XRF auf dünne Filme liegen jedoch sehr günstige Verhältnisse vor, die relativ einfach eine korrekte Kalibrierung erlauben und darüber hinaus auch noch weitere Rückschlüsse zulassen.

2.3 Theoretische Betrachtungen zur Analyse dünner Schichten mit der XRF

In [Jenk95, Kata90] wird gezeigt, daß die Intensität einer charakteristischen Spektrallinie I_i (Wellenlänge λ_i) eines bestimmten Elementes i durch folgenden Ausdruck beschrieben werden kann:

$$I_i = \{C_i \cdot K(\lambda_S) / \mu_T(\lambda_i)\} \cdot \{1 - \exp[-\mu_T(\lambda_i) \cdot \rho \cdot d]\} \quad (2.1)$$

Dabei steht C_i für den Gewichtsanteil des Elementes i , ρ für die Probendichte und d für die Probendicke. Der Faktor $K(\lambda_S)$ schließt alle Konstanten ein, die z. B. aus der Spektrometergeometrie oder der Anregungswahrscheinlichkeit unter den gegebenen Bedingungen erwachsen. K ist dabei auch eine Funktion der Wellenlänge λ_S der Primärstrahlung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hier in (2.1) die Vereinfachung gemacht, daß nur eine Wellenlänge λ_S der Primärstrahlung zur Anregung der Probe beiträgt. In einer integralen Form von (2.1) kann das gesamte Röhrenspektrum berücksichtigt werden. Eine detailliertere Beschreibung würde hier zu weit gehen, kann aber in [Jenk95, Kata90] gefunden werden. Der Großteil der Matrixeinflüsse wird durch den totalen Massenschwächungskoeffizienten $\mu_T(\lambda_i)$ ausgedrückt. Dieser Koeffizient beschreibt die Abschwächung einer Spektrallinie der Wellenlänge λ_i und ist abhängig vom Probenmaterial. Falls die Probe aus mehr als einem Element zusammengesetzt ist, wird $\mu_T(\lambda_i)$ definiert als:

$$\mu_T(\lambda_i) = \mu_k(\lambda_i)C_k \quad (2.2)$$

wobei $\mu_k(\lambda_i)$ der Massenschwächungskoeffizient des Elements k (bei Wellenlänge λ_i) und C_k sein Massenanteil ist. Die Absorption der Primärstrahlung durch die Probenmatrix kann ebenfalls in diesem Faktor berücksichtigt werden. Aus (2.1) und (2.2) wird deutlich, daß die Intensität einer gemessenen Spektrallinie nicht nur von der jeweiligen Elementkonzentration des Elements, sondern auch von den Anteilen der anderen Elemente abhängt.

Falls wie im Falle dünner Schichten der Exponentialfaktor in (2.1) klein wird, kann (2.1) ersetzt werden durch:

$$I_i = K(\lambda_s) \cdot C_i \cdot \rho \cdot d \quad (2.3)$$

Zwei wichtige Eigenschaften für die Anwendung auf dünne Schichten sind aus (2.3) ersichtlich:

- Der komplizierte Faktor $\mu_T(\lambda_i)$, welcher den Matrixeinfluß repräsentiert, ist nicht mehr in der Formel enthalten. Das bedeutet, daß die Matrixeffekte im Falle sehr dünner Schichten vernachlässigt werden können.
- Die Intensität für einen gegebenen Massenanteil ist nur von der jeweiligen Masse pro Flächeneinheit $\rho \cdot d$ (Massenbelegung) abhängig. Die Abhängigkeit zwischen Massenbelegung und gemessener Intensität ist dabei linear.

Nun wird die Gültigkeit der Näherung in (2.3) für dünne Chalkopyritfilme überprüft. Wenn die Dicke einer dünnen Schicht unter ansonsten gleichen Meßbedingungen erhöht wird, nimmt wie zuvor beschrieben die gemessene Intensität der Spektrallinien zunächst linear zu. Ab einer gewissen Dicke ist bei weiterer Zunahme der Schichtdicke keine weitere Intensitätserhöhung mehr zu beobachten. Der Verlauf der Intensität I , aufgetragen über die Schichtdicke d , wird durch eine leicht umgewandelte Form von (2.1) gegeben, in welcher I in Verhältnis zur Intensität bei unendlicher Dicke I_0 gesetzt wird:

$$I/I_0 = 1 - \exp\{-\mu_T(\lambda_i) \cdot \rho \cdot d\} \quad (2.4)$$

Um eine aussagekräftige Größe zu erhalten, welche für jedes der Elemente einer Probe die Dicke der analysierten Schicht beschreibt, wird die Informationstiefe definiert. Dies ist die Tiefe aus der 90 % der Intensität der jeweiligen Spektrallinie eines Elementes stammen, die aus

einer unendlichen dicken Probe emittiert wird. In Abbildung 2.3 wird der Graph von Gleichung (2.4), zusammen mit der Informationstiefe für die Gallium $K\alpha_{1,2}$ -Linie in CuGaSe_2 Bulkmaterial und der typischen Schichtdicke für Chalkopyritabsorber gezeigt. Der Verlauf der Kurve aus (2.4) ist dabei für alle Spektrallinien derselbe, jedoch weichen die jeweiligen Informationstiefen voneinander ab, was je nach Element in unterschiedlichen Skalierungen der x-Achse resultiert. Die entsprechenden Informationstiefen für die in CuGaSe_2 und CuInSe_2 vorkommenden Elemente werden in Tabelle 2.1 aufgeführt. Je größer die Informationstiefe im Verhältnis zur Schichtdicke ist, desto besser ist die lineare Näherung und desto eher treffen die aus (2.3) gewonnenen Schlußfolgerungen zu.

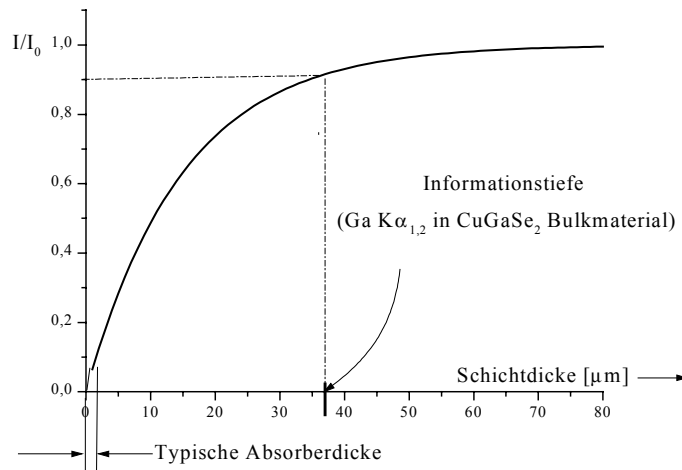


Abb. 2.3: Zunahme der Intensität gegen die Schichtdicke entsprechend Gleichung (4). Um die Größenverhältnisse zu verdeutlichen, ist in der Abbildung auch die typische Dicke einer Chalkopyrit-Absorberschicht und als Beispiel die Informationstiefe der $\text{Ga } K\alpha_{1,2}$ Linie in CuGaSe_2 eingezeichnet.

Tab. 2.1: Informationstiefe ($K\alpha_{1,2}$) der jeweiligen Spektrallinien in CuGaSe_2 und CuInSe_2 Bulkmaterial in μm .

	Cu	Ga	In	Se
CuGaSe_2	62.7	38.5	-	38.3
CuInSe_2	37.3	-	181.5	48.5

Im Schichtdickenbereich typischer Chalkopyritabsorber ist in sehr guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und gemessener Intensität der Spektrallinien

gegeben. Die XRF ist daher hervorragend dazu geeignet, die Schichtdicke dünner Filme zu bestimmen. Ein weiterer Vorteil der großen Eindringtiefe bei der Analyse dünner Chalkopyritschichten ist, daß Oberflächeneffekte, Korngrößen und Inhomogenitäten keine Rolle spielen. Um einen Einfluß auf die Meßergebnisse zu haben, müßte die Korngröße, bzw. die Ausdehnung der Inhomogenitäten über die Schichttiefe, im nichtlinearen Bereich von Abbildung 2.3 liegen.

2.4 Beispiele der qualitativen XRF-Analyse dünner Schichten

In Abb. 2.4 sind als Beispiel zwei übereinandergelegte qualitative Messungen eines Elementschichtstapels und der resultierenden CuGaSe_2 Schicht nach einem Prozessierungsschritt abgebildet. Auf den Herstellungsprozeß und die Eigenschaften entsprechender Schichten wird in Kapitel 3 eingegangen. Die Messungen wurden mit einem sequentiellen XRF-WDX Spektrometer (SRS 3000, Bruker AXS, Rh-Anode) aufgenommen. Der relevante 2θ -Bereich wurde dabei kontinuierlich durchlaufen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in der Abbildung nur die $K\alpha_{1,2}$ -Spektrallinien von Kupfer, Gallium und Selen beschriftet, der abgebildete 2θ -Bereich gibt nur einen kleinen Teil des gesamten Spektrums wieder.

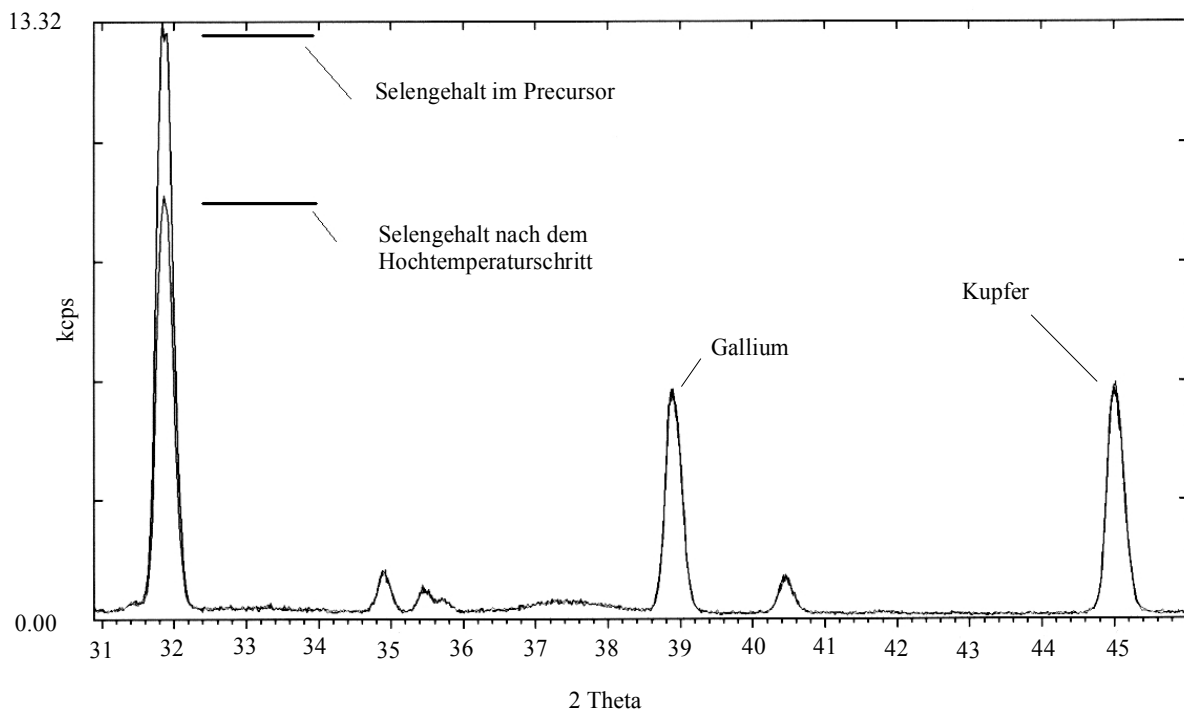


Abb. 2.4: XRF-WDX Messungen einer dünnen Schicht aus Kupfer, Gallium und Selen als Elementschichtstapel und nach einem Hochtemperaturschritt, bei welchem die Synthese der Elemente zu polykristallinem CuGaSe_2 erfolgte. In der Abbildung wird die gemessene Intensität gegen den jeweiligen 2θ -Winkel des Detektors aufgetragen.

Zunächst fällt die weitgehende Überlappung der beiden Spektren mit Ausnahme des Selenpeaks auf. Dies verdeutlicht den geringen Einfluß der Matrixeffekte bei der XRF-Analyse dünner Schichten auch bei so unterschiedlichem Probenaufbau wie dies hier der Fall ist. Zudem ist die Übereinstimmung der Intensitäten ein Hinweis auf die hohe Reproduzierbarkeit der Messungen. Die Übereinstimmung erlaubt aber auch noch weitere Rückschlüsse.

Da die gemessenen $K\alpha_{1,2}$ -Intensitäten, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, proportional zur jeweiligen Massenbelegung eines Elementes sind, können die Elementanteile in verschiedenen Proben direkt verglichen werden. In Abbildung 2.4 ist ersichtlich, daß sowohl die Kupfer- wie auch die Galliummenge der Probe unverändert bleibt, während die Selenmenge nach dem Hochtemperaturschritt deutlich geringer ist. Aufgrund der Proportionalität kann hieraus auch direkt abgelesen werden, wieviel Prozent des ursprünglich vorhandenen Selens von der Probe abgedampft sind.

Die laterale Auflösung der XRF im Ortsraum ist relativ gering und wird durch die benutzte Probenhalteröffnung festgelegt. Sie darf nicht zu klein gewählt werden, um ausreichende Intensitäten zu gewährleisten. In dieser Arbeit wurde zumeist ein kreisförmiger Bereich von 8 mm Durchmesser untersucht, in seltenen Fällen wurde auch mit einem Durchmesser von 23 mm gearbeitet. Die geringe Ortsauflösung ist zwar nicht wünschenswert, aber auch keine so schwerwiegende Beeinträchtigung, wie dies zunächst erscheinen mag. Die Analyse einzelner Körner ist mit der XRF somit zwar nicht möglich, jedoch erstrecken sich die Änderungen der lateralen Eigenschaften bei aufgedampften (oder durch andere Techniken aufgebracht) dünnen Schichten üblicherweise über relativ große Bereiche. Der analysierte Flächenbereich kann auch bei aufeinanderfolgenden Messungen in kleinen Schritten verschoben werden, wodurch auch Änderungen der lateralen Eigenschaften in kleineren Bereichen als jener der Halteröffnung gemessen werden können.

Da die Eindring- und Informationstiefe bei der XRF wesentlich größer als die typische Schichtdicke von Chalkopyritabsorbern ist, kann nicht nur der Absorber allein, sondern auch die komplette Solarzellenstruktur analysiert werden. Im Falle von Solarzellen auf der Basis von Chalkopyritabsorbern bedeutet dies, daß z. B. die Dicke der sehr dünnen CdS-Pufferschicht, wie auch die Dicke des Molybdän-Rückkontaktes und der ZnO-Fensterschicht zusammen mit Dicke und Zusammensetzung des Absorbers gemessen werden kann. Die große Zahl an Elementen, die bei einer derartigen Multischichtanalyse auftreten, führt im Falle der XRF-WDX aufgrund der guten Energieauflösung nicht zu Linienüberlagerungen. Bei der Analyse von Cu(InGa)(SeS)_2 Absorbern liegt die Schwefel $K\alpha_{1,2}$ -Linie sehr dicht beim Molybdän $L\alpha_1$ -Signal des Rückkontaktes. Mit dem in dieser Arbeit benutzten XRF System konnten die Signale jedoch durch die Verwendung eines Ge-Analysatorkristalls aufgelöst werden.

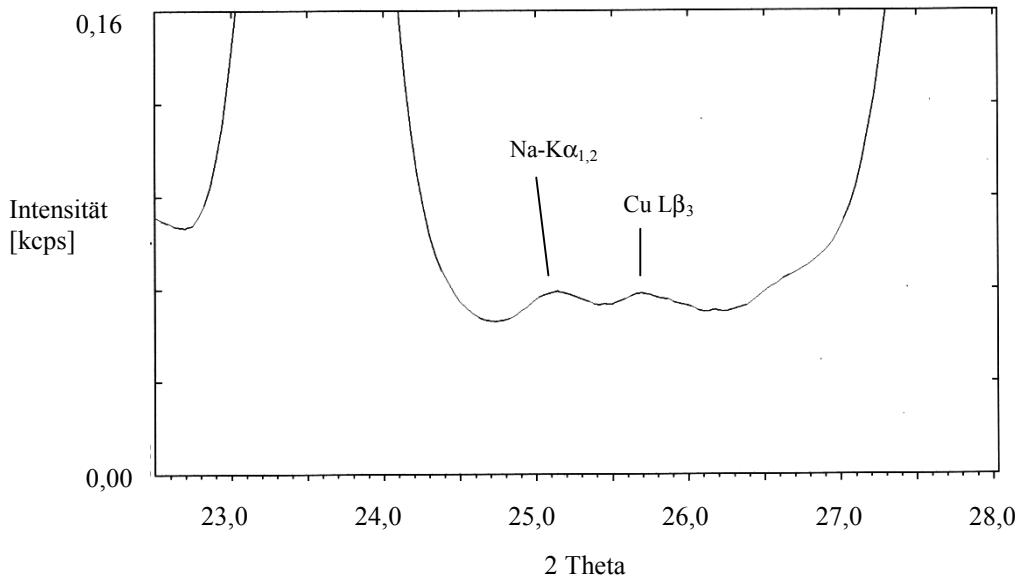


Abb. 2.5: Das Natrium $K\alpha_{1,2}$ -Signal liegt dicht bei einer schwachen Spektrallinie von Kupfer.

Die Analyse des Natriumgehalts von Chalkopyritabsorbern muß hingegen als problematisch bezeichnet werden. Geringe Mengen an Natrium erwiesen sich als günstig für die photovoltaischen Eigenschaften von Chalkopyrit-Solarzellen [Wada97, Prob96]. Das Natrium kann dabei entweder aus dem Substratmaterial eindiffundieren, oder gezielt während der Absorberherstellung eingebracht werden. Eine Messung der üblicherweise eingesetzten Natriummenge mit der XRF ist prinzipiell möglich, wenn die analysierte Fläche groß genug gewählt wird. Allerdings liegt eine schwache Spektrallinie von Kupfer ($Cu L\beta_3$) sehr dicht bei dem ebenfalls schwachen $K\alpha_{1,2}$ -Signal des Natriums und verursacht eine Linienüberlagerung. Wird die Empfindlichkeit durch Verwendung eines gröbereren Kollimators erhöht, verschmelzen beide Signale aufgrund der geringeren Energieauflösung. Bei Verwendung des feineren Kollimators nimmt hingegen die schon geringe Intensität der Signale weiter ab. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der geringen Energie der charakteristischen Natrium $K\alpha_{1,2}$ -Linie, die zu einer sehr begrenzten Informationstiefe in der Größenordnung der Chalkopyrit-Schichtdicke resultiert. Eine lineare Abhängigkeit zwischen der Materialmenge dieses Elements und gemessener Intensität ist daher in diesem Fall nicht mehr gegeben, was eine quantitative Analyse erschwert. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Element inhomogen über die Schichttiefe verteilt ist. Eine quantitative Messung des Natriumgehalts ist somit stark vom jeweiligen Probenaufbau abhängig und ist generell als schwierig zu bezeichnen. Es ist jedoch möglich, z. B. eine Natriummenge zu bestimmen, die vor der Deposition der Absorberschicht auf dem Rückkontakt aufgebracht wird. In Abb. 2. 5 wird ein XRF-WDX Scan einer $CuGaSe_2$ -Schicht mit hohem Natriumgehalt im Bereich der Natrium $K\alpha_{1,2}$ -Linie gezeigt.

Abbildung 2.6 zeigt die Scans zweier CdS-Schichten, die im chemischen Bad abgeschieden wurden. Das Signal höherer Intensität stammt von einer typischen Pufferschicht auf einem Chalkopyritabsorber. Der Scan geringerer Intensität wurde bei derselben Probe auf der Rückseite, also von der gleichzeitig auf dem Glassubstrat abgeschiedenen CdS-Schicht aufgenommen. Die unterschiedliche Massenbelegung ist direkt aus der Abbildung erkennbar. Auf dem Chalkopyrit wird deutlich mehr CdS abgeschieden als auf dem Substratglas. Obwohl die abgeschiedenen Filme sehr dünn (20 bzw. 50 nm) sind, ist mit der XRF eine Schichtdickenbestimmung möglich. Die Kalibrierung erfolgte in diesem Fall durch auf Glas abgeschiedenen CdS-Filmen deren Dicke mittels optischer Techniken bestimmt wurde. Eine Schichtdickenmessung des CdS ist durch diese Methoden auf dem Chalkopyrit nicht möglich. Auf die Messung der ZnO-Fensterschichten wird hier nicht näher eingegangen, eine verlässliche Bestimmung der Schichtdicke ist jedoch problemlos möglich.

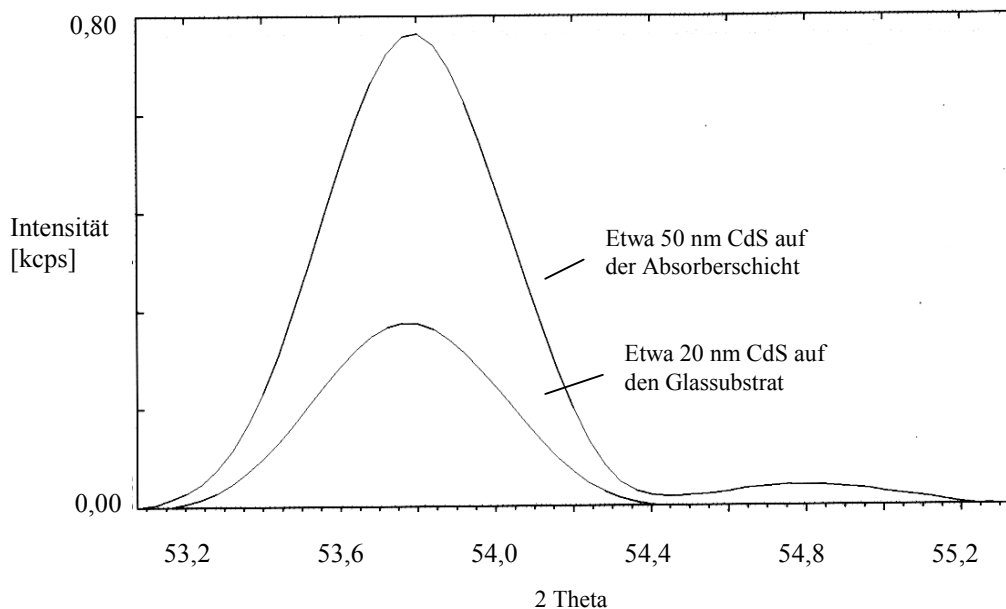


Abb. 2.6: Das Cadmiumsignal einer typischen Pufferschicht, aufgebracht durch Abscheidung aus dem chemischen Bad, auf einem Chalkopyritabsorber. Der zweite Scan in der Abbildung wurde auf der Rückseite der-selben Probe aufgenommen, und zeigt somit die gleichzeitig abgeschiedene Menge Cadmium auf dem Glassubstrat. Deutlich erkennbar sind die unterschiedlichen Cadmiummengen auf Glas und Chalkopyrit.

2.5 Kalibrierung zur Durchführung quantitativer Messungen

Bei der quantitativen Messung wird der Intensität einer bestimmten Spektrallinie eine Konzentration bzw. ein Massenanteil des entsprechenden Elementes zugeordnet. Es gibt zahlreiche Faktoren, welche neben dem Massenanteil des Elements in der Probe die Intensität der Spektrallinien beeinflussen, was zur Fehlinterpretationen der Meßwerte führen kann. Um

verwertbare Ergebnisse zu erhalten, muß das System zuvor mit Standards bekannter Zusammensetzung kalibriert werden. Für gewöhnlich, insbesondere im industriellen Einsatz, wird hierzu auf zertifizierte Standardproben zurückgegriffen, die in Zusammensetzung und Aufbau den unbekannt Proben möglichst gut entsprechen sollten. Für die Arbeit im Laborbetrieb sind derartige Standardproben jedoch zumeist nicht erhältlich bzw. deren Zusammensetzung ist nicht genau genug bestimmt, um als brauchbare Standards zu dienen. Die in Abschnitt 2.3 beschriebenen Eigenschaften der XRF, in Bezug auf deren Anwendung zur Analyse dünner Filme, erlauben jedoch eine Kalibrierung der Meßapparatur trotz dieser Schwierigkeiten. Da die Matrixeinflüsse in diesem Fall stark unterdrückt sind, können Standardproben einfacheren Aufbaus, deren Zusammensetzung und Dicke besser bestimmbar sind, benutzt werden. Die verbleibenden, geringen Matrixeinflüsse können dann durch eine entsprechende Software rechnerisch berücksichtigt werden. Je dicker die Schichten, um so stärker werden sich die Matrixeinflüsse auswirken und um so wichtiger wird die Korrektur dieser Effekte durch die Software.

Eine Software auf der Basis der sogenannten Fundamentalparameter ist in diesem Fall die geeignetste Wahl. Der Begriff Fundamentalparameter ist ein kollektiver Begriff für die Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Materie. Er umfaßt somit die Matrixeinflüsse aber auch weitere Effekte, wie z. B. das Spektrum der Primärstrahlung oder auch die Spektrometereometrie. Die Software sollte nicht nur in der Lage sein, die Matrixeffekte zu erfassen, sondern sollte auch die zu erwartenden Intensitäten aufgrund von Berechnungen simulieren können. Durch Anwendung eines entsprechenden Programmes wird die Benutzung auch nicht matrixangepaßter Standards möglich. Bei der Kalibration wird dann die jeweils gerätespezifische Intensität für die entsprechende Spektrallinie erfaßt und erlaubt die weitere Verarbeitung der Meßsignale unter gleichen Meßbedingungen durch die Software. Die Menge der geeigneten Standards wird damit erheblich erweitert und umfaßt z. B. aufgedampfte Dünnschichten reiner Elemente mit bekannter Massenbelegung (Wiegen vor und nach dem Aufdampfen), Bulkproben der reinen Elemente oder von Verbindungen bekannter Zusammensetzung (GaAs-Wafer, Einkristalle von Verbindungen geringer Phasenbreite,...). Im Prinzip ist dabei eine einzige Standardprobe ausreichend. Für die hier besprochene Probenklasse wäre dies eine Absorberschicht bekannter Dicke und Zusammensetzung, die als Referenz zur Messung der unbekannt Proben dient. Ein Vergleich in Bezug auf die Referenzschicht ist somit sehr einfach möglich, jedoch bleibt in diesem Fall die Unsicherheit über die Richtigkeit der angegebenen Konzentrationen der Standardprobe. Werden hingegen mehrere Standardproben eingesetzt, erlaubt die Analyse der Abweichungen von jeweils gemessenen und für den entsprechenden Probenaufbau berechneter Intensitäten eine Abschätzung der Qualität der Kalibration und der ausgeführten Berechnungen.

Die Anwendung von nicht matrixangepaßten Standardproben bei der XRF-Analyse wird durch die große Informationstiefe erleichtert. Wegen dieser Eigenschaft haben Oberflächeneffekte, wie z. B. die Ausbildung von Oxidschichten an der Oberfläche von Standardproben, einen wesentlich geringeren Einfluß auf die gemessenen Intensitäten als bei oberflächensensitiveren Methoden wie der EPMA.

2.6 Reproduzierbarkeit und Genauigkeit

Fehler sind ein unvermeidbarer Begleitumstand jeder Messung und auch die XRF-Analyse ist hiervon nicht ausgenommen. Um eine Aussage über die Exaktheit von XRF-Messungen geben zu können, ist zunächst eine kurze Diskussion der benutzten Begriffe notwendig, da diese häufig in verschiedener Weise benutzt werden.

Es gibt zahlreiche mögliche Fehlerquellen, die hier nicht einzeln aufgelistet werden können. Es wird jedoch eine Einteilung der aus ihnen resultierenden Unsicherheiten des Meßergebnisses vorgenommen. Es gibt:

- Kurzfristige Fluktuationen des Meßergebnisses, die zu Schwankungen um einen Mittelwert führen, wenn die Messung mehrfach wiederholt wird.
- Fluktuationen der Meßwerte über einen längeren Zeitraum (Drift). Diese Schwankungen können sowohl statistischen, wie auch systematischen Charakter haben.
- Systematische Fehler, die zu einer konstanten Verschiebung der Meßwerte im Vergleich zum tatsächlichen Wert führen.

In dieser Arbeit wird für die Beschreibung der Schwankungen um einen jeweiligen Mittelwert des Ergebnisses der Begriff Reproduzierbarkeit benutzt. Je besser die Reproduzierbarkeit, desto dichter liegen die Ergebnisse bei einem gemeinsamen Mittelwert, wenn eine Probe wiederholt gemessen wird.

Systematische Abweichungen werden hier durch den Begriff der Genauigkeit beschrieben. Je höher die Genauigkeit, um so dichter liegen die Meßwerte beim tatsächlichen Wert.

Die herausragende Eigenschaft der XRF-WDX Analyse von Chalkopyrit-Solarzellen, im Vergleich zu anderen Meßmethoden, ist die Reproduzierbarkeit. Die Faktoren mit dem größten Einfluß auf die Reproduzierbarkeit sind die Meßzeit und die Intensität der jeweiligen Spektrallinie. Zwei typische Beispiele für die Zeitabhängigkeit der Standardabweichung werden in Abbildung 2.7 gezeigt. Dort sind die Standardabweichungen der Kupfer und Indium $K\alpha_{1,2}$ -Linien einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Schicht nach jeweils zehn Messungen über die Meßzeit aufgetragen. Die analysierte Fläche hatte einen Durchmesser von 23 mm. In den Tabellen 2.2

und 2.3 sind die Standardabweichungen und die arithmetischen Mittelwerte der $K\alpha_{1,2}$ -Intensitäten einer Cu(In,Ga)Se₂ Absorberschicht bei analysierten Flächen von 8 bzw. 23 mm Durchmesser aufgelistet. Die Standardabweichungen wurden dabei wieder nach jeweils 10 Messungen mit Meßzeiten von 2, 20 und 80 Sekunden bestimmt. Als Einheit der Intensität ist dabei die Zählrate pro Sekunde (engl.: „kilo counts per second“ oder kcps) angegeben. Eine verlängerte Meßzeit führt daher nicht zu einem höherem Mittelwert, sondern verbessert das Signal zu Untergrund Verhältnis, wie auch in den Tabellen anhand der Standardabweichung ersichtlich ist.

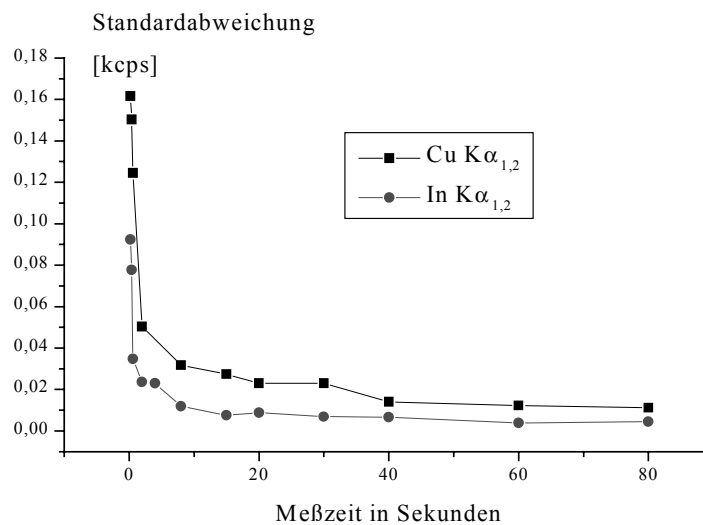


Abb. 2.7: Standardabweichung der Cu und In $K\alpha_{1,2}$ -Linien aufgetragen über die Meßzeit (23 mm Becheröffnung). Es wurden jeweils zehn aufeinanderfolgende Messungen durchgeführt.

Während die Standardabweichungen nur eine geringe Abhängigkeit von der analysierten Probenfläche aufweisen, erhöht sich die Zählrate des Mittelwertes bei vergrößerter analysierter Fläche beträchtlich. Um ein gutes Signal zu Untergrund-Verhältnis zu erhalten, darf die analysierte Probenfläche daher nicht zu klein gewählt werden. Eine Verbesserung dieses Verhältnisses durch Erhöhung der Meßzeit ist dabei, wie am Verlauf der Kurven in Abb. 2.7 und den Eintragungen der Tabellen 2.2 und 2.3 ersichtlich, nur bis zu einer gewissen Grenze möglich. Die Standardabweichung wird auch bei langen Meßzeiten nicht völlig verschwinden.

Ein zusätzlicher Fehler, der durch eine Verlängerung der Meßzeit nicht ausgeglichen werden kann, wird durch die geringfügig veränderten Meßbedingungen verursacht, wenn Messungen nicht direkt hintereinander ausgeführt werden. Dies kann durch geringe Verschiebungen der Meßposition beim Aus- und Einschleusen einer Probe oder auch durch leicht veränderte Spektrometerbedingungen, z. B. Temperaturschwankungen des Zählrohrgases, bedingt sein.

Um die hierdurch verursachten Schwankungen der Ergebnisse zu demonstrieren, wurde die Messung der Probe aus Tabelle 2.3 wiederholt, jedoch wurde die Probe nach jeder der 10 Messungen (80 Sek., 23 mm) aus dem Spektrometer ausgeschleust. Zwischen den einzelnen Messungen verstrichen dabei jeweils mehrere Stunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4 wiedergegeben. Im Vergleich zur Standardabweichung aus Tab. 2.3 ergibt sich in diesem Fall ein zusätzlicher Fehler von ähnlicher Größe.

Tab. 2.2: Mittelwert und Standardabweichung, 8 mm Durchmesser der analysierten Probenfläche.

	Cu	Ga	In	Se	Mo	Na
Mittelwert [kcps]	5.1870	0.7958	0.6750	9.9091	18.493	0.0277
Standardabweichung in [kcps] nach						
2 Sek.	0.1705	0.0484	0.0815	0.2614	0.4319	0.0351
20 Sek.	0.0140	0.0056	0.0078	0.0200	0.0248	0.0083
80 Sek.	0.0128	0.0052	0.0041	0.0134	0.0211	0.0037

Tab. 2.3: Mittelwert und Standardabweichung, 23 mm Durchmesser der analysierten Probenfläche.

	Cu	Ga	In	Se	Mo	Na
Mittelwert [kcps]	40.6240	7.1735	6.4427	77.461	122.45	1.0466
Standardabweichung in [kcps] nach						
2 Sek.	0.1616	0.0780	0.0924	0.2667	0.9625	0.0599
20 Sek.	0.0230	0.0083	0.0088	0.0304	0.0426	0.0321
80 Sek.	0.0112	0.0044	0.0045	0.0071	0.0341	0.0031

Wenn verschiedene aber ähnliche Proben direkt verglichen werden, kann der geringste auflösbare Konzentrationsunterschied abgeschätzt werden. Entsprechend Abschnitt 2.3 ist bei typischen Chalkopyrit-Absorberschichten ein proportionaler Zusammenhang zwischen den Intensitäten der $K\alpha_{1,2}$ -Spektrallinien und der Massenbelegung der jeweiligen Elemente gegeben. Ordnet man der Probe aus Tabelle 2.4 nun z. B. einen Kupfergehalt von ca. 25 Atomprozent zu, kann man aus der Größe der Standardabweichung die zu erwartende

Schwankung des Meßergebnisses in Atomprozent errechnen. Beim gewählten Beispiel, mit einem Mittelwert der Cu $K\alpha_{1,2}$ -Spektrallinie von 40,624 kcps und einer Standardabweichung von 0,0206 kcps, entspricht dies einer Schwankung von $\pm 0,0126$ Atomprozent. Nimmt man nun an, daß sich zwei ähnliche Proben gerade noch unterscheiden lassen falls ihre jeweiligen Konzentrationsunterschiede mindestens der zweifachen Standardabweichung entsprechen, ergibt sich ein auflösbarer Konzentrationsunterschied von ca. 0,025 Atomprozent. In Tabelle 2.4 sind die entsprechend errechneten Konzentrationsunterschiede für die anderen Elemente der Absorberschicht angegeben, wobei ein Galliumgehalt von sechs Prozent vorlag. Spezielle Aufmerksamkeit muß der Messung der Indium $K\alpha_{1,2}$ -Linie gelten, da in diesem Fall eine vergleichsweise geringe Intensität trotz des hohen Elementanteils von 19 Atomprozent vorliegt. Durch die Primärstrahlung der Rh-Anode wird die Indium $K\alpha_{1,2}$ -Linie nur unzureichend angeregt, was in einem schlechteren Signal/Untergrund-Verhältnis im Vergleich zu den anderen Elementen führt. Die $L\alpha_1$ -Linie liefert höhere Intensitäten, dennoch ist die $K\alpha_{1,2}$ -Linie aufgrund der höheren Informationstiefe für quantitative Messungen vorzuziehen.

Tab. 2.4: Abschätzung der minimal auflösbaren Konzentrationsunterschiede ähnlicher CIGS Schichten anhand der gemessenen Intensitäten und Standardabweichungen (nach jeweils 10 Messungen) einer Beispielschicht. Der Durchmesser der analysierten Fläche war 23 mm, die Meßzeit pro Linie betrug 80 Sekunden. Zusammensetzung der Schicht in Atomprozent: Cu: 25 ; In: 19 ; Ga: 6 ; Se: 50. Die Probe wurde zwischen den Messungen jeweils aus dem Spektrometer aus- und wieder eingeschleust.

	Cu	Ga	In	Se
Mittelwert [kcps]	40.615	7.1712	6.4537	77.469
Standardabw. in [kcps] nach 80 Sek.	0.0206	0.0066	0.0097	0.0234
Auflösbare Konzentrations- unterschiede	0.025 at %	0.013 at %	0.05 at %	0.030 at %

Über längere Zeiträume kann es zu systematischen Verschiebungen der Analyseergebnisse kommen, was auf sich langsam ändernde Meßbedingungen zurückzuführen ist. Typische Beispiele hierfür wären Alterungseffekte der Röntgenröhre oder der Detektoren. Systematische Verschiebungen können durch Vergleich mit Referenzproben entdeckt und durch eine Rekalibration der Software berücksichtigt werden.

Neben systematischen Verschiebungen aufgrund sich langsam ändernder Meßbedingungen ist eine systematische Abweichung vom tatsächlichen Wert zumeist durch eine fehlerhafte Kalibrierung verursacht. Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, reicht im Prinzip eine einzige Absorberschicht bekannter Zusammensetzung und Dicke zur Kalibration aus. Sind die Angaben von Konzentration und Dicke dieser Standardprobe absolut exakt, ist das Gerät perfekt kalibriert. Fehler sind dann lediglich durch die Reproduzierbarkeit der Messung bedingt (entsprechend Tabelle 2.4) und liegen verteilt um den wahren Wert der jeweiligen Konzentration. Dies gilt jedoch uneingeschränkt nur für Proben, die in ihrem Aufbau dem der Standardprobe sehr ähnlich sind. Mit zunehmenden Unterschieden in Konzentration oder Dicke nimmt die Notwendigkeit ausgleichender Berechnungen durch die Software zu, auch wenn, aufgrund der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Eigenschaften, der Matrixeinfluß bei der Anwendung der XRF auf dünne Schichten wesentlich geringer ist als bei anderen Meßmethoden.

Es muß ebenfalls berücksichtigt werden, daß ein Fehler bei der Bestimmung eines der Elemente sich durch die Berechnungen der Software auch auf die anderen Elemente auswirken wird. Generell wird die korrekte Analyse bei erhöhter Anzahl der Elemente schwieriger. Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, ist bei Anwendung einer Software auf der Basis der Fundamentalparameter zumindest eine Abschätzung der Qualität der Berechnungen möglich.

Zunächst kann die Korrektheit der Berechnungen anhand der gemessenen und theoretisch berechneten Intensitäten verschiedener Standardproben mit unterschiedlichem Aufbau (Filme und Volumenproben reiner Elemente oder Verbindungen bekannter Zusammensetzung) geprüft werden. Liegen die berechneten und gemessenen Werte alle sehr dicht bei einer gemeinsamen Eichkurve, spricht dies für eine korrekte Berücksichtigung der Matrixeffekte. Ein anderer Weg besteht darin, alle Elemente bis auf eines zu messen und die Konzentration der Verbleibenden als Rest zu 100 % zu definieren. Wird dies für alle Komponenten wiederholt, kann die Konsistenz der Berechnungen und die Qualität der Kalibration am Grad der Übereinstimmung der erhaltenen Ergebnisse überprüft werden.

Eine interessante Eigenschaft der Mehrschichtanalyse ist die Möglichkeit der Schichtdickenmessung nicht nur direkt aus der Intensität der Spektrallinien der Schicht, sondern auch durch die Abschwächung der Intensität einer darunter liegenden (Substrat) Schicht. Auch diese Eigenschaft kann zur Überprüfung der Konsistenz der Meßergebnisse, insbesondere bei Systemen mit mehreren übereinander liegenden Lagen, herangezogen werden.

2.7 Analyse der Elementverteilung über die Schichttiefe

Wenn nicht die $K\alpha_{1,2}$ -Spektrallinien, sondern statt dessen die $L\alpha_1$ -Linien geringerer Energie herangezogen werden, wird die Analyse oberflächensensitiver. Die Informationstiefe ist wieder (Abbildung 2.3) definiert als die Tiefe, aus welcher 90 % der gemessenen Strahlung einer imaginären Bulkprobe emittiert wird. Im Falle von Chalkopyriten liegt diese Informationstiefe bei etwa $1\ \mu\text{m}$, bei Indium etwas höher. Der Großteil der Strahlung stammt dabei aber aus einer Schicht, die wesentlich dichter an der Oberfläche liegt, wie aus dem Verlauf der Kurve in Abbildung 2.3 ersichtlich ist, wenn die x-Achse entsprechend einer Informationstiefe von einem Mikrometer reskaliert wird. Für typische Schichtdicken von Chalkopyritabsorbern ist die Sättigungsdicke der $L\alpha_1$ -Linien erreicht, was heißt, daß die Linienintensitäten von der Schichtdicke unabhängig sind. Durch die geringere Energie, sind die Linien stärkeren Matrixeffekten als die $K\alpha_{1,2}$ -Spektrallinien unterworfen. Diese Matrixeffekte können im Prinzip, ebenso wie die unterschiedliche Informationstiefe der einzelnen Elemente, durch Berechnungen auf Basis der Fundamentalparameter berücksichtigt werden. Eine quantitative Analyse ist daher im Prinzip möglich, aufgrund der komplizierteren Verhältnisse wird jedoch die Verlässlichkeit geringer sein als im Fall der $K\alpha_{1,2}$ -Spektren. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit die $L\alpha_1$ -Spektren nur qualitativ, vergleichend eingesetzt. Da für die untersuchte Probenklasse keine Gefahr der Linienüberlagerung besteht, können Kollimatoren größerer Öffnungswinkel benutzt werden, um das Nettosignal zu erhöhen. Trotz der geringeren Linienenergie weisen die Spektren daher ein gutes Signal zu Rauschverhältnis auf, durchaus vergleichbar mit dem der $K\alpha_{1,2}$ -Spektren, was auch in den folgenden Abbildungen ersichtlich wird. Selbst wenn auf quantitative Messungen verzichtet wird, sind durch die Analyse der $L\alpha_1$ -Spektren wichtige Rückschlüsse möglich.

In den Abbildungen 2.8 und 2.9 wird dies im folgenden anhand von vier $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Proben demonstriert. Die vier Proben sind unterschiedlich prozessierte Stücke ein und desselben Precursors, was den direkten Vergleich der Signale möglich macht. Der Precursor wurde dabei in H_2Se bei unterschiedlichen Temperaturen selenisiert. Die in den Abbildungen gezeigten Temperaturen entsprechen a: $300\ \text{°C}$, b: $400\ \text{°C}$, c: $500\ \text{°C}$ und d: $600\ \text{°C}$. In Abbildung 2.8 sind die $K\alpha_{1,2}$ -Signale der Elemente abgebildet. Wie bereits beim Beispiel der CuGaSe_2 -Schicht in Abschnitt 2.4, ist wieder eine sehr gute Übereinstimmung der Kurven, mit Ausnahme des Selens, zu erkennen. Dies bedeutet, daß sich die Gesamtmenge dieser Elemente durch die Prozessierung nicht verändert, also keine Materialverluste oder Verschiebungen im Mengenverhältnis der Metalle auftreten. Lediglich der Selengehalt der Probe wird mit zunehmender Prozeßtemperatur erhöht.

2. Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse auf Chalkopyrit-Absorberschichten und Solarzellen

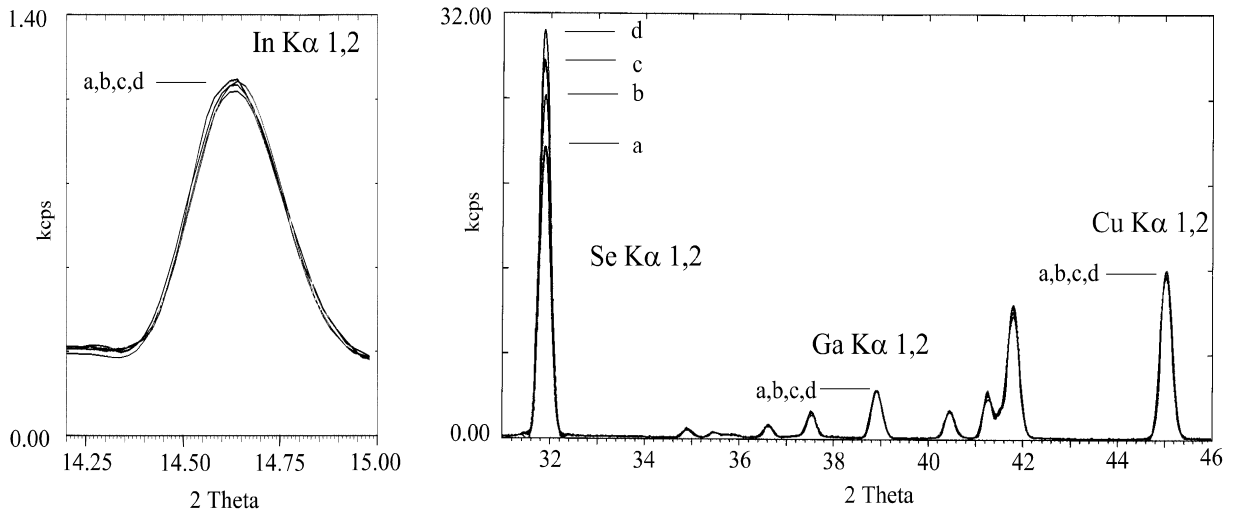


Abb. 2.8: XRF-WDX $K\alpha_{1,2}$ -Signale von vier in $\text{Ar}/\text{H}_2\text{Se}$ Atmosphäre zu $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ prozessierten, metallischen Precursoren (a: 300 °C, b: 400 °C, c: 500 °C und d: 600 °C). Die Konstanz der Metallsignale bedeutet, daß keine Materialverluste dieser Elemente auftreten. Lediglich der Selengehalt der Probe nimmt mit zunehmender Prozeßtemperatur zu.

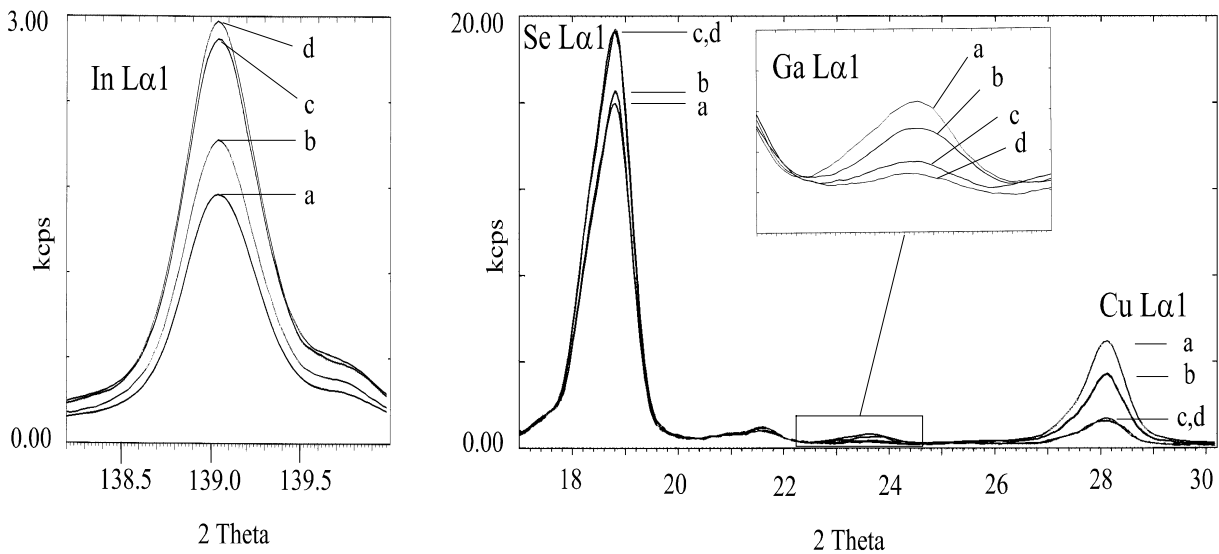


Abb. 2.9: XRF-WDX $L\alpha_1$ -Signale der gleichen Proben. Eine Abhängigkeit der gemessenen Intensitäten von der Prozeßtemperatur ist deutlich zu erkennen. Dies spiegelt qualitativ die Veränderung der Zusammensetzung im oberen Probenbereich wieder, obwohl die Gesamtzusammensetzung der Metalle, wie in Abb. 2.8 gezeigt, konstant bleibt.

Ganz anders sind die Verhältnisse bei den $L\alpha_1$ -Spektren der gleichen Proben, die in Abb. 2.9 gezeigt werden und die Zusammensetzung im oberen Schichtbereich qualitativ wiedergeben. Eine Abhängigkeit der gemessenen Intensitäten von der Prozeßtemperatur ist klar zu erkennen.

Neben der Zunahme des Selengehalts mit steigender Temperatur, ist hier auch bei den Metallen eine deutliche Veränderung der Intensitäten gegeben. Während für Kupfer und Gallium die Konzentration im oberen Schichtbereich bei Erhöhung der Temperatur abnimmt, nimmt die Indiumkonzentration stetig zu. Dieses Verhalten ist auf die Precursorstruktur zurückzuführen, in welcher Kupfer und Gallium auf eine Indiumselenidlage aufgedampft wurden. Durch die Messung der $L\alpha_1$ -Spektren kann in diesem Fall das Diffusionsverhalten der Elemente bei verschiedenen Prozeßtemperaturen verfolgt werden. Für die Elemente Kupfer und Selen ist zwischen den bei 500 und 600 °C aufgenommenen Spektren keine Intensitätsänderung mehr erkennbar, was bedeutet, daß für diese Elemente keine Veränderung der Elementkonzentration im oberen Schichtbereich mehr stattfindet. Bei Indium und Gallium ist eine derartige Veränderung jedoch ersichtlich. Die Spektren zeigen, daß eine Segregation des Galliums in Richtung des Rückkontakts erfolgt, welche von einer Erhöhung des Indiumanteils im oberen Bereich begleitet wird. Zudem zeigt obiges Spektrum direkt die verstärkte Diffusion bei 500 °C, verglichen mit der Erhöhung von 300 auf 400 °C.

Neben der Information über Unterschiede zwischen oberem und unterem Schichtbereich, kann auch der Verlauf der Elementverteilung über die Probtiefe festgestellt werden. Für diesen Zweck wird die Probe wiederholte Male in Brom/Methanol geätzt, wobei nach jedem dieser Schritte eine XRF Messung vorgenommen wird.

Wegen der Proportionalität der $K\alpha_{1,2}$ -Intensität zur Materialmenge der jeweiligen Elemente, sollte man bei einer homogenen Probe gerade Linien erhalten, wenn man die nach jedem Ätzschritt gemessenen Intensitäten gegen die Masse der Gesamtschicht aufträgt. Wird der Untergrund von den Gesamtintensitäten abgezogen, sollten diese Geraden dabei durch den Ursprung gehen. Abweichungen von einem derartigen geradlinigen Verlauf, verursacht durch inhomogenen Probenaufbau, können in dieser Auftragung qualitativ direkt erkannt werden.

Das Prinzip soll an zwei Proben in Abbildung 2.10 und 2.11 verdeutlicht werden. Abbildung 2.10 zeigt die Messungen an einem relativ dünnen und homogenen CuGaSe_2 -Film, während in Abbildung 2.11 eine wesentlich inhomogenere Probe dargestellt wird. Letztere Probe wurde unzureichend thermisch behandelt, wodurch eine nur teilweise Homogenisierung stattfand.

Die in Abbildung 2.10 a) gegen die Gesamtmasse der jeweils verbleibenden Schicht aufgetragenen $K\alpha_{1,2}$ -Intensitäten zeigen den für eine homogene Probe zu erwartenden Verlauf. Man sieht jedoch auch, daß die Steigungen für Kupfer und Gallium verschieden sind. Mit zunehmender Schichttiefe nimmt die Galliumintensität relativ zu der des Kupfers gesehen zu, was heißt, daß die Schicht in der Nähe des Rückkontakts galliumreicher wird. Dies wird ebenfalls bei Betrachtung der $L\alpha_1$ -Intensitäten in Abbildung 2.10 b) deutlich. Bei einer Extrapolation in Richtung des Nullpunktes erkennt man, daß das Kupfersignal deutlich früher Null-Intensität erreichen wird, als das des Galliums. Die geringe Gesamtdicke des Films

2. Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse auf Chalkopyrit-Absorberschichten und Solarzellen

bedingt bei diesem Beispiel auch im oberen Probenbereich eine positive Steigung, da die Sättigungsdicke noch nicht ganz erreicht ist. Zusammenfassend kann die in den Abbildungen 2.10 a) und b) vorgestellte Probe als relativ homogen, mit einer Verschiebung der Elementkonzentration in Richtung des Galliums mit zunehmender Tiefe beschrieben werden.

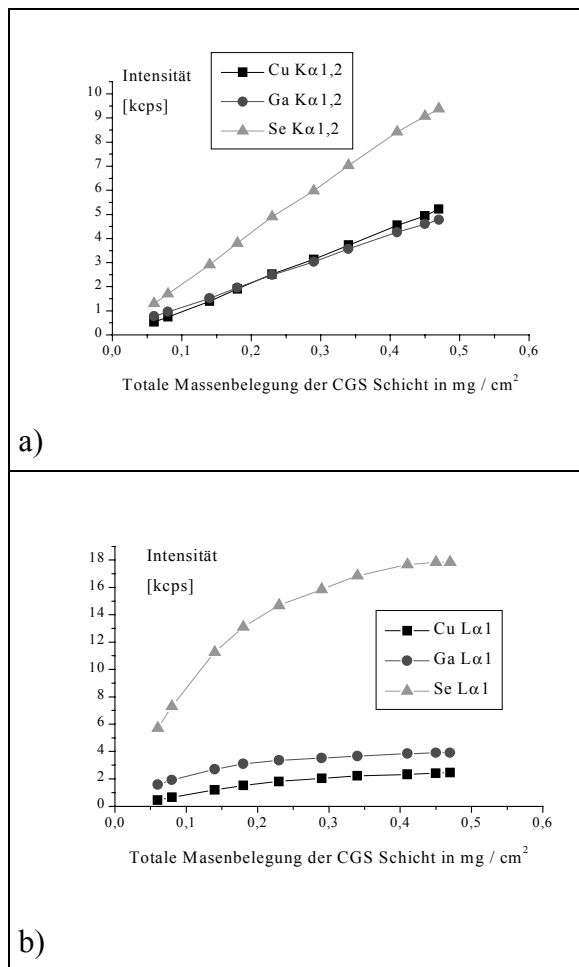


Abb. 2.10: Intensität aufgetragen gegen die Massenbelegung einer relativ dünnen und homogenen CGS Schicht. In a) sind die $K\alpha_{1,2}$ -Intensitäten gezeigt, in b) die entsprechenden $L\alpha_1$ -Intensitäten.

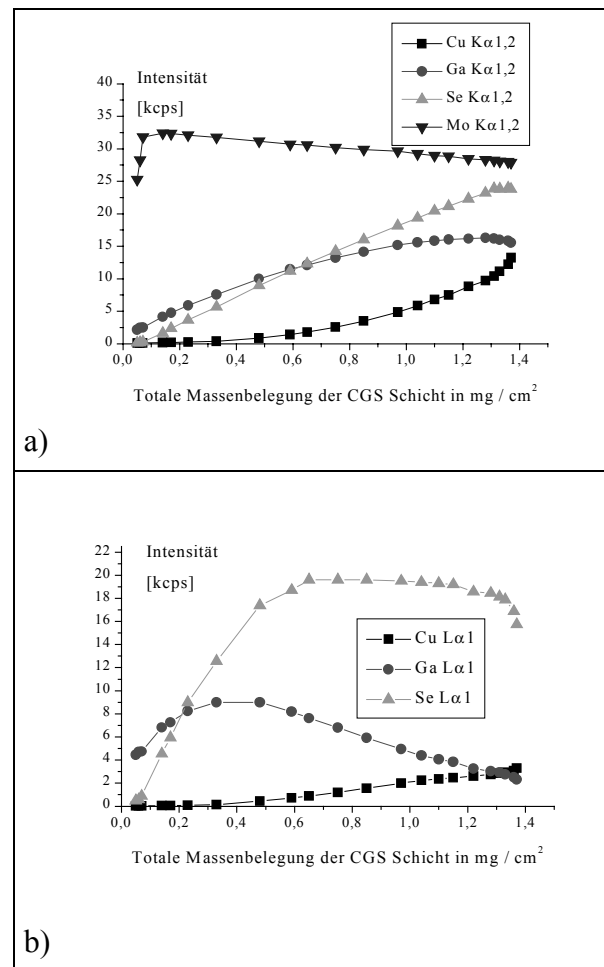


Abb. 2.11: Intensität aufgetragen gegen die Massenbelegung eines unzureichend getemperten Elementschichtstapels. In a) sind die $K\alpha_{1,2}$ -Intensitäten gezeigt, in b) die entsprechenden $L\alpha_1$ -Intensitäten.

Die Auftragungen einer inhomogeneren Probe, gezeigt in den Abbildungen 2.11 a) und b), haben ein wesentlich anderes Aussehen. Zunächst wird auf das in Abbildung 2.11 a) hier ebenfalls gezeigte Molybdän $K\alpha_{1,2}$ -Signal eingegangen. Für dieses Element wird eine lineare Zunahme der Intensität registriert, bis es schließlich an einem bestimmten Punkt ebenfalls zu einem abrupten Abfall kommt. Dieses Verhalten rührt von der Abnahme der über dem Molybdän liegenden Schichtdicke mit zunehmendem Ätzen her. Die Abschirmung des

Molybdän-Signals wird dadurch geringer und die gemessene Intensität erhöht. Die Zunahme der Intensität stoppt abrupt und geht in eine starke Abnahme über, wenn der Rückkontakt selbst angegriffen wird. Es soll hier nur erwähnt werden, daß der Übergang zwischen Molybdän und Chalkopyrit in den in der Literatur gezeigten SIMS Spektren üblicherweise wesentlich fließender verläuft und diese Spektren eine starke Interdiffusion erwarten lassen, was jedoch durch die hier gezeigten Ergebnisse nicht bestätigt werden kann.

In den Auftragungen der Absorberelemente zeigt in 2.11 a) nur das Selen ein angenähert lineares Verhalten. Die Kupfer- und Galliumprofile zeigen eine deutliche Abweichung mit unterschiedlicher Krümmung. Im untersten Schichtbereich wird keine Selen- und Kupferintensität mehr gemessen, während für Gallium noch ein deutliches Signal meßbar ist. Der geschichtete Aufbau der (Mo/Ga/Se/Cu)-Struktur ist deutlich zu erkennen. Zwar hat sich das Selen recht homogen verteilt, jedoch ist am Kurvenverlauf noch deutlich die ungleiche und geschichtete Verteilung der Metalle zu erkennen.

Die $L\alpha_1$ -Spektren in Abbildung 2.11 b) geben Information über den jeweils oberen Probenbereich nach jedem Ätzschritt. Dadurch ist bei diesem Beispiel ein detaillierteres Bild der Tiefenverteilung erkennbar, als im Falle des energiereicheren $K\alpha_{1,2}$ -Spektrums. Der Selenmangel an der Oberfläche ist ebenso besser sichtbar wie auch der Galliumüberschuß in der Nähe des Rückkontaktes und die durch die Precursorstruktur verursachte inhomogene Verteilung von Kupfer und Gallium.

Man kann die nach jedem Ätzschritt vorgenommene Messung auch quantitativ der jeweiligen Elementkonzentration zuordnen. Hierbei darf allerdings nicht vergessen werden, daß die so erhaltenen Diagramme kein echtes Tiefenprofil der analysierten Schicht ergeben, da immer die Zusammensetzung der gesamten verbliebenen Schicht und nicht eines dünnen Schichtausschnittes gemessen wird. Als Beispiel für eine solche Auftragung ist in Abbildung 2.12 das auf diese Weise erhaltene Profil eines durch Coverdampfung der Elemente hergestellten $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -Absorbers abgebildet. Auffallend an diesem Beispiel ist die für diese Herstellungstechnik bekannte, gute Homogenität über die gesamte Schichtdicke.

Es ist nicht auszuschließen, daß die durch Ätzen erhaltenen Ergebnisse prinzipiell durch selektives Ätzen einzelner Phasen verfälscht werden können. Ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen anderer Meßmethoden zur Aufnahme von Tiefenprofilen wurde bislang noch nicht durchgeführt. Insbesondere wären SIMS-Messungen zum Vergleich geeignet. Jedoch muß darauf hingewiesen werden, daß, obwohl die Resultate dieser Meßmethode zumeist kritiklos übernommen werden, aufgrund der Sputterns, insbesondere bei polykristallinem Material, erhebliche Matrixeffekte auftreten. Powalla [Powa98] berichtete speziell für SIMS-Messungen an Chalkopyriten über den starken Einfluß der Meßbedingungen auf die erhaltenen Tiefenprofile. Im Falle des Ätzens mit Brom/Methanol konnte kein Hinweis auf selektives

Ätzen gefunden werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen geätzter Proben zeigten generell ein homogenes Aussehen, wobei immer eine Glättung der Oberfläche beobachtet werden konnte. In Abbildung 2.13 sind SEM-Aufnahmen der zuletzt besprochenen Probe vor der Behandlung und nach mehreren Ätzschritten gezeigt.

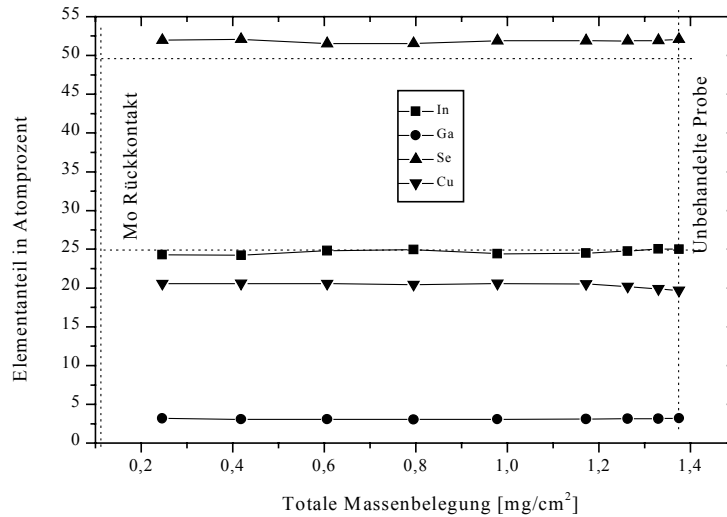


Abb. 2.12: Durch Abätzen erhaltenes Profil eines durch Coverdampfung hergestellten $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Absorbers.

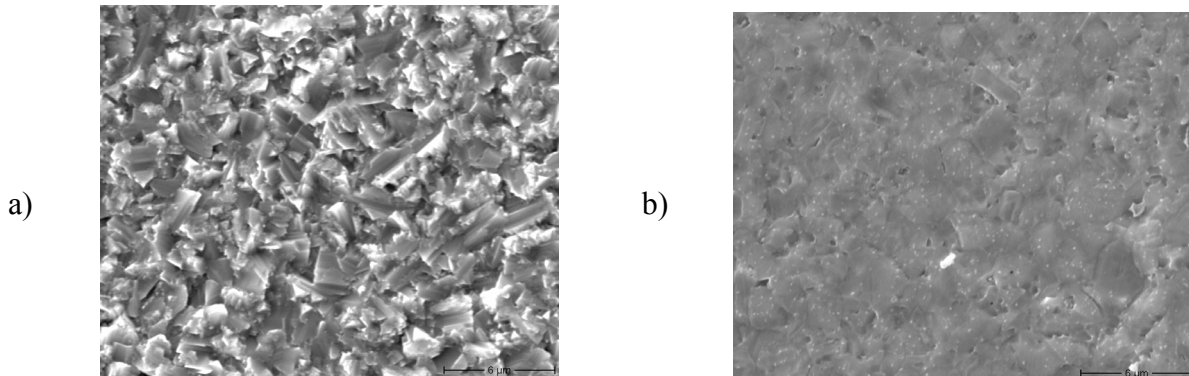


Fig. 2.13: $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Absorberschicht vor (a) und nach (b) dem mehrmaligen Abätzen mit Brom/Methanol.

Das beschriebene Verfahren ließ sich dabei sogar auf heterogene Precursorstrukturen anwenden. In Abbildung 2.14 ist der Schichtaufbau einer derartigen, aus binären Seleniden bestehenden Struktur zusammen mit dem erhaltenen Profil abgebildet. Man erkennt, daß bei etwa der halben Probendicke eine starke Abnahme des Kupfer- und Galliumkonzentration einsetzt. Dies wird von einem starken Anstieg des Indiumgehalts begleitet, wobei eine gewisse Interdiffusion der Elemente an der Grenzfläche beobachtet werden kann. In der Nähe des

Rückkontaktes wird praktisch kein Kupfer und kein Gallium mehr detektiert. Der Selenanteil bleibt im wesentlichen konstant in der Nähe von etwa 50 Atomprozent.

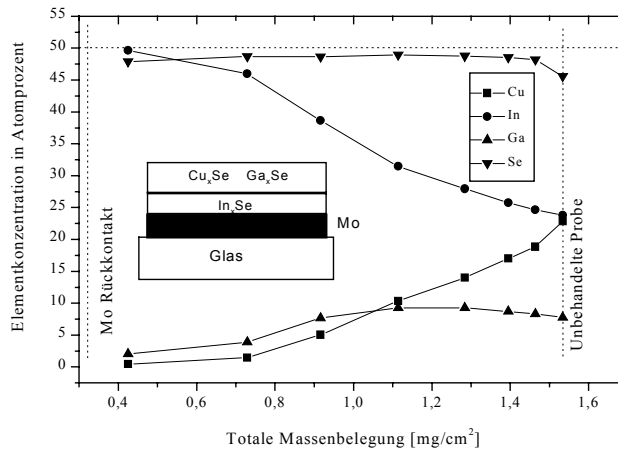


Abb. 2.14: Profil einer aus binären Seleniden bestehenden Precursorstruktur.

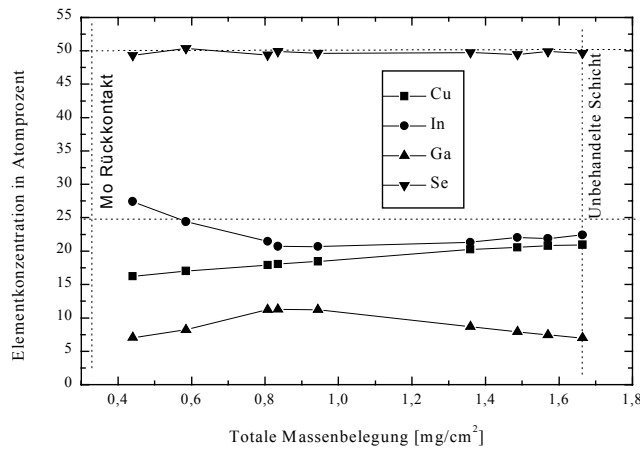


Abb. 2.15: Profil eines $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Absorbers, hergestellt aus dem Precursor aus Abbildung 2.14.

In Abbildung 2.15 ist das Profil des durch obigen Precursor erhaltenen $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Absorbers nach thermischer Behandlung bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt [Albe00]. Auffällig an diesem Profil ist die stark inhomogene Verteilung der Elemente Gallium und Indium über die Probentiefe. Diese Inhomogenität der Elementverteilung ist typisch für derartige in „two-step“ Prozessen hergestellten Schichten und wird von zahlreichen Autoren beschrieben [Maru94]. Oft wird dieses Verhalten, speziell bei $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, einem Verlust an flüchtigen

Galliumseleniden während der thermischen Behandlung zugeschrieben [Dirn00, Kess92, Lenu95], was im oberen Probenbereich zu einem Galliummangel führen soll. XRF-Messungen, welche die Gesamtmenge der jeweiligen Elemente detektieren, zeigten jedoch in keinem Fall einen Hinweis auf einen derartigen Materialverlust (siehe Abschnitt 3.5) unter typischen Prozeßbedingungen. Jedoch konnte immer eine Segregation des Galliums in Richtung Substrat festgestellt werden. Eine derartige Segregation wird im Falle der überwiegend angewandten Meßmethode für diese Probenklasse, der EPMA, zu einer Unterschätzung des Galliumgehalts führen, was als Materialverlust fehlinterpretiert werden kann. Auf die Eignung der EPMA zur Analyse von Chalkopyritdünnfilmen wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

2.8 Vergleich zwischen XRF und EPMA

Die bei weiten am häufigsten angewandte Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung von dünnen Chalkopyritfilmen ist die Analyse der durch einen Elektronenstrahl erzeugten, charakteristischen Röntgenstrahlung. Größter Vorteil der EPMA-Technik ist die hohe laterale Auflösung und die mögliche gerätetechnische Kombination mit einem Elektronenmikroskop. Dies erlaubt eine Zuordnung der chemischen Analyse mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Trotz dieser Vorteile sind die erhaltenen Meßergebnisse oft nicht sehr reproduzierbar und/oder weichen erheblich von den realen Werten ab.

Da die EPMA sehr ähnlich zu der bisher diskutierten XRF-Analyse ist, wird hier ein kurzer Vergleich der entsprechenden Eigenschaften im Hinblick auf die Analyse von dünnen Chalkopyritfilmen gegeben. Einziger Unterschied zur XRF ist im Prinzip, daß die emittierte charakteristische Strahlung durch einen Elektronenstrahl und nicht durch die primäre Strahlung einer Röntgenröhre angeregt wird.

Es gibt mehrere Arbeiten, die über EPMA Untersuchungen an dünnen Schichten berichten [Hein81, Yako76, Bish73]. Jedoch sind die analysierten Schichten zumeist wesentlich homogener als polykristalline Dünnfilme. Alle Berichte über die Anwendung der EPMA für dünne Schichten zeigen jedoch die komplizierten Zusammenhänge, welche hauptsächlich durch die starke Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und dem Probenmaterial verursacht werden.

Um die Effekte zu verstehen, welche eine verlässliche EPMA Dünnfilmanalyse so schwierig machen, muß man einen Blick auf den Anregungsprozeß werfen. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf das Probenmaterial werden die Elektronen abgebremst und (neben anderen Effekten) Elektronen aus inneren Schalen der Atome herausgelöst. Beim Auffüllen der so entstandenen Lücken wird die charakteristische Strahlung emittiert. Ein Elektron kann mehrere Ionisationen bewirken und wird, während es an Energie verliert, stark abgelenkt oder

sogar zurückgestreut. Monte-Carlo-Simulationen können diese Elektronendiffusion visualisieren [Hein81, Brun96].

Die räumliche Verteilung der (charakteristischen) Strahlungserzeugung hängt dabei von der Beschleunigungsspannung, der Materialdichte, dem unterschiedlichen Ionisationsverhalten der Elemente, aber auch noch von anderen Faktoren ab. Für typische Dünnschichtabsorber liegt dabei die Eindringtiefe des Elektronenstrahls in der gleichen Größenordnung wie die Schichtdicke des Chalkopyritmaterials. In Abb. 2.16 sind die Größenverhältnisse schematisch dargestellt. Je höher die jeweilige Elektronendichte, desto größer ist die emittierte Strahlungsmenge aus dem entsprechenden Probenbereich. Daher ist die Strahlungserzeugung nicht homogen über die Probentiefe verteilt, sondern ist im zentralen Bereich der sogenannten Anregungsbirne wesentlich ausgeprägter als in äußeren Zonen des angeregten Volumens.

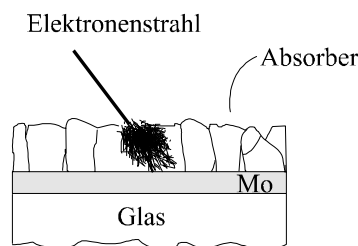


Abb. 2.16: Schematische Darstellung der Verhältnisse bei der EPMA Analyse von typischen Chalkopyrit-absorberschichten.

Das Ergebnis einer EPMA-Messung ist durch Fluktuationen der gemessenen Intensitäten und durch systematische Abweichungen beeinflusst. Zuerst wird auf die Fluktuationen eingegangen. Polykristalline Chalkopyritfilme haben eine verhältnismäßig raue Oberfläche und die Schichtdicke wird sogar auf ein und derselben Probe, bedingt zum Beispiel durch die Aufdampfcharakteristik, in gewissem Rahmen schwanken. Projiziert man eine imaginäre Anregungsbirne an verschiedene Probenpositionen, gibt es kleine Unterschiede in der Eindringtiefe relativ zur Schichtdicke und dem analysierten Probenvolumen. Sogar in einem als absolut homogen angenommenem Chalkopyritmaterial wird dies bereits zu Fluktuationen bei den gemessenen Intensitäten führen. Die relativen Intensitäten verschieben sich dabei zusätzlich durch die unterschiedlich ausgeprägten Matrixeffekte der einzelnen Elemente. Dies wirkt sich insbesondere dann aus, wenn nicht nur die Elemente Kupfer, Gallium und Selen mit ihren vergleichbaren Gewichten und Absorptionseigenschaften, sondern z. B. auch das wesentlich schwerere Indium oder das leichte Element Schwefel gemessen werden. Für manche Elemente, wie zum Beispiel Indium, können zudem nur die charakteristischen $L\alpha_1$ -Linien durch den Elektronenstrahl angeregt werden, die bekanntlich starken Selbstabsorptionseffekten

im Probenmaterial unterliegen, während für andere Elemente die energiereicheren $K\alpha_{1,2}$ -Linien verwendet werden.

Ist das Probenmaterial nun nicht homogen über die Schichtdicke verteilt, werden die Verhältnisse wesentlich komplexer. Eine Korrektur durch Auswerteprogramme ist dann theoretisch nur noch möglich, wenn sowohl der Verlauf des Gradienten, wie auch die Schichtdicke bekannt sind, was in der Praxis nicht der Fall sein wird. In diesem Falle ist im Meßergebnis von mehreren Prozent Abweichung zum realen Wert auszugehen. Da die Ergebnisse sehr stark von den jeweiligen Meßbedingungen und insbesondere vom Probenaufbau abhängig sind, ist es nicht möglich, eine quantitative Eingrenzung des zu erwartenden Fehlers zu geben.

Insbesondere kann wohl der oft beobachtete Verlust an Indium und Gallium in vielen Fällen als Artefakt der EPMA-Messung betrachtet werden. Üblicherweise werden diese Verschiebungen der Zusammensetzung einem Abdampfen der flüchtigen Ga_2Se - bzw. In_2Se -Phase zugeschrieben. In späteren Kapiteln wird mehrfach auf eine beobachtete Segregation der Elemente bei verschiedenen Mehrstufenprozessen eingegangen. In Abschnitt 3.5 wird explizit der Materialverlust bei der Bildung von $CuGaSe_2$ aus Elementschichtstapeln bei variierten Prozeßparametern untersucht. Tatsächlich zeigten auch gerade jene Proben bei welchen eine derartige Segregation beobachtet wurde bei Messung mittels EPMA deutliche Unterschiede im Galliumgehalt, auch wenn durch XRF-Messungen kein Materialverlust gemessen werden konnte. Eine Auflösung dieses Widerspruchs ergibt sich, wenn man die durch die $L\alpha_1$ -Linien repräsentierte Zusammensetzung der Proben im oberen Schichtbereich betrachtet. In gewisser Weise simuliert die Analyse der $L\alpha_1$ -Linien dabei die EPMA Messungen. Die Emission der $L\alpha_1$ -Linien stammt in etwa aus dem selben Probenbereich (ca. $1\mu m$ Schichttiefe), in welcher die effizienteste Anregung durch den Elektronenstrahl bei der EPMA erfolgt. Durch die geringe Eindringtiefe des Elektronenstrahls, wird bei einem derartigen Probenaufbau daher der nach unten segregierte Anteil unterschätzt werden. Wird das aus dem oberen Probenbereich stammende Meßergebnis der EPMA, als für die gesamte Schicht gültig angenommen, führt dies zur Fehlinterpretation eines Galliumverlustes.

Neben diesen Effekten, die zu Variationen des Meßergebnisses in Abhängigkeit vom Probenaufbau und/oder der Meßbedingungen führen, ist im Falle der EPMA auch die Auswahl der Kalibrationsstandards problematisch, was zu systematischen Verschiebungen der Ergebnisse führen kann. Häufig werden direkt die Elemente, entweder als „Bulk“ oder als Dünnschicht, als Kalibrationsstandards benutzt. Der Vergleich mit Standards in Elementform ist jedoch als schwierig einzustufen. Wegen der geringen Eindringtiefe der Elektronen sind die gemessenen Intensitäten sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Da sich die Oberflächen polykristalliner Chalkopyritschichten stark von denen der Standards in

Elementform unterscheiden, insbesondere wenn deren Oberflächen oxidiert sind oder mechanisch behandelt wurden, ist deren Eignung als Kalibrationsstandard eingeschränkt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, ähnliche Proben, in diesem Fall also Chalkopyritfilme, als Standards zu benutzen. In diesem Fall wird die Qualität der Kalibration jedoch davon abhängen, in wie weit die verwendeten Standards den unbekanntem Proben in Schichtdicke, Rauigkeit und Homogenität entsprechen. Ein weiteres Problem dabei ist die Verfügbarkeit und Verlässlichkeit der Standards.

Die Zweckmäßigkeit des Einsatzes der EPMA für viele Aufgaben der Analyse von Chalkopyritfilmen, insbesondere im mikroskopischen Bereich, soll hier keinesfalls in Frage gestellt werden. Jedoch sollte gezeigt werden, daß eine kritiklose Übernahme der quantitativen Meßergebnisse zu Fehlern führen kann. Die physikalischen Gegebenheiten bei der XRF-Analyse, die homogene Anregung über die gesamte Probtiefe und die Emission der energiereicheren $K\alpha_{1,2}$ -Linien für alle Elemente, führen hier zu deutlich einfacheren Verhältnissen und verlässlicheren Ergebnissen.

2.9 Zusammenfassung von Kapitel 2

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde als geeignetes und verlässliches Werkzeug zur Untersuchung von Chalkopyritsolarzellen vorgestellt. Es wurde gezeigt, daß die große Eindringtiefe und die Anregung der $K\alpha_{1,2}$ -Linien für alle Elemente dieser Probenklasse zu einem proportionalen Verhalten der gemessenen Intensitäten zur jeweiligen Elementmenge pro Flächeneinheit führen. Es wurde weiter gezeigt, wie diese Eigenschaften die zu erwartenden Matrixeffekte minimieren. Der Einfluß der verbleibenden Matrixeinflüsse kann relativ einfach durch Berechnungen korrigiert und simuliert werden, was eine recht verlässliche Kalibration im Fall der XRF ermöglicht.

Neben der Zusammensetzung der Probe in Atomprozent, kann auch die Schichtdicke und die Gesamtmenge jedes Elements pro Flächeneinheit genau bestimmt werden. Andere Schichten der Solarzelle, wie Rückkontakt und Fensterschicht, können simultan zum Absorber analysiert werden, wobei sogar die Schichtdicke der sehr dünnen CdS-Zwischenschicht bestimmt werden kann.

Unterschiede in der Zusammensetzung ähnlicher Schichten können bis auf 0,05 Atomprozent genau bestimmt werden. Durch das Hinzuziehen der energieärmeren $L\alpha_1$ -Linien erhält man Informationen über die Zusammensetzung im oberen Probenbereich. Ein Vergleich mit dem $K\alpha_{1,2}$ -Spektrum erlaubt dabei Aussagen über eventuelle Gradienten der Zusammensetzung über die Schichtdicke. Durch sequentielles Abätzen der Absorber und wiederholte Messungen kann der Verlauf der Elementverteilung ebenfalls bestimmt werden.

Im Vergleich zur wesentlich häufiger angewendeten EPMA, führen die einfacheren Verhältnisse bei der Anregung im Falle der XRF zu deutlich verlässlicheren und reproduzierbareren Ergebnissen. Die gezeigten Eigenschaften der XRF-Analyse können sowohl wichtige Ergebnisse für die weitere Optimierung von Solarzellen auf Chalkopyritbasis liefern, wie auch bei einer zukünftigen industriellen Fertigung dienlich sein.

3. CuGaSe₂ Absorberschichten aus RTP-prozessierten Elementschichtstapeln

Ein zentraler Punkt dieser Arbeit war die Herstellung von CuGaSe₂ Dünnschichten durch schnelles Aufheizen („rapid thermal processing“) von Elementschichtstapeln. Die Verwendung von Elementschichtstapeln verspricht unkomplizierte und reproduzierbare Herstellungsbedingungen. Durch das schnelle Aufheizen können Temperaturbereiche, in denen die Bildung unerwünschter Fremdphasen stattfindet, schnell durchlaufen werden. Das vorgestellte Verfahren besitzt wegen seiner Einfachheit ein hohes Potential für eine eventuelle Serienfertigung. Jedoch müssen die Materialeigenschaften der resultierenden Dünnschichten im Hinblick auf ihre Verwendung als Absorbermaterial untersucht und optimiert werden.

Zunächst wird auf die Herstellungsmethode, sowie auf den Aufbau der Elementschichtstapel eingegangen. Die Eigenschaften fertig synthetisierter CuGaSe₂ Schichten werden eingehend untersucht, was zumeist an Proben mit bewußt variiertem Zusammensetzung geschieht. In einem späteren Abschnitt werden dann die während der Chalkopyritbildung ablaufenden Prozesse diskutiert, um Einsichten über den Einfluß der Prozeßparameter zu gewinnen.

3.1 RTP Prozessierung von Elementschichtstapeln

3.1.1 Einführung

Im Hinblick auf eine industrielle Fertigung von Chalkopyrit Dünnschichtsolarzellen, weist die Anwendung der „Rapid Thermal Processing“ (RTP) Technik auf Precursoren mit Elementschichtstapelstruktur einige Vorteile auf. Die Herstellung der Elementschichtstapel erfordert die Kontrolle von jeweils nur einer Aufdampftrate. Die komplizierten Verhältnisse, welche bei der Coverdampfung durch die simultane Regelung mehrerer Elementquellen entstehen, entfallen damit. Die Herstellung der Precursoren kann bei niedrigen Substrattemperaturen oder sogar Raumtemperatur erfolgen. Der rasche RTP Prozeß verspricht geringen Energieeinsatz und hohe Fertigungsraten. In anderen Bereichen der Halbleiterbranche ist die RTP Technik bereits seit längerem etabliert, die verwendeten Anlagen sind daher ausgereift und kommerziell erhältlich. Im Bereich der Chalkopyritsolarzellen wird bereits seit längerem auf den Einsatz dieser Technik zur Fertigung von CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Modulen hingearbeitet [Karg01, Prob00, Prob96, Karg93].

In dieser Arbeit wird speziell die Anwendung dieser Technik für CuGaSe₂ untersucht. Durch die unterschiedlichen Materialeigenschaften ist zu prüfen, in wie weit die an CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ und CuInSe₂ gewonnenen Ergebnisse anderer Gruppen auf CuGaSe₂ übertragen werden können.

3.1.2 "Rapid Thermal Processing"

Im Bereich der Halbleitertechnologie hat sich ein schnelles Aufheizverfahren, bekannt als „*Rapid Thermal Processing*“ (RTP), sowohl bei der Materialsynthese, wie auch der Herstellung von Bauelementen als vorteilhaft erwiesen [Fair93]. Das Aufheizen der Probenkammer durch Verwendung von Elektronenstrahlen, Blitz- oder Halogenlampen erlaubt das Durchfahren steiler Temperaturrampen. Der Vorteil dieser Technik, verglichen mit konventionellem thermischen Aufheizen, ist ein schnelles Erreichen günstiger Temperaturbereiche. Hierdurch können negative Effekte, wie z.B. der Verlust flüchtiger Phasen, Diffusion oder Zersetzung von Grenzflächen, teilweise unterdrückt werden. Als Anwendungsbeispiele der RTP-Technik wären z. B. die Bildung von Siliziden und Oxynitriden [Heur86, Mosl83], Defektreduzierung [Sedg83], Diffusionsprozesse [Mrwa00] und Aktivierung von Dotanden [Suzu83, Tats84] zu nennen. Wenn auch die meisten der Anwendungen im Bereich der Bauelementfertigung liegen [Reid96], finden sich auch Beispiele, bei denen der RTP Prozeß zur Materialsynthese (CdTe, InP [Sing87, SinR87]) oder Strukturumwandlung (amorphes und polykristallines Silizium [Gat78, Gibb79]) eingesetzt wird.

Auch über die Herstellung von Chalkopyritabsorbern für Dünnschichtsolarzellen mittels RTP Prozeß wurde mehrfach berichtet [Siem01, Prob00, Zwei00, Kund99, Cha98, Stan98, Prob96, Karg93, Albi91, Oumu89, Know88]. Der RTP Prozeß kam dabei sowohl zur Materialsynthese, wie auch zur Strukturumwandlung einer bereits bestehenden Chalkopyritphase [Albi91] zum Einsatz. Bei der Materialsynthese werden Precursorstrukturen, die entweder aus Schichtstapeln der Ausgangselemente [Prob00, Prob96, Karg93, Oumu89, Know88] oder binären Verbindungen [Zwei00, Stanb98, Chang98] bestehen, einem für die Chalkopyritbildung günstigen Temperaturbereich ausgesetzt.

Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet, ist die Verwendung von Elementschichtstapeln (SEL: „*stacked elemental layers*“) vorzuziehen. Ein wesentlicher Teil der Untersuchungen dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit der Synthese von CuGaSe₂ aus RTP-prozessierten Elementschichtstapeln (SEL-RTP Prozeß). In späteren Kapiteln wird dann auch auf die RTP Behandlung von Precursoren aus binären Seleniden und flashverdampfter CuGaSe₂ Schichten eingegangen.

Bei dieser Arbeit kam ein RTP Ofen der Firma AST vom Typ SHS-100 zum Einsatz. Das System ist rechnergesteuert, verschiedene „Temperrezepte“ mit unterschiedlichen Temperaturrampen, Lampenleistungen etc. können programmiert werden. Temperaturrampen von bis zu

400 °C pro Sekunde und eine Maximaltemperatur von 1300 °C sind möglich. Die Kontrolle erfolgt je nach Temperaturbereich durch ein Thermoelement bzw. durch ein Pyrometer.

In Abbildung 3.1 ist die Prozeßkammer des benutzten Ofens schematisch dargestellt. Die zu tempernden Proben werden in einer Graphitbox mit Deckel („*wafer tray*“) deponiert. Die Box selber lagert dabei auf einem beweglichen Quarzglassträger, der in die Prozeßkammer eingeschoben werden kann. Das Erhitzen der Graphitbox in der Prozeßkammer erfolgt durch Absorption der von Halogenlampen ausgehenden Strahlung, wobei sowohl von oben wie auch unten geheizt werden kann.

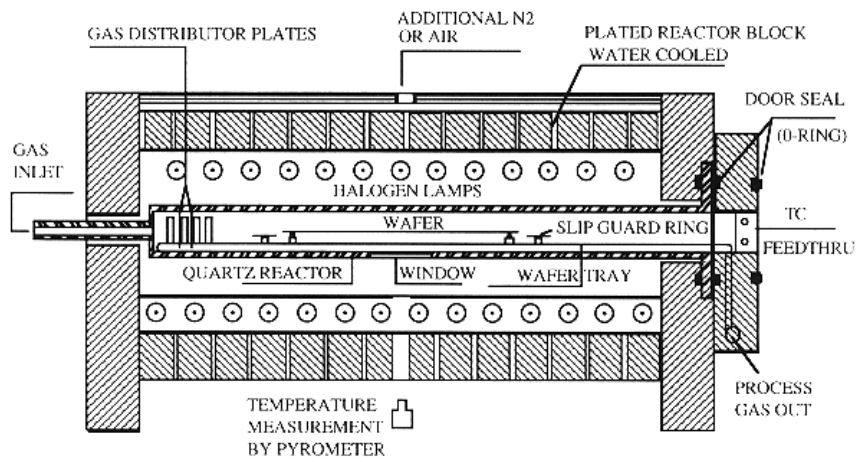


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Prozeßkammer des benutzten RTP-Systems. Die zu tempernden Proben werden in einer Graphitbox mit Deckel („*wafer tray*“) deponiert, die Box selber lagert dabei auf einem beweglichen Quarzglassträger, der in die Prozeßkammer eingeschoben werden kann. Das Erhitzen der Graphitbox in der Prozeßkammer erfolgt durch Absorption der von Halogenlampen ausgesandten Strahlung. (Abbildung entnommen aus Handbuch des SHS-100 Systems)

Die Prozeßkammer ist luftdicht abgeschlossen und erlaubt das Tempern bei variablen Prozeßkammerdrücken unterhalb des Atmosphärendrucks. Zudem ermöglicht das Modell SHS-100 das Einlassen verschiedener Gase in die Prozeßkammer, wodurch das Tempern unter Schutzgasatmosphäre und beschleunigtes Abkühlen unter Gasfluß möglich ist.

In Abbildung 3.2 ist das Prinzip der Chalkopyrit-Materialsynthese durch den SEL-RTP Prozeß dargestellt. Auf das Glas/Mo Substrat werden einzelne Elementschichtlagen sequentiell aufgebracht, in dieser Arbeit thermisch verdampft. Dies geschah bei Substrattemperaturen zwischen Raumtemperatur und 200 °C. Höhere Temperaturen führen zur verstärkten Bildung binärer Verbindungen, was durch den RTP Prozeß umgangen werden soll. Zudem ist jeder Heizschritt mit Zeit- und Energieaufwand verknüpft, was sich in Hinsicht auf eine industrielle Anwendung negativ auswirkt. In einem späteren Abschnitt (3.4) wird untersucht, wie die

Verwendung höherer Temperaturen die Precursoreigenschaften beeinflusst und in wie weit sich dies auf die Absorbereigenschaften niederschlägt. Das Aufdampfen fand bei einem Druck von weniger als 10^{-5} mbar statt, wobei die jeweilige Schichtdicke und Aufdampfrate durch ein Schwingquartzsystem gemessen und geregelt wurde. Nach dem Aufdampfen werden die Precursoren aus der Verdampferanlage entnommen und im RTP Ofen prozessiert, wobei die Chalkopyritbildung erfolgt.

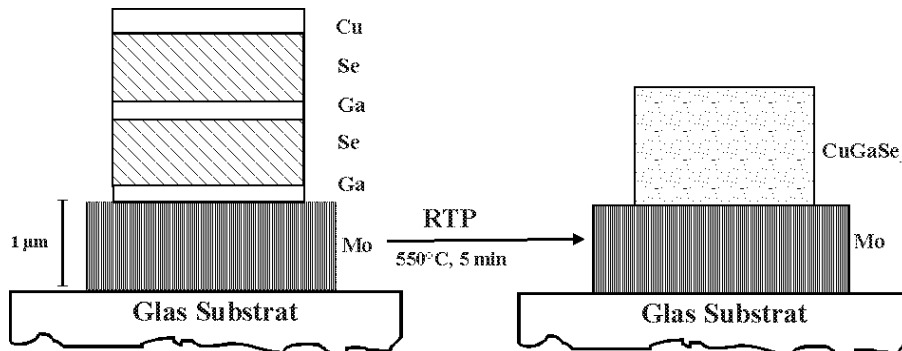


Abb.3.2: Prinzip der Chalkopyrit-Herstellung durch den SEL-RTP Prozeß. Auf das Glas/Mo Substrat werden einzelne Elementschichtlagen sequentiell aufgebracht. Nach dem Aufdampfen werden die Precursoren im RTP Ofen prozessiert, wobei die Chalkopyritbildung erfolgt.

3.1.3 Aufbau der Precursoren

Um einen möglichst einfach zu kontrollierenden und schnellen Precursoraufbau zu erzielen, sollte die Anzahl der Einzelstapel begrenzt werden. Die Auswahl der Stapelfolge unterlag gewissen Einschränkungen. Kupfer war als erste Lage auf dem Molybdän nicht geeignet, da Haftungsprobleme bei den prozessierten Schichten nicht gelöst werden konnten. Selen scheid ebenfalls aus, da zum einen die Bildung von Molybdändiselenid vermieden werden sollte, da dieses zu Serienwiderständen in der fertigen Zelle führt und zudem ebenfalls kein optimales Haftungsverhalten erreicht werden konnte. Somit wurde Gallium als erste Elementschicht gewählt. Zunächst wurde die Glas/Mo/Ga/Cu/Ga/Se Precursorstruktur verwendet. Das Selen sollte nicht in die Precursorstruktur eingebettet werden, da angenommen wurde, daß es aufgrund seines Dampfdrucks zu strukturellen Schäden führt, wenn es während des RTP Schrittes rasch verdampft. Die Ga/Cu/Ga Sequenz wurde gewählt, um eine möglichst gute Durchmischung der Metalle zu erreichen. Röntgenfluoreszenzmessungen zeigten jedoch, daß auf diese Weise bei den prozessierten CuGaSe₂ Schichten nie die gewünschten 50 Atomprozent Selenanteil erreicht wurden. Relativ unabhängig von der auf den Metallprecursor aufgedampften Selenmenge wurde ein Selenmangel von ungefähr vier bis fünf Atomprozent

festgestellt. Falls die aufgedampfte Selenerschicht zu dick und damit der Selenüberschuß zu groß gewählt wurde, trat darüber hinaus eine Verschlechterung der Schichtmorphologie auf.

Um den Selenmangel zu überwinden, wurde eine zweite Lage dieses Elementes in die Mitte der Elementschichtstapel (Glas/Mo/Ga/Se/Cu/Ga/Se) eingebracht. Die zunächst befürchtete Zerstörung der reagierten Schicht durch das schnelle Entweichen während des Tempervorgangs, konnte durch elektronenmikroskopische Aufnahmen nicht bestätigt werden. Die Probenmorphologie blieb im wesentlichen unverändert. Jedoch konnte auch auf diese Weise der Selenmangel nicht gänzlich beseitigt werden. Das Defizit reduzierte sich zwar, jedoch fehlten typischerweise weiterhin noch etwa zwei bis drei Atomprozent zum gewünschten Wert. Zur weiteren Steigerung des Selengehalts wurde daher eine dritte Selenlage in die Precursorstruktur eingebracht, die nun die Abfolge Glas/Mo/Ga/Se/Cu/Se/Ga/Se aufwies. Die daraus erhaltenen CuGaSe₂ Schichten zeigten aber immer noch einen geringen Selenmangel von etwa einem Atomprozent. Erst durch Hinzufügen einer zusätzlichen Selenquelle innerhalb der RTP Prozeßkammer konnte der gewünschte Selengehalt von 50 at% erreicht werden. Hierzu wurde ein Selenpellet in ein Quarzglasröhrchen gegeben, welches zwei Öffnungen von jeweils 0,2 Millimeter Durchmesser besitzt. Die Größe der Öffnungen wurde so gewählt, daß am Ende eines Hochtemperaturschrittes immer noch eine Restmenge Selen im Quarzglasröhrchen vorhanden war. Hierdurch wird eine zusätzliche Selenzufuhr bis zum Ende des Hochtemperaturschrittes gewährleistet.

Die Messung des Selengehalts prozessierter CuGaSe₂ Schichten auf molybdänbeschichteten Substraten wird dadurch erschwert, daß sich MoSe₂ am Rückkontakt bildet. Da bei XRF Messungen die integrale Zusammensetzung der Probe bestimmt wird, kommt es so zu einer Verfälschung des Meßwertes der im Chalkopyrit vorhandenen Selenmenge. Dies kann durch den Vergleich mit, unter gleichen Prozeßbedingungen direkt auf Glas hergestellten Schichten, teilweise berücksichtigt werden.

3.1.4 Eigenschaften der Precursorschichten

Die Kristallinität der aufgedampften Precursoren ist relativ gering, was sich an den niedrigen Intensitäten der Diffraktionssignale erkennen läßt (Abb. 3.3). Als wesentliche Phase war bei Selen enthaltenden Elementschichtstapeln generell CuSe meßbar. Das in Abbildung 3.3 gezeigte Spektrum stammt von einer bei 90 °C aufgedampften Precursorschicht mit Glas/Ga/Se/Cu/Se/Ga/Se Aufbau. Die eingezeichneten senkrechten Linien entsprechen dem JCPDS Eintrag für CuSe (JCPDS 34-0171, Klockmannite synthetisch). Die Dominanz dieser Phase war dabei im gesamten untersuchten Bereich der Substrattemperatur bis 200 °C beobachtbar. Bei niedrigerer Temperatur finden sich geringe Mengen Cu₃Se₂, bei höheren bildet sich ein ebenfalls kleiner Anteil an CuSe₂ aus.

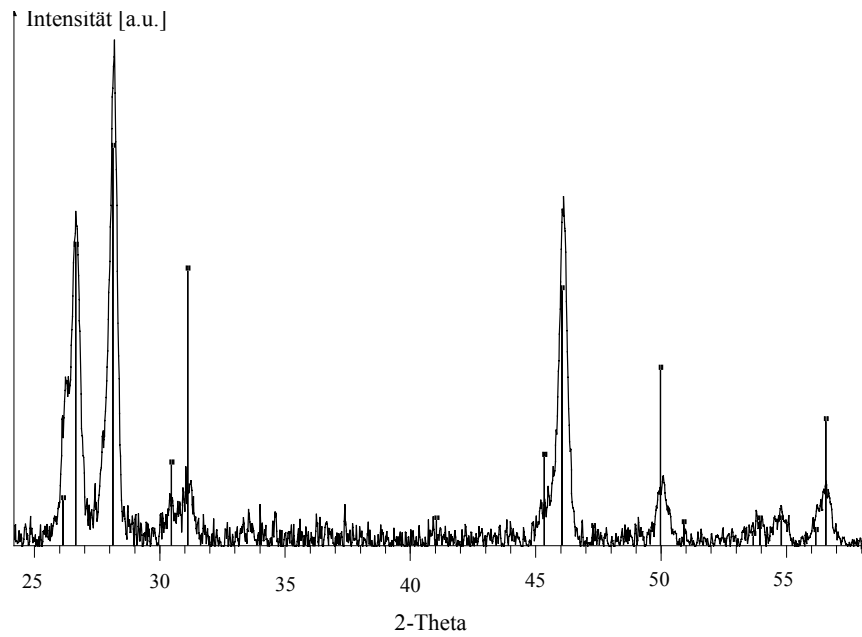


Abb. 3.3: Das gezeigte XRD-Spektrum stammt von einer bei 90 °C Substrattemperatur auf Glas aufgedampften Precursorschicht mit Glas/Ga/Se/Cu/Se/Ga/Se Aufbau. Die eingezeichneten senkrechten Linien entsprechen dem JCPDS Eintrag 34-0171 für CuSe (Klockmannite, synthetisch).

Eine Durchmischung des Selen mit den Metallen findet in gewissem Umfang bereits in der Precursorstruktur statt, wie in Abbildung 3.4 anhand einer elektronenmikroskopischen Aufnahme ersichtlich ist. In dieser Abbildung wird die Seitenansicht eines bei 90 °C aufgedampften Elementschichtstapels mit Glas/Mo/Ga/Se/Ga/Se/Cu Aufbau gezeigt. Deutlich sind dabei zwei getrennte Bereiche erkennbar. Aufgrund der Abfolge beim Aufdampfen, und der beobachteten Trennung beider Bereiche, ist davon auszugehen, daß Kupfer und Gallium weitgehend unvermischt vorliegen. Es sind keine Schattierungen erkennbar, die darauf schließen lassen, daß die aufgedampften Selenlagen in unvermischter Form vorliegen. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich bis 200 °C wurde durch Röntgendiffraktometrie kein Hinweis auf die Bildung einer kristallinen Phase aus Gallium und Selen gefunden.

In Abbildung 3.4 findet sich darüber hinaus kein Hinweis auf eine Vermischung der Elemente Kupfer und Gallium. Tatsächlich wird beim abgebildeten Precursoraufbau auch keine entsprechende Phase bei röntgendiffraktometrischen Aufnahmen gefunden. Die Bildung einer Phase aus Kupfer und Gallium konnte jedoch mittels Diffraktometrie festgestellt werden, wenn die Stapelfolge so gewählt wurde, daß metallische Kupfer und Galliumlagen direkt übereinander liegen, also ohne Zwischenschicht aus Selen. In diesem Fall bildet sich ein geringer kristalliner Anteil einer CuGa₂ Phase (JCPDS 25-0275). Interessanterweise erhöhen sich die gemessenen Intensitäten der Diffraktionspeaks dieser CuGa₂ Phase, bei Lagerung der Precursoren bei Raumtemperatur, über Zeiträume von mehreren Wochen bis Monaten.

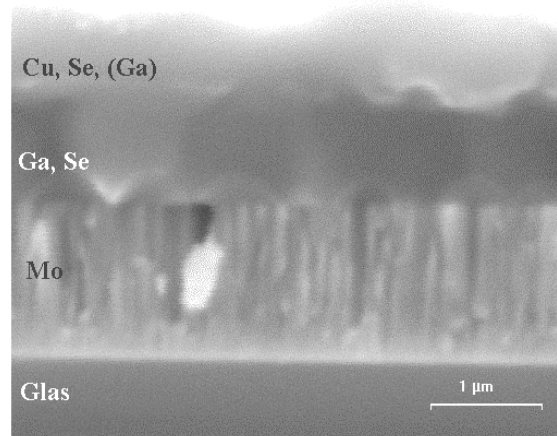


Abb. 3.4: Elektronenmikroskopische Seitenansicht eines bei 90 °C Substrattemperatur aufgedampften Elementschichtstapels mit Glas/Mo/Ga/Se/Ga/Se/Cu Aufbau.

Das Aufdampfen der einzelnen Elementschichten wurde typischerweise bei einer Substrattemperatur von 90 °C durchgeführt. Ein völlig ungeheiztes Substrat kann später zu Rissen der prozessierten Schichten führen, wie in [Sche96] gezeigt wurde. Entsprechend der gewünschten Trennung von Precursordeposition und Hochtemperaturschritt sollten keine zu hohen Substrattemperaturen benutzt werden, weswegen ein Maximalwert von 200 °C gewählt wurde. In diesem Temperaturbereich bis 200 °C zeigten sich keine wesentlichen Veränderungen der Precursormorphologie und der mittels Röntgenbeugung bestimmten kristallographischen Phasen. Eine wesentliche Veränderung ist lediglich beim elementaren Selen zu beobachten, das im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 200 °C deutliche Diffraktionspeaks ausbildet, die bei Erhöhung der Temperatur jedoch wieder rasch an Intensität abnehmen. Nach weiterer Prozessierung der Schichten war kein Unterschied zwischen Schichten feststellbar, die mit und ohne kristallinen Selenanteil hergestellt wurden. Einem späteren Abschnitt (3.4) entsprechend, in welchem die Materialsynthese bei unterschiedlichen Prozeßtemperaturen beschrieben wird, ist eine wesentliche Änderung der Precursorstruktur erst bei Substrattemperaturen um die 300 °C zu erwarten.

3.1.5 Chalkopyritbildung während des RTP-Schrittes

Die Precursoren wurden in einem RTP- Hochtemperaturschritt zu CuGaSe₂ prozessiert. Zumeist wurden Temperaturrampen von 10 - 20 Sekunden von Raumtemperatur auf 550 °C angewendet, gefolgt von einer Haltezeit von sechs Minuten bei dieser Temperatur. Die steile Temperaturrampe erwies sich, wie bei [Sche96, Rais97] gezeigt, als vorteilhaft zur

Vermeidung von Fremdphasen. Ein typischer Verlauf der Temperatur während des RTP-Schrittes in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abbildung 3.5 gezeigt. In diesem Diagramm ist ebenfalls die Leistung der zum Heizen eingesetzten Lampen abgebildet.

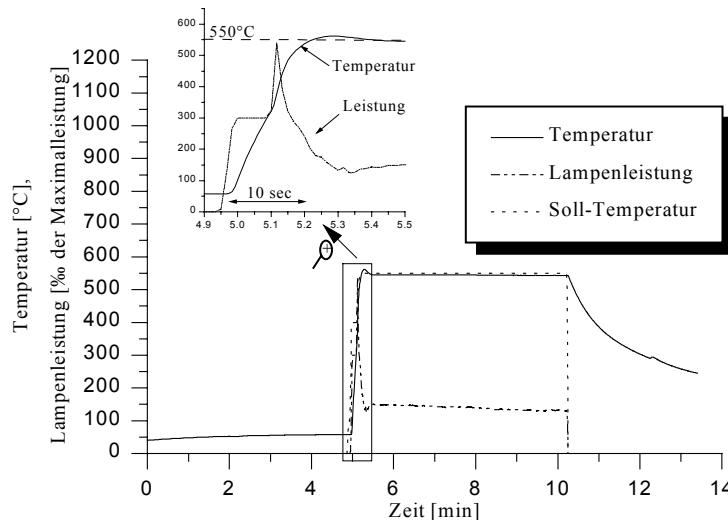


Abb. 3.5: Typischer Verlauf von Temperatur und Heizleistung während des RTP-Prozesses in Abhängigkeit von der Zeit.

Prinzipiell ist die Plateautemperatur so hoch wie möglich zu wählen. Die Maximaltemperatur ist dabei jedoch durch die Schmelztemperatur des Substratglases beschränkt, welches bei Temperaturen knapp unter 600 °C weich zu werden beginnt. Es ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen Kristallinität der Chalkopyritschicht und Plateautemperatur gegeben, wobei eine erhöhte Kristallinität mit zunehmender Temperatur beobachtet werden kann. Negativer Effekt einer erhöhten Plateautemperatur ist das verstärkte Auftreten von MoSe₂ an der Grenzfläche zwischen Chalkopyrit und Molybdän Rückkontakt. Eine Ausbildung dieser Phase wurde generell bei Prozeßtemperaturen oberhalb von 500 °C beobachtet. Der quantitative Anteil unterlag jedoch starken Schwankungen, selbst bei ansonsten konstanten Bedingungen und Glas/Mo/ Substraten der gleichen Charge. In der Literatur finden sich Hinweise, die das Auftreten von MoSe₂ mit dem Natriumgehalt (aus dem Substratglas) und damit indirekt mit der Dichte und Struktur der darüberliegenden Molybdänschicht korrelieren [Wada97]. Studien von [Wada00, Nish98, Koha99] zeigen, daß in gewissen Grenzen, die Ausbildung einer MoSe₂ Schicht sogar vorteilhaft für die elektrischen Eigenschaften von Solarzellen auf der Basis von CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ ist. Für Absorbermaterialien mit kleinerer Bandlücke als den 1,3 eV des p-leitenden MoSe₂ entsteht dadurch ein günstiger Bandverlauf („back surface field“) innerhalb der Solarzelle. Bei CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ mit hohem Galliumgehalt, und insbesondere bei CuGaSe₂, fällt dieser positive Effekt aufgrund der großen

Bandlücke jedoch weg. Der resultierende Bandverlauf wirkt sich ungünstig auf die elektrischen Eigenschaften aus.

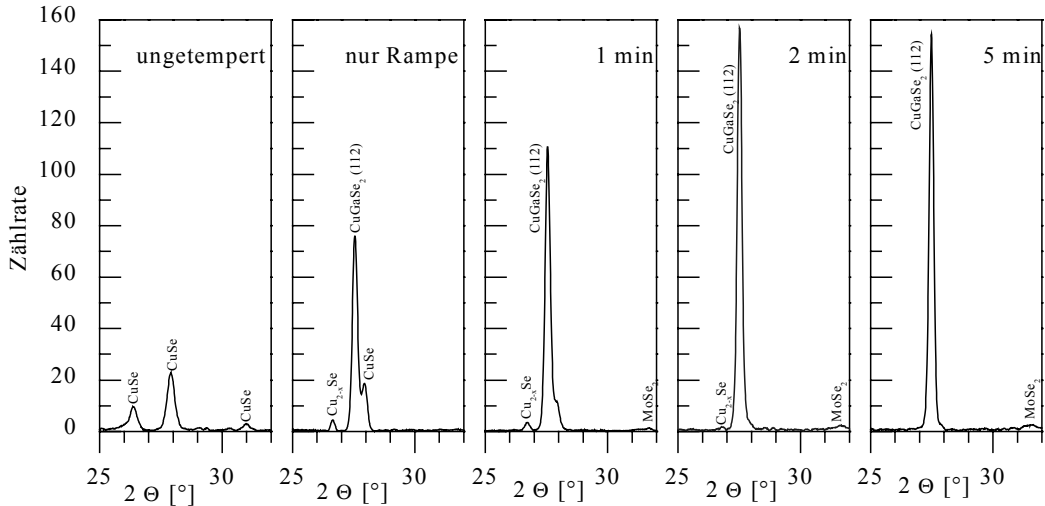


Abb. 3.6: Bildung von CuGaSe₂ aus einem Elementschichtstapel in Abhängigkeit von der Dauer des Hochtemperaturschrittes. Im gezeigten 2 Theta Ausschnitt ist jeweils der Bereich um den (112) Diffraktionspeak von CuGaSe₂ abgebildet.

Die Dauer des Temperaturplateaus wurde durch die Zeit festgelegt, bei der keine weitere Veränderung der röntgendiffraktometrischen Signale mehr auftrat. Schon nach Plateaudauern von etwa zwei Minuten ist im wesentlichen die Chalkopyritbildung abgeschlossen, wie in Abbildung 3.6 gezeigt wird. Da nach Abbruch des Plateaus noch eine längere Abkühlphase folgt, kann diese Zeitspanne jedoch nicht direkt der Bildungszeit des Chalkopyrites zugeordnet werden. Das Plateau wurde üblicherweise, trotz der geringen beobachteten Veränderungen, dennoch für weitere drei Minuten aufrecht erhalten. Dies geschieht, um sicher zu stellen, daß die nach zwei Minuten noch erkennbaren Cu_{2-x}Se Peaks sich weiter zurückbilden. Diese niederohmige Phase führt zu Kurzschlüssen zwischen Rückkontakt und Fenster der resultierenden Solarzellen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die mittels Röntgendiffraktometrie nachweisbaren Anteile an Fremdphasen in der Größenordnung von ungefähr einem Prozent liegen. Selbst wenn im Diffraktogramm die entsprechende Phase nicht mehr nachgewiesen werden kann, ist ihr Vorhandensein daher nicht auszuschließen. Das Temperaturplateau kann dennoch nicht beliebig lang aufrecht erhalten werden. Neben der verstärkten Bildung von MoSe₂, ist der Selenverlust aus dem Chalkopyrit bei hohen Temperaturen zu berücksichtigen.

In-Situ Messungen der elektrischen Leitfähigkeit [Sche01] die ein empfindliches Mittel zur Analyse sich verändernder Materialeigenschaften sein sollten, zeigten zudem keinen Hinweis,

daß die Materialsynthese nach fünf Minuten nicht abgeschlossen ist. Vergleichbare Messungen der Chalkopyrit-Bildungsdauer im Falle von aus binaren Seleniden bestehenden Precursoren [Zwei99] weisen darauf hin, daß die Bildung von CuGaSe₂ langsamer verläuft als die von CuInSe₂.

3.2 Generelle Eigenschaften von CuGaSe₂ Absorberschichten aus RTP-prozessierten Elementschichtstapeln

3.2.1 Gitterkonstanten und Fremdphasen

Nach dem Durchlaufen des RTP Schrittes zeigten die Röntgendiffraktogramme moderat galliumreicher CuGaSe₂ Filme typischerweise einphasiges CuGaSe₂ ohne Hinweise auf Fremdphasen. Lediglich das sich an der Grenzfläche zwischen Rückkontakt und Absorber bildende MoSe₂ konnte generell, jedoch mit je nach Probe stark variierender Intensität, festgestellt werden. Die Phasenbreite im galliumreichen Gebiet entspricht dem Phasendiagramm dieses Materials (Abb. 1.3), welches einphasiges CuGaSe₂ im Bereich von 25 bis ca. 28 Atomprozent Gallium erwarten läßt.

Überschreitet die Galliumkonzentration einen Wert von ca. 29 at%, konnte zusätzlich GaSe und Ga₂Se₃ festgestellt werden. Zusätzlich zu den Peaks dieser Phasen, treten bei sehr galliumreichem Material häufig Diffraktionspeaks im Bereich von 30° bis 45° (2-Theta) auf, die sich keiner katalogisierten kristallographischen Phase zuordnen lassen. Anhand von Simulationen durch eine geeignete Software (CARINE), ließen sich diese Signale jedoch Defekten der Chalkopyritstruktur zuordnen. Dabei war es unter anderem möglich, den Einfluß nur teilweise besetzter Gitterplätze auf das Diffraktionsspektrum zu simulieren. Im Falle sehr galliumreichen Materials ist davon auszugehen, daß die Gitterplätze des Kupfers nur unvollständig besetzt sind (V_{Cu}). Diese Störung der Chalkopyritstruktur äußert sich im Auftreten zusätzlicher Diffraktionspeaks. Eine detaillierte Beschreibung entsprechender, aufgrund von Fehlstellen auftretender Diffraktionssignale und deren Simulation findet sich in [Ditt89].

Liegt auch nur ein geringer Kupferüberschuß vor, bildet sich laut Phasendiagramm Kupferselenid. Speziell im Falle der aus Elementschichtstapeln hergestellten CuGaSe₂ Filme, konnte diese Phase sogar bei insgesamt leicht galliumreichen Schichten detektiert werden. Dies deutet darauf hin, daß selbst bei insgesamt galliumreicher Zusammensetzung zumindest lokal ein Kupferüberschuß vorliegt.

In Abbildung 3.7 ist das typische Diffraktogramm einer durch den SEL-RTP Prozeß hergestellten galliumreichen CuGaSe₂ Schicht (27 at% Gallium) auf molybdänbeschichtetem Glas dargestellt. Die senkrechten Balken zeigen dabei die normierten Intensitäten des JCPDS Eintrags 35-1100 für CuGaSe₂ an. Es ist zu erkennen, daß die durch den SEL-RTP Prozeß hergestellten Dünnschichten praktisch keine bevorzugte Orientierung aufweisen. Dies steht im Gegensatz zu anderen Techniken, wie zum Beispiel der Coverdampfung, bei der eine bevorzugte <112> Orientierung häufig recht ausgeprägt ist.

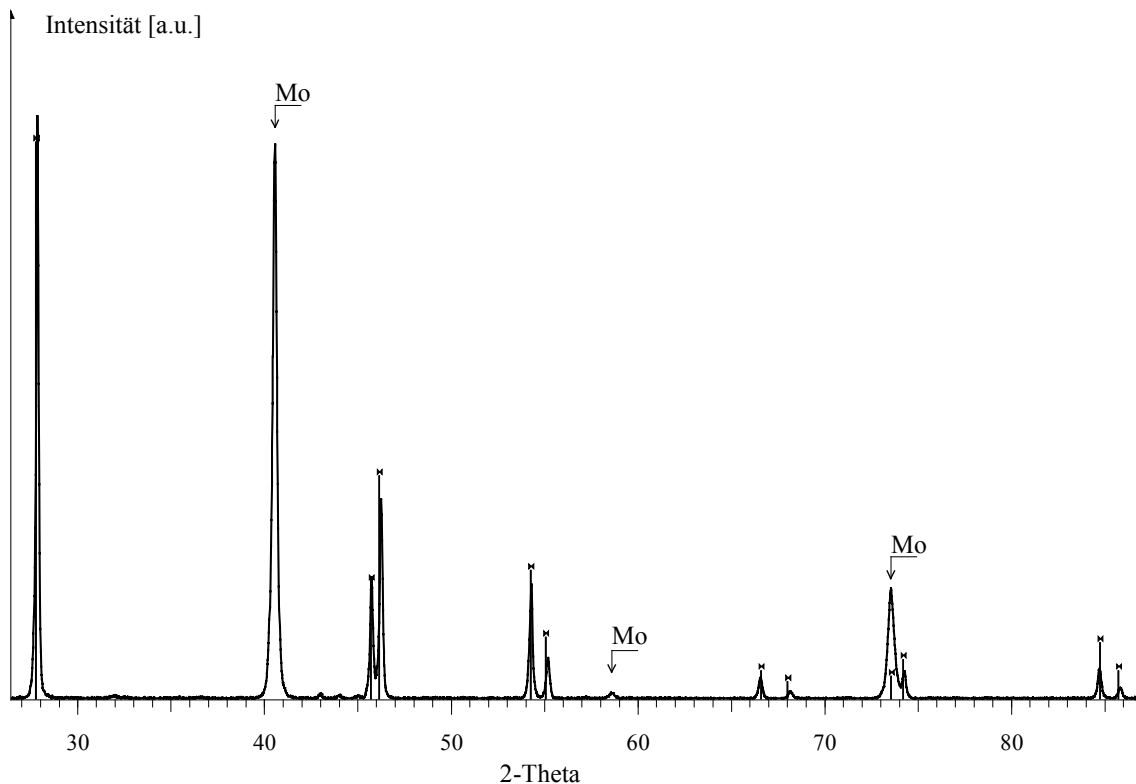


Abb. 3.7: Typisches Diffraktogramm einer durch den SEL-RTP Prozeß hergestellten galliumreichen CuGaSe₂ Schicht (27 at% Gallium) auf Glas/Molybdän Substrat. Die senkrechten Balken zeigen dabei die normierten Intensitäten des JCPDS Eintrags 35-1100 für CuGaSe₂ an. Es ist zu erkennen, daß die durch den SEL-RTP Prozeß hergestellten Dünnschichten praktisch keine bevorzugte Orientierung aufweisen.

Eine weitere Eigenschaft der hier vorgestellten SEL-RTP Filme ist die Unabhängigkeit der Kristallinität von der chemischen Zusammensetzung. Bei anderen Techniken (z.B. Coverdampfung) ist üblicherweise ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Cu/III Verhältnis und der Korngröße gegeben. Die Korngröße ist dabei für kupferreiche Chalkopyrite am höchsten und verringert sich bei Verschiebung der Konzentration in Richtung indium- bzw. galliumreich. Diese Eigenschaft wird bei der Herstellung von CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Absorbern durch den „*bi-layer*“ Prozeß ausgenutzt [Nish99, Wada97, Cont97, Cont94], der auch für CuGaSe₂ angewandt wurde [Nade97, Klen93]. Dabei wird beim Coverdampfen zunächst mit leicht kupferreicher Zusammensetzung begonnen, um für das Kristallwachstum günstige Voraussetzungen zu schaffen. Im Laufe des Aufdampfvorgangs wird der Galliumanteil dann erhöht, um eine insgesamt kupferarme Zusammensetzung zu erreichen und die Bildung von Cu_{2-x}Se zu unterdrücken.

Eine höhere Kristallinität spiegelt sich in einer geringeren Halbwertsbreite der Diffraktionspeaks wider. Im Falle der durch SEL-RTP hergestellten CuGaSe₂ Schichten konnte ein derartiger Zusammenhang nicht beobachtet werden. Erst bei extremem Galliumüberschuß

im Bereich oberhalb von 30 at% trat eine starke Verbreiterung der Diffraktionspeaks auf.

In Tabelle 3.1 sind einige der Gitterkonstanten aufgeführt, welche in der Literatur für CuGaSe₂ angegeben werden. Beim Betrachten der Tabelle fällt eine gewisse Schwankungsbreite der wiedergegebenen Werte auf. Dies gilt sowohl für die in der Literatur angegebenen wie auch für die von uns bestimmten Gitterkonstanten. Das Auftreten leicht abweichender Gitterkonstanten ist jedoch nicht verwunderlich. Sowohl Herstellungsbedingungen wie auch Zusammensetzung haben Einfluß auf die Kristallstruktur, im Falle dünner Schichten spielt zusätzlich noch das Substratmaterial eine Rolle. Der Einfluß der Stöchiometrie auf die Gitterkonstanten ist im Bereich der Chalkopyrite nur durch wenige Publikationen dokumentiert [Mart98, Meri96]. In [Schö97c] wird der Einfluß extrinsischer Dotanden auf die Gitterkonstanten von CuGaSe₂ untersucht.

Tab. 3.1: Literaturangaben zu den Gitterparametern von CuGaSe₂.

Referenz	a [Å]	c [Å]	c/a	Bemerkungen
[Lern66]	5,6140	11,0220	1,9630	Einkristall, Zonenschmelzen
[Bodn84]	5,6193	11,0255	1,9620	Einkristall, Gasphasentransport
[Boyd72]	5,6159	11,0182	1,9619	Einkristall, Abkühlen aus Schmelze
[Grze80]	5,6120	11,0320	1,9658	(JCPDS 35-1100), Abkühlen aus Schmelze
[Schö97]	5,6180	11,0260	1,9626	Einkristall, Gasphasentransport
[Mand77]	5,6140	11,0220	1,9633	(JCPDS 34-814) Einkr., Zonenschmelzen
[Temp79]	5,6200	11,0300	1,9634	Dünnsfilm
Diese Arbeit	5,5919 - 5,6257	10,9827 - 11,0282	1,9610 - 1,9639	Dünnsfilm SEL-RTP

In der letzten Zeile von Tabelle 3.1 sind die Gitterparameter von durch den SEL-RTP-Prozeß hergestellten CuGaSe₂ Schichten aufgeführt. Die angegebenen Werte weisen dabei eine gewisse Bandbreite auf. Interessanterweise zeigten die durch den Standardprozeß (RTP für 6 Min. bei 550 °C in Ar/Se-Umgebung) hergestellten Schichten keine Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung. Unterschiedliche Gitterparameter wurden erst im Zusammenhang mit den bei der Materialsynthese benutzten Temperaturen beobachtet. Auf diese Punkte wird in Abschnitt 3.4 eingegangen. Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten wurde das benutzte Röntgendiffraktometer vom Typ D5000 (Siemens) mittels Vergleichsmessungen an Lanthanhexaborid kalibriert.

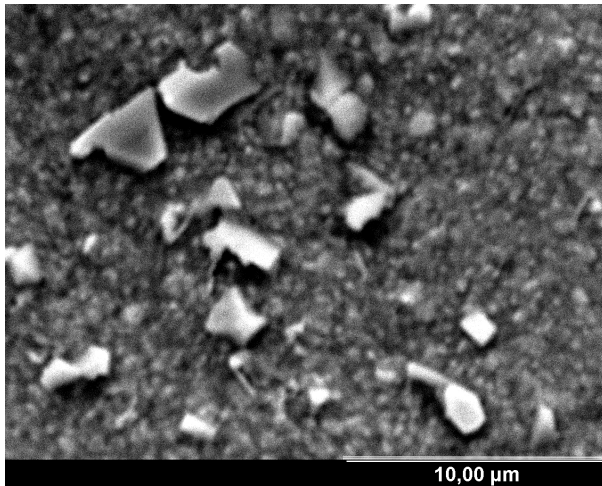
3.2.2 Einfluß der Zusammensetzung auf die strukturellen Eigenschaften

Um den Einfluß der Zusammensetzung auf die strukturellen Eigenschaften aufzuzeigen, wird in diesem Abschnitt eine Beispielerie mit systematisch variiertem Kupfer zu Gallium Verhältnis vorgestellt. Beim SEL-RTP-Prozeß ist prinzipiell eine Vielzahl an variablen Parametern gegeben. Zum einen kann die Precursorstruktur unterschiedlich aufgebaut werden (siehe Abschnitt 3.1.3), zum anderen bietet der Hochtemperaturschritt selbst eine große Zahl an Variationsmöglichkeiten. In späteren Abschnitten wird noch auf die Vorgänge während der Chalkopyritbildung und die Abhängigkeit der RTP- Parameter eingegangen. Dennoch erwiesen sich die strukturellen Eigenschaften der SEL-RTP CuGaSe₂ Filme als relativ unabhängig von den Prozeßparametern. Es erscheint daher wenig sinnvoll die Unterschiede bei Veränderung einzelner Parameter detailliert aufzulisten. Statt dessen sollen zunächst die generellen Eigenschaften beschrieben werden, deren Zustandekommen dann später näher untersucht wird.

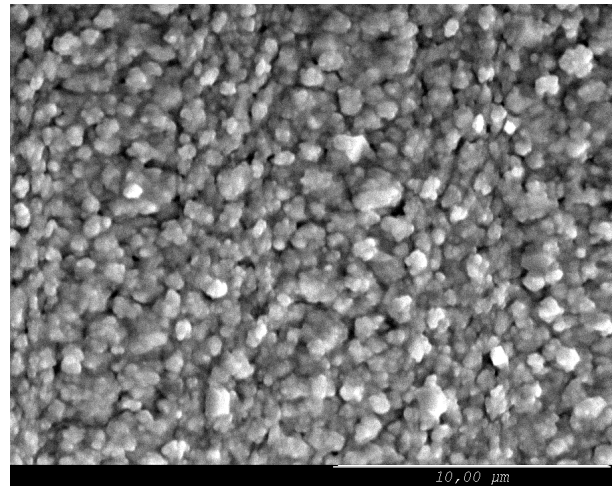
Im Folgenden wird eine Serie von leicht kupferreichen bis stark galliumreichen CuGaSe₂ Filmen besprochen. Als Precursorstruktur wurde der Glas/Mo/Ga/Se/Cu/Se/Ga/Se Aufbau verwendet. Die Zusammensetzung der Filme wurde durch die Dicke der einzelnen Elementlagen der Precursoren festgelegt, wobei die Dicke der Kupfer und Selenlagen konstant gehalten und der Galliumgehalt systematisch erhöht wurde. Um den Selenverlust während des Temperns auszugleichen, wurde etwa die doppelte Menge des stöchiometrischen Selenanteils aufgebracht. Das Aufdampfen der Precursoren erfolgte bei 90 °C. Die Haltezeit auf Plateautemperatur von 550 °C im RTP Ofen betrug sechs Minuten, worauf eine Abkühlphase in Argon/Selen Umgebung folgte. Bei den prozessierten Filmen liegen die Schichtdicken im Bereich von 1,5 µm.

In Abbildung 3.8 werden elektronenmikroskopische Aufnahmen der einzelnen Proben mit unterschiedlichem Kupfer zu Gallium Verhältnis gezeigt, die zugehörigen Tiefenprofile in Abbildung 3.9. Die Tiefenprofile wurden auf molybdänfreien Bereichen der Probe gemessen, um eine Verfälschung des Selengehalts durch MoSe₂ auszuschließen.

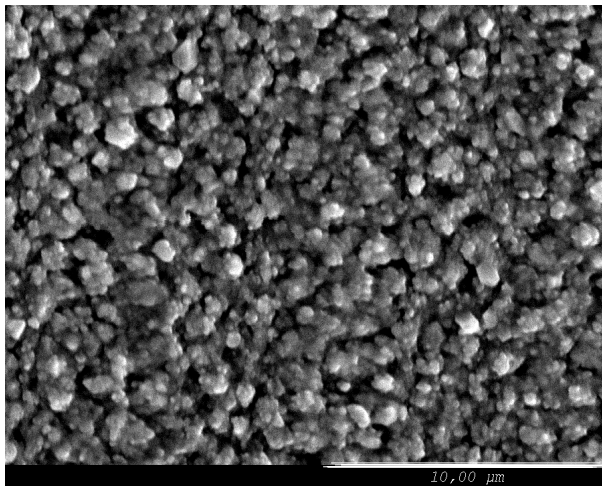
3. CuGaSe₂ Absorberschichten aus RTP-prozessierten Elementschichtstapeln



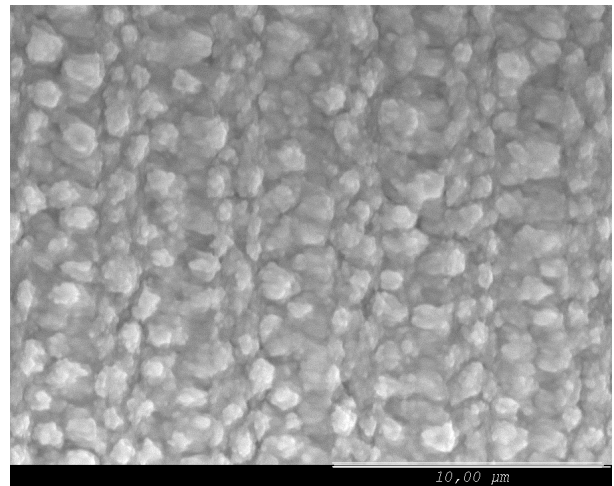
a) Cu/Ga : 1,12



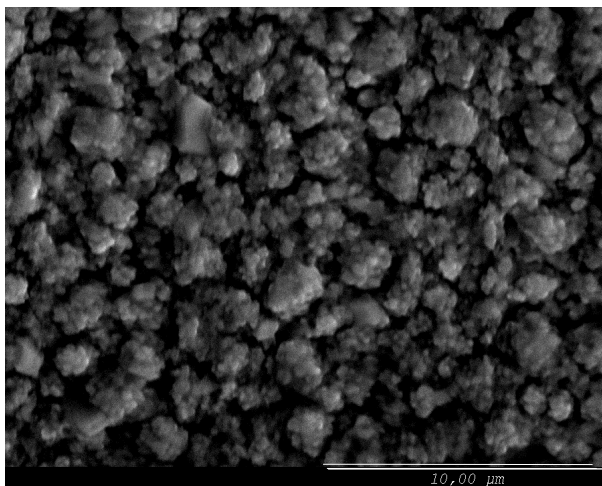
b) Cu/Ga : 1,06



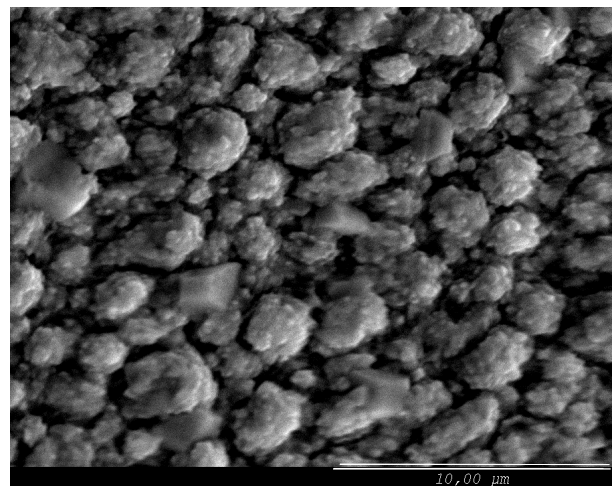
c) Cu/Ga : 0,97



d) Cu/Ga : 0,87



e) Cu/Ga : 0,82



f) Cu/Ga : 0,75

Abb.3.8: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von CuGaSe₂ Schichten aus dem SEL-RTP Prozeß (6 Min., 550 °C, Ar/Se-Umgebung) mit variiertem Kupfer zu Gallium Verhältnis.

3. CuGaSe₂ Absorberschichten aus RTP-prozessierten Elementschichtstapeln

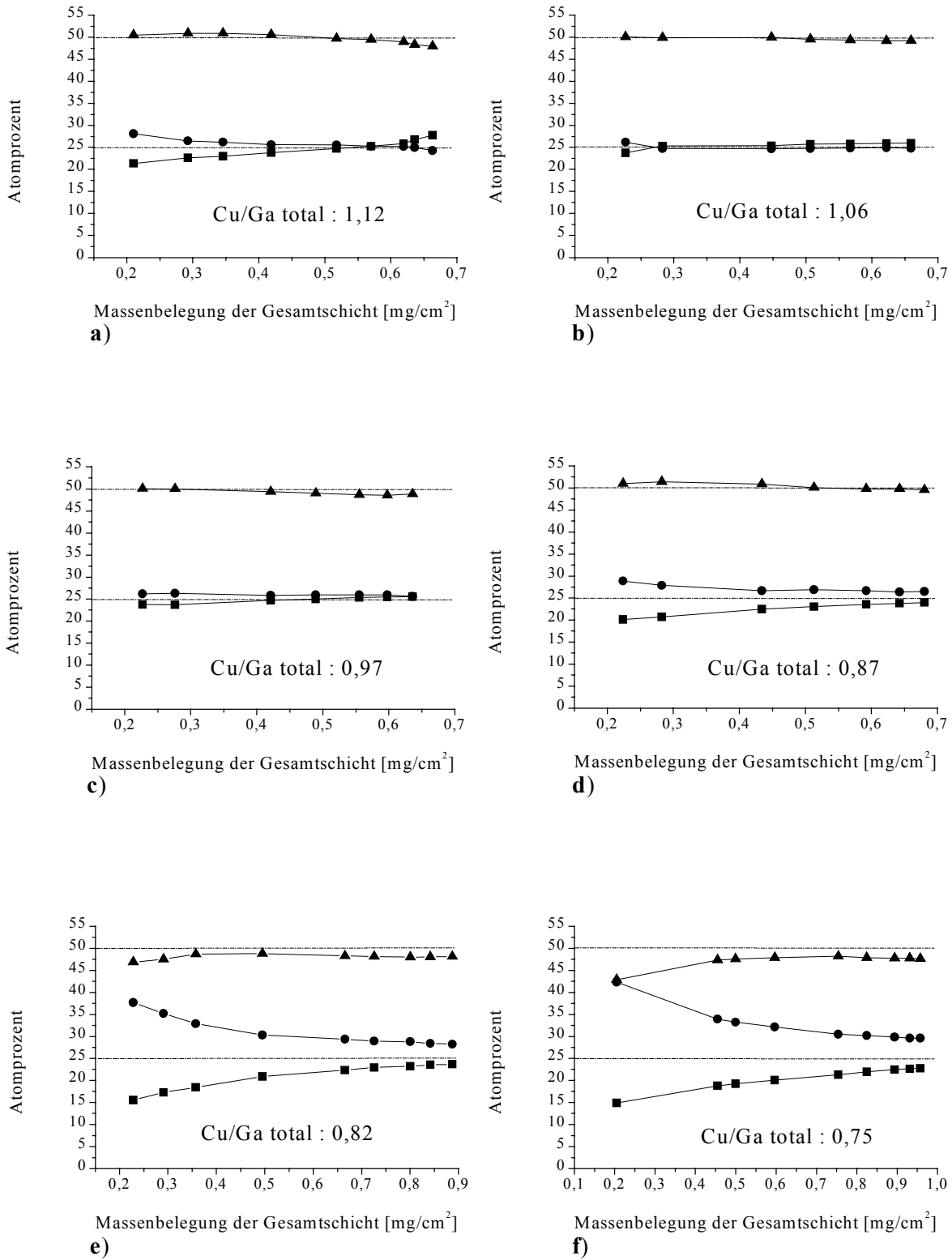


Abb. 3.9: Tiefenprofile von CuGaSe₂ Schichten mit variierter Zusammensetzung. Atomprozentage von —■— Cu; —●— Ga; —▲— Se aufgetragen gegen die Massenbelegung der Gesamtschicht.

Wie bereits erwähnt führt schon ein geringer Kupferüberschuß zur Bildung von Kupferselenid. In Abb. 3.8 a) sind kantige Kristallite auf feinkörnigem Untergrund erkennbar. Das zugehörige Tiefenprofil in Abbildung 3.9 a) zeigt eine starke Separation der Elemente, mit kupferreicher Oberfläche und Gesamtzusammensetzung und galliumreichen Untergrund. Eine Korrelation zwischen Kupferüberschuß und Selenmangel im oberen Schichtbereich ist aus Abb. 3.9 a) ersichtlich. Dies ist auf den geringeren Selengehalt der Cu_{2-x}Se Phase im Vergleich zum Chalkopyrit zurückzuführen.

Stöchiometrisches und minimal galliumreiches CuGaSe₂ zeigen im Elektronenmikroskop eine dem Untergrund der kupferreichen Probe ähnliche Morphologie (Abb. 3.8 b) und 3.8 c)). Aus den Tiefenprofilen läßt sich eine homogene vertikale Elementverteilung (Abb. 3.9 b) und 3.9 c)) ablesen. Zwar wird im oberen Schichtbereich bei Abb. 3.9 b) noch ein leichter Kupferüberschuß gemessen, jedoch verläuft die Änderung der Kupferkonzentration flacher. In der zugehörigen elektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb. 3.8 b)) fehlen die für Abb. 3.8 a) charakteristischen Kristallite an der Oberfläche.

Für Proben mit größerem Galliumüberschuß wird in den Tiefenprofilen wieder, wie im Fall der kupferreichen Probe, eine deutliche Aufspaltung der Zusammensetzung über die Schichttiefe gemessen. Die Aufspaltung wird um so deutlicher, je galliumreicher die Proben sind. In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt sich, daß sich die Körner mit zunehmender Galliumkonzentration scheinbar insgesamt vergrößern. Bei genauerem Hinsehen wird jedoch deutlich, daß es sich nicht um eine echte Kornvergrößerung handelt. Die einzelnen Körner sind besser als Konglomerat aus mehreren kleineren Einzelkörnern zu beschreiben. Mit erhöhter Galliumkonzentration wird lediglich die Menge der einzelnen Körner pro Konglomerat vergrößert.

Der Selengehalt im unteren Schichtbereich ist mit der Galliumkonzentration korreliert und sinkt deutlich unter den für CuGaSe₂ zu erwartenden Wert von 50 Atomprozent.

3.2.3 Analyse des L α_1 -Spektrums der ungeätzten Proben

Bei der Analyse der L α_1 -Spektren von CuGaSe₂ Schichten mit variiertem Kupfer zu Gallium Verhältnis, zeigt sich ein geringer Einfluß der Zusammensetzungsänderung auf die jeweiligen Peakhöhen. Die Intensitäten der Cu L α_1 - und Ga L α_1 -Linien bleiben annähernd konstant bei der Variation der Elementanteile (Abb. 3.10). Lediglich eine geringe Zunahme der Kupfer L α_1 -Intensitäten ist für steigende Cu/Ga-Verhältnisse erkennbar. Die für die kupferreiche Probe zu beobachtende Abweichung in Abb. 3.10 ist auf die laterale Inhomogenität aufgrund der auf der Oberfläche vorhandenen Kristallite (Abb. 3.8 a) zurückzuführen. Da das L α_1 -Spektrum die Zusammensetzung aus etwa der halben Probendicke widerspiegelt, bedeutet dies, daß sich die

Zusammensetzung im oberen Bereich der Proben nur wenig ändert. Der integrale Galliumgehalt wurde jedoch über einen weiten Bereich variiert. Aus dem Vergleich der XRF-Messungen ist daher zu schließen, daß das Gallium im unteren Schichtbereich konzentriert ist. Dies ist im Einklang mit den zuvor vorgestellten Tiefenprofilen. Bei der Analyse der Tiefenprofile muß berücksichtigt werden, daß jeweils die integrale Zusammensetzung, der nach dem Ätzen verbleibenden Schichten, gemessen wird. Der Verlauf der Kurven in Abb. 3.9 gibt somit nicht die reale Elementverteilung über die Schichttiefe wieder. Durch Anhäufung von Gallium im unteren Schichtbereich, wird im Tiefenprofil die Galliumkonzentration für den oberen Schichtbereich zu hoch angegeben. Die tatsächliche Aufspaltung der Elementkonzentrationen ist somit stärker ausgeprägt, als dies durch die Tiefenprofile in Abb. 3.9 wiedergegeben wird.

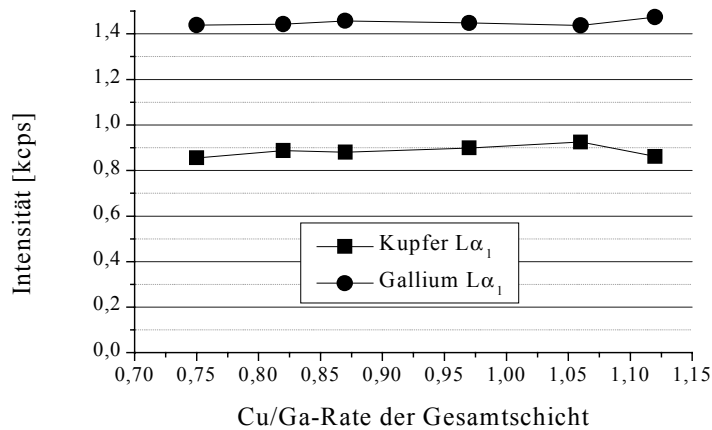


Abb. 3.10: Intensitäten der Cu L α_1 - und Ga L α_1 -Linien von Proben verschiedener Gesamtzusammensetzung.

Trotz der, im Verhältnis zum stöchiometrischen Chalkopyrit, sehr galliumreichen und selenarmen Zusammensetzung im unteren Schichtbereich, bilden sich nur geringe Anteile an kristallinen Fremdphasen aus. In Abbildung 3.11 sind Ausschnitte aus dem Diffraktogramm der in Abb. 3.8 d) und 3.9 d) gezeigten Probe mit einem Cu/Ga-Verhältnis von 0,87 abgebildet. Die Messungen erfolgten nach den einzelnen Ätzschritten und sind hier der Übersichtlichkeit halber jeweils etwas in y-Richtung versetzt aufgetragen. Trotz des insgesamt recht hohen Galliumanteils, ist bei der ungeätzten Probe der intensivitätsstärkste Peak der GaSe Phase, selbst in logarithmischer Auftragung, nur gerade noch erkennbar. Das bei größeren 2-Theta Werten liegende zweite Signal ist der (112)-Peak von CuGaSe₂, ebenfalls der intensivitätsstärkste Beugungsreflex dieser Phase. Durch das Abätzen wird der (112) Peak des CuGaSe₂, aufgrund

der verringerten Schichtdicke kontinuierlich verkleinert, während dies auf den GaSe Peak nicht zutrifft. In dieser logarithmischen Auftragung nimmt die Intensität des GaSe Signals mit zunehmender Anzahl der Ätzschritte sogar noch leicht zu. Dies kann ebenfalls durch den geschichteten Probenaufbau erklärt werden. Die GaSe Menge nimmt insgesamt nicht zu, jedoch wird die Abschwächung durch die darüber liegende CuGaSe₂ Schicht bei zunehmenden Anzahl von Ätzschritten geringer. Eine Beschreibung der Informationstiefen bei der Röntgendiffraktometrie von Chalkopyritdünnsschichten findet sich in [Ditt89].

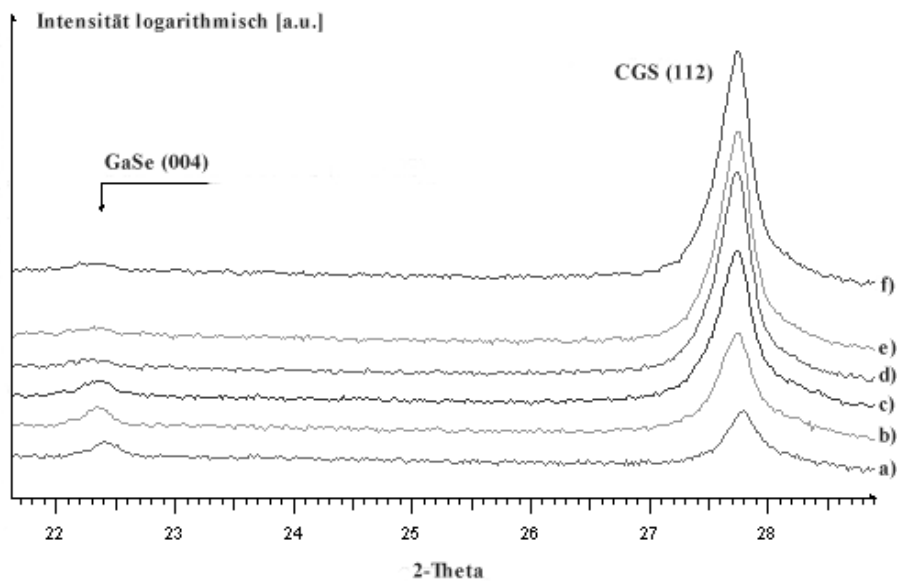


Abb. 3.12: Logarithmische Auftragung der Diffraktogramme einer CuGaSe₂ Schicht (integrales Cu/Ga-Verhältnis: 0,87) nach mehreren Ätzschritten. Die einzelnen Messungen sind jeweils in y-Richtung versetzt abgebildet., die Schichtdicke nimmt von f) nach a) ab. Gezeigt wird der (008) Peak von GaSe und der (112) Peak von CuGaSe₂. Die Intensität des CuGaSe₂ Signals nimmt bei verringerter Schichtdicke ab, die des GaSe Peaks zu.

Die Gitterkonstanten der hier vorgestellten Schichten lagen, unabhängig von der Zusammensetzung, nahe bei $a = 5,621 \text{ \AA}$ und $c = 11,013 \text{ \AA}$. Eine signifikante Änderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Cu/Ga-Verhältnis ergab sich jedoch bei höheren Prozeßtemperaturen. Auf diesen Punkt wird in Abschnitt 3.4 eingegangen.

3.2.4 Diskussion der Ergebnisse aus Abschnitt 3.2

Durch die Anwendung des SEL-RTP Prozesses war es möglich Filme, mit sehr guter Reproduzierbarkeit der chemischen Zusammensetzung, herzustellen. Zudem zeigten die

Absorberschichten weitgehend einphasiges CuGaSe₂ mit keinen oder nur geringen Hinweisen auf Fremdphasen. Dennoch weichen die Eigenschaften der gezeigten Proben in mehreren Punkten von den zur Absorberherstellung Gewünschten ab.

Tiefenprofile und Diffraktogramme der abgeätzten Schichten, wie auch die $L\alpha_1$ -Spektren der ungeätzten Schichten deuten darauf hin, daß es zu einer teilweisen Entmischung von Kupfer und Gallium während der Chalkopyritbildung kommt. Das Gallium findet sich dabei verstärkt in der Nähe des Rückkontakts. Vor allem die Analyse der XRF $L\alpha_1$ -Spektren liefert einen direkten Hinweis, daß eine Erhöhung des integralen Galliumanteils im Precursor nur zu einer geringen Steigerung des Galliumgehalts im oberen Schichtbereich führt. Durch diesen Effekt wird die Bildung von homogenem, galliumreichen Material erschwert.

Als weitere ungünstige Eigenschaft ist die Probenmorphologie zu nennen. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß kein kolumnares Wachstum stattfindet, wie z.B. bei der Coverdampfung, sondern statt dessen eine Anhäufung sehr vieler und sehr kleiner Kristallite im Nanometerbereich vorliegt. Dadurch kann auch die beobachtete Unabhängigkeit der gemessenen Halbwertsbreiten der Diffraktionspeaks von der Zusammensetzung erklärt werden. Zwar zeigen die auf der Basis der Chalkopyrite hergestellten Solarzellen eine gewisse Unabhängigkeit der Zelleneigenschaften von der Korngröße, trotzdem wird allgemein eine möglichst hohe Korngröße angestrebt. Für polykristalline CuGaSe₂ Schichten wird in der Literatur über die Anhäufung einzelner Phasen, insbesondere von Kupferseleniden an den Korngrenzen berichtet [Nade97]. Es ist davon auszugehen, daß dies verstärkt für Herstellungsprozesse gilt, bei denen lokale Inhomogenitäten nicht ausgeschlossen werden können. Anhand der gezeigten Schichtmorphologien trifft dies sicherlich in besonderem Maße auf die mittels SEL-RTP hergestellten CuGaSe₂ Absorber zu.

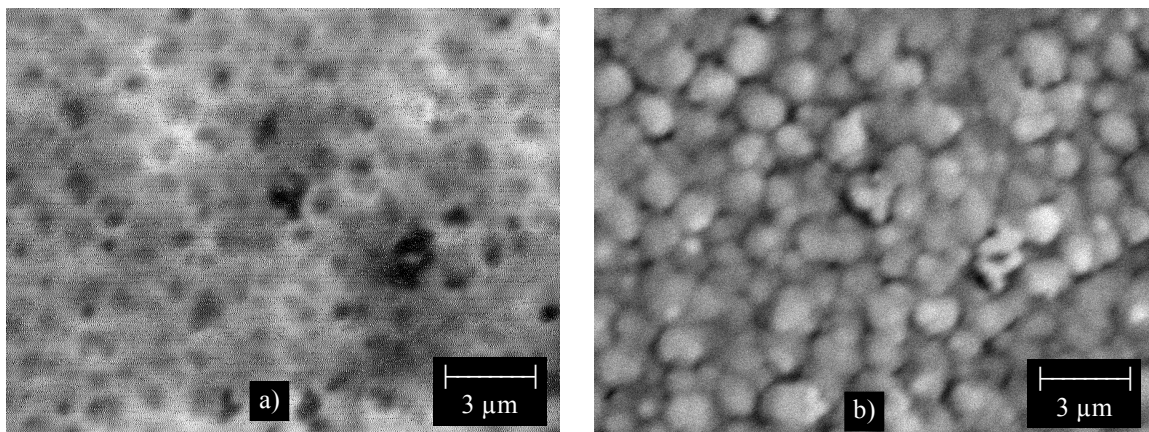


Abb. 3.13: EBIC-Aufnahme einer CuGaSe₂ Solarzelle (a) und elektronenmikroskopische Aufnahme der zugehörigen Absorberschicht (b). Es ist eine Korrelation der Schichtmorphologie, speziell der Korngrenzen, zum EBIC Signal gegeben.

In Abbildung 3.13 ist die mittels EBIC („*Electron Beam Induced Current*“) aufgenommene Verteilung der lokalen Stromdichte einer CuGaSe₂ Solarzelle und die elektronenmikroskopische Aufnahme der zugehörigen Absorberschicht abgebildet. Ohne näher auf die Theorie zu EBIC eingehen zu wollen, ist festzustellen, daß eine deutliche Korrelation der Schichtmorphologie, speziell der Korngrenzen, zum EBIC Signal gegeben ist.

3.3 Photolumineszenzmessungen von durch den SEL-RTP Prozeß erhaltenen CuGaSe₂ Schichten mit variiertem Kupfer zu Gallium Verhältnis

3.3.1 Beschreibung der Meßmethode

Bei Solarzellen auf Chalkopyritbasis ist die chemische Zusammensetzung insbesondere deswegen von Interesse, da die elektrischen Eigenschaften dieser Materialien wesentlich von intrinsischen Defekten abhängigen (siehe Abschnitt 1.3).

Zur Untersuchung von Defekten in Chalkopyritmaterialien wurden bereits zahlreiche experimentelle Techniken, wie z.B. die Photolumineszenz (PL), die „*Deep Level Transient Spectroscopy*“ (DLTS) [Igal00, Jase00, Lam98], temperaturabhängige elektrische Transportmessungen [Klai98, Man95, Sim94], Elektronenspinresonanz [Nish01] oder die Messung der Lebensdauer von auftreffenden Positronen [Börn00, Klai00, Niki98, Suzu98] angewendet. Eine verbreitete Methode zur Messung von Defektniveaus in Halbleitern ist die Photolumineszenz. Diese Methode ist dabei insbesondere zur Analyse flacher Defektniveaus geeignet, die sich energetisch relativ nahe bei den Bandkanten befinden.

Bei der Photolumineszenz werden durch Einstrahlung von Photonen mit höherer Energie als jener der Bandlücke Elektron-Loch Paare erzeugt. Die so erzeugten Paare thermalisieren und rekombinieren, wobei verschiedene Rekombinationsprozesse stattfinden können. Die Rekombination kann dabei sowohl unter Aussendung von Strahlung, wie auch nichtstrahlend erfolgen. Als wichtige nichtstrahlende Mechanismen sind hier vor allem die Auger- und Oberflächenrekombination, wie auch die Rekombination nach zuvor erfolgtem Einfangen der Ladungsträger („*trapping*“) an Störstellen oder Verunreinigungen zu nennen.

Für die Photolumineszenz entscheidend sind jedoch die strahlenden Rekombinationsprozesse. Die bei der Rekombination ausgesendete Strahlung wird bei der Photolumineszenz detektiert, wobei die Wellenlänge bzw. Energie der Photonen Rückschlüsse auf Defektniveaus innerhalb der Bandlücke zuläßt. Das Prinzip und die wichtigsten Rekombinationsmechanismen sind in Abbildung 3.14 skizziert. Übergänge können von Band zu Band, von Störstelle zu Band und von Störstelle zu Störstelle stattfinden, außerdem können sich auch Phononenreplika dieser Übergänge finden. Weiter kann auch der Zerfall von Exzitonen beobachtet werden, jedoch ist hierfür meist eine hohe kristalline Qualität der Proben Voraussetzung, wie sie in polykristallinen Dünnschichten üblicherweise nicht erreicht wird. Durch die Energie der emittierten Photonen kann nun auf die energetischen Differenzen zwischen verschiedenen Niveaus innerhalb der Bandlücke geschlossen werden, aufgrund von Temperatur- und Intensitätsabhängigkeit der Signale sind jedoch auch noch weitergehende Aussagen möglich.

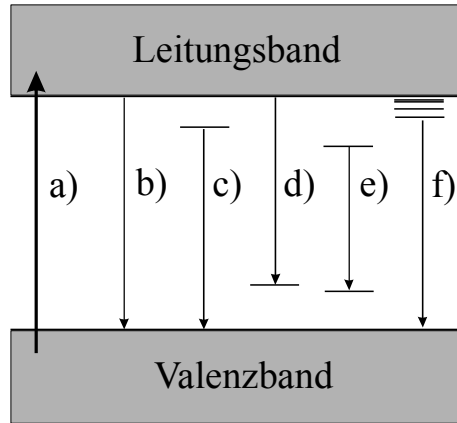


Abb. 3.14: Prinzip der Photolumineszenz und wichtigste strahlende Rekombinationsprozesse. a) Anregung; b) Band zu Band Übergang; c) Donator zu Valenzband Übergang; d) Akzeptor zu Leitungsband Übergang; e) Donator zu Akzeptor Übergang; f) Zerfall eines Exzitons.

Photolumineszenzmessungen an Chalkopyritschichten und Einkristallen werden in der Literatur häufig vorgestellt und diskutiert. Die meisten Arbeiten konzentrieren sich auch hier auf die häufiger untersuchten Verbindungen CuInSe₂ oder CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ [Kimu01, Ka00, Dirn00, Zeai00], es gibt jedoch auch einige Arbeiten über Photolumineszenzmessungen an CuGaSe₂ [Nish01, Bauk00, Ka00, Krus00, Orsa00, Schö00, Krus99, Mudr98]. Ein Schwerpunkt der Interpretationen ist dabei die Zuordnung der PL-Signale zu den jeweiligen mikroskopischen Ursachen der Defektniveaus. Eine eindeutige Interpretation wird dadurch erschwert, daß durch die gemessenen Photonenenergien nur energetische Differenzen gemessen werden können. Ob es sich bei einem bestimmten Niveau um einen Donator oder Akzeptor handelt ist daher nicht erkennbar. Die Zuordnungen zu den mikroskopischen Ursachen basieren dabei häufig auf theoretischen Abschätzungen der Bildungswahrscheinlichkeiten und den zu erwartenden Energieniveaus der einzelnen Defekte. Oft werden die Proben auch in einer mit einem bestimmten Element angereicherten Umgebung getempert. Hierdurch wird dann qualitativ eine Verschiebung der chemischen Zusammensetzung der Probe in Richtung dieses Elements angenommen.

Im folgenden werden die von uns beobachteten Photolumineszenzspektren besprochen, die an den in Abschnitt 3.2 vorgestellten Proben mit variiertem Zusammensetzung gemessen wurden. Auf diese Weise wird versucht, anhand der Änderungen der Spektren, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, eine Zuordnung zu den wahrscheinlichsten Defekten zu erhalten.

Zur optischen Erzeugung der Elektron-Loch Paare wurde in dieser Arbeit ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (532 nm) verwendet. Das emittierte Licht wurde in einem 1m McPherson Monochromator vom Czerny-Turner Typ spektral zerlegt und mit einem stickstoff-

gekühlten Germaniumdetektor nachgewiesen. Die Messungen erfolgten üblicherweise bei einer Probertemperatur von 10 K.

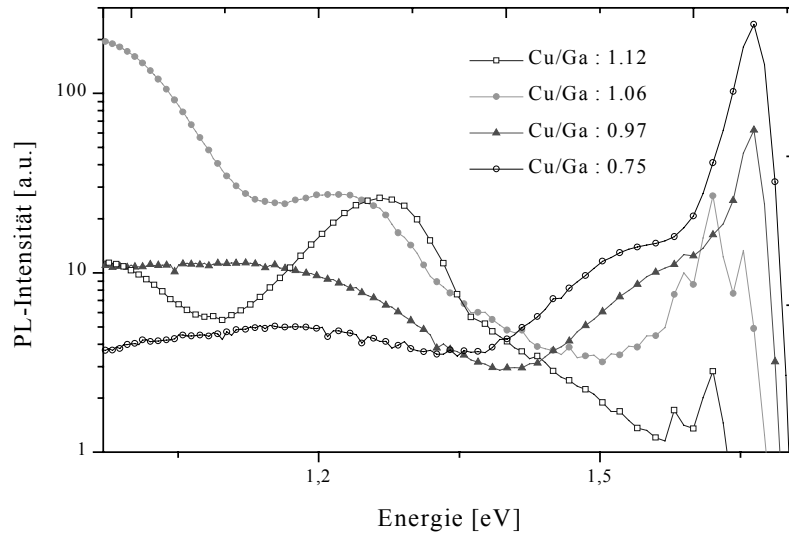


Abb. 3.15: PL-Spektrum über einen weiten Energiebereich von vier CuGaSe₂ Filmen verschiedener Zusammensetzung.

3.3.2 Emissionen unterhalb von 1,5 eV

Zuerst wird die beobachtete Abhängigkeit der PL-Spektren von der Zusammensetzung im Energiebereich unterhalb von 1,5 eV diskutiert, bevor ein ausführlicher Überblick über den Bereich höherer Energie gegeben wird. In Fig. 3.15 sind die PL-Spektren von vier Proben mit verschiedenen Kupfer zu Gallium Verhältnissen über einen großen Energiebereich logarithmisch aufgetragen. Für kupferreiches Material erkennt man zwei dominierende, intensitätsstarke Signale bei ungefähr 1,26 eV und 1,0 eV, wobei sich der Peak bei 1,26 eV bei kleinerem Kupfergehalt zu niedrigeren Energien hin verschiebt. Für das leicht galliumreiche Material ist in diesem Energiebereich nur ein breiter und schwacher Peak bei ungefähr 1,17 eV erkennbar. Dieser Peak bleibt auch bei erhöhter Galliumkonzentration erhalten, jedoch wird dessen Intensität dann zunehmend verringert. In einer früheren Arbeit über CuGaSe₂ Einkristalle [Susa78] wurde dieser Peak ebenfalls beobachtet und auf den Einbau von bei der Kristallzucht (CVT) verwendetem Jod zugeschrieben. Diese Interpretation kann für unsere SEL-RTP Dünnschichtproben definitiv nicht zutreffend sein. Schön [Schö98] vermutete, daß dieser Peak durch eine Überlagerung von mindestens zwei Peaks bei 1,0 eV und 1,2 eV

zustande kommt, wie sie auch in dieser Arbeit für kupferreiches Material beobachtet wurden. Wegen der von ihm beobachteten intensitätsabhängigen Verschiebungen, identifizierte er diese Signale als Donator-Akzeptor Übergänge und schrieb sie weiter Cu_i und Cu_{Se} Defekten zu. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der von uns beobachteten Intensitätszunahme dieser Signale bei vergrößertem Kupfergehalt. In [Krus00] werden die tiefen Störstellen im entsprechenden Energiebereich ebenfalls dem Cu_i Defekt zugeschrieben. Dabei wird davon ausgegangen, daß es sich um einen Cu_i zu V_{Ga} Übergang handelt und der Cu_i Defekt je nach Lage im Chalkopyritgitter zu unterschiedlichen Peakpositionen führt.

3.3.3 Emissionen aus flachen Störstellen

Im Bereich der flachen Defektniveaus zeigten die gemessenen Spektren (Abb. 3.16) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ein, in der Literatur für Chalkopyrite, häufig berichtetes Verhalten. Vereinfacht kann dies folgendermaßen zusammengefaßt werden: Liegt eine kupferreiche Zusammensetzung vor, zeigt das Spektrum eine deutliche Struktur; ist die Probe hingegen kupferarm, wird ein breiter unstrukturierter Peak beobachtet.

Die PL-Spektren der CuGaSe₂ SEL-RTP Filme auf Glas/Molybdän entsprechen weitgehend den an Einkristallen aufgenommenen. Üblicherweise besteht bei Dünnschichten eine Abhängigkeit vom Substratmaterial [Sche96]. In unserem Fall fällt die Konsistenz der Emissionen oberhalb von 1,55 eV mit einem von Massé [Mass90] vorgeschlagenen Modell auf. Dieses Modell geht von einem Akzeptor (V_{Cu}: 50 meV) und zwei Donator- Niveaus (V_{Se}: 80- und 110 meV) in diesem Energiebereich aus. Fünf Übergänge sind daher möglich. Dies sind zwei Donator- Valenzband (bei 1,645 und 1,615 eV), ein Akzeptor- Leitungsband (1,675 eV) und zwei Donator-Akzeptor (1,62 und 1,59 eV) Übergänge.

In Abbildung 3.16 sind die PL-Spektren von drei Proben verschiedener Zusammensetzung im entsprechenden Energiebereich abgebildet, wobei die angesprochenen Übergänge ebenfalls eingezeichnet sind. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen und vorhergesagten Signale, wenn eine systematische Verschiebung der gemessenen Werte um 0,01 eV in Richtung kleinerer Energie vorgenommen wird. Diese Verschiebung scheint durch die Kühlung der untersuchten Glas/Mo/CGS Struktur und den dadurch verursachten internen Streß plausibel erklärbar. Ein entsprechender Effekt wird auch in der Literatur erwähnt [Chic94, Chic96].

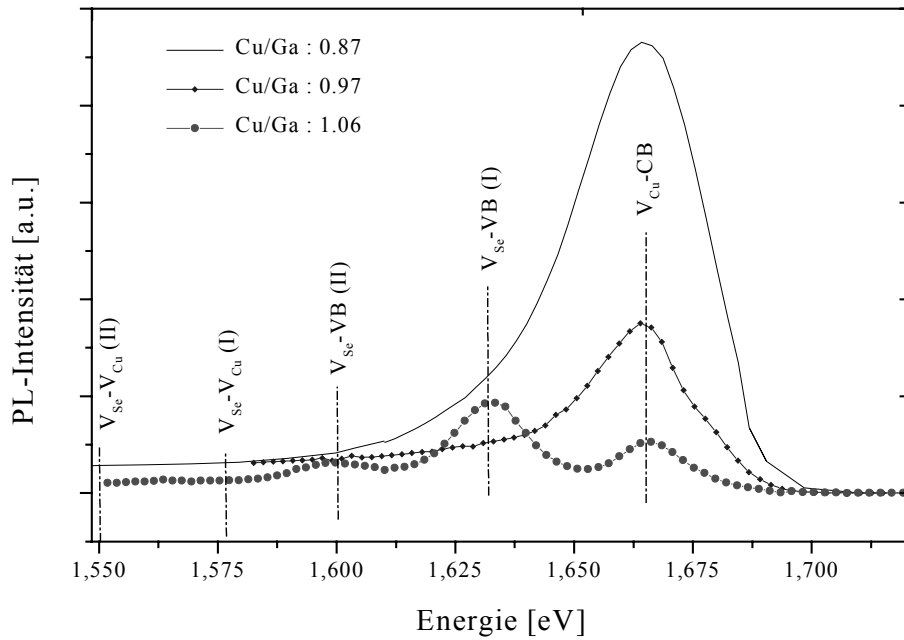


Abb. 3.16: PL- Emissionen oberhalb 1.55 eV von drei CuGaSe₂ Proben unterschiedlicher Zusammensetzung.

Bei Cu/Ga-Verhältnissen größer eins wird ein strukturiertes Spektrum beobachtet, welches im benutzten Modell drei Fehlstellen zu Band Übergängen entspricht. Sogar in kupferreichem Material werden nach dieser Interpretation Cu-Fehlstellen beobachtet, was in Übereinstimmung mit der hohen Bildungswahrscheinlichkeit dieses Defekts ist [Zung97]. Das Signal bei 1,6 eV könnte auch als LO-Phononenreplik des Peaks bei 1,632 eV zu deuten sein. In der Literatur wird dem longitudinal optischen Phonon eine Energie 35 meV zugeschrieben [Rami92]. Verändert sich die chemische Zusammensetzung in Richtung galliumreiches Material nimmt die durch den V_{Cu} zu Band Übergang verursachte Intensität stark zu und dominiert das Spektrum. Die beobachtete breite Peakform, welche bei galliumreichem Material auftritt, kann aufgrund der Asymmetrie als eine Überlagerung des V_{Se} zu Valenzband und des wesentlich intensitätsstärkeren V_{Cu} zu Leitungsband Übergangs gedeutet werden. Durch die Anwendung des von Massé vorgeschlagenen Modells, lassen sich die beobachteten Spektren daher in unserem Fall konsistent beschreiben. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf die Variation der Probenzusammensetzung. Auch die bei zunehmendem Galliumgehalt festgestellte Intensitätsabnahme des Signals von tieferen Störstellen (Abb. 3.15), fügt sich unter den gegebenen Annahmen gut in die gemessene Änderung der Kupferkonzentration ein.

Dennoch bleiben Fragen offen. Im allgemeinen wird eine breite unstrukturierte Peakform einem Donator- Akzeptor Übergang zugeschrieben. In diesem Fall sollte eine Verschiebung der

Peaklage bei Änderung der Anregungsintensität auftreten. Bei den vorgestellten Spektren konnte eine derartige Verschiebung nicht beobachtet werden und ist nach dem angewendeten Modell, mit Defektniveau zu Band Übergängen, auch nicht zu erwarten. Dies wird hier deshalb erwähnt, weil in einer früheren Studie über CuGaSe₂ Einkristalle [Schö98] einige der Proben das gleiche Verhalten zeigten, während andere eine intensitätsabhängige Verschiebung der Peakposition in Richtung höherer Energie aufwiesen. Dies könnte bedeuten, daß sich im Energiebereich der Peakbreite des V_{Cu} zu Band Signals noch zusätzlich ein Donator-Akzeptor Übergang findet, der bei anderen Proben, als den hier Untersuchten, das Spektrum in diesem Bereich dominieren kann. Zudem wird häufig in der Literatur für das ähnliche CuInSe₂ über eine beobachtete Verschiebung des unstrukturierten Peaks bei kupferarmem Material berichtet, was ebenfalls für einen Donator zu Akzeptor Übergang spricht. Einen Hinweis auf ein derartiges Niveau zeigten die PL-Spektren abgeätzter Schichten.

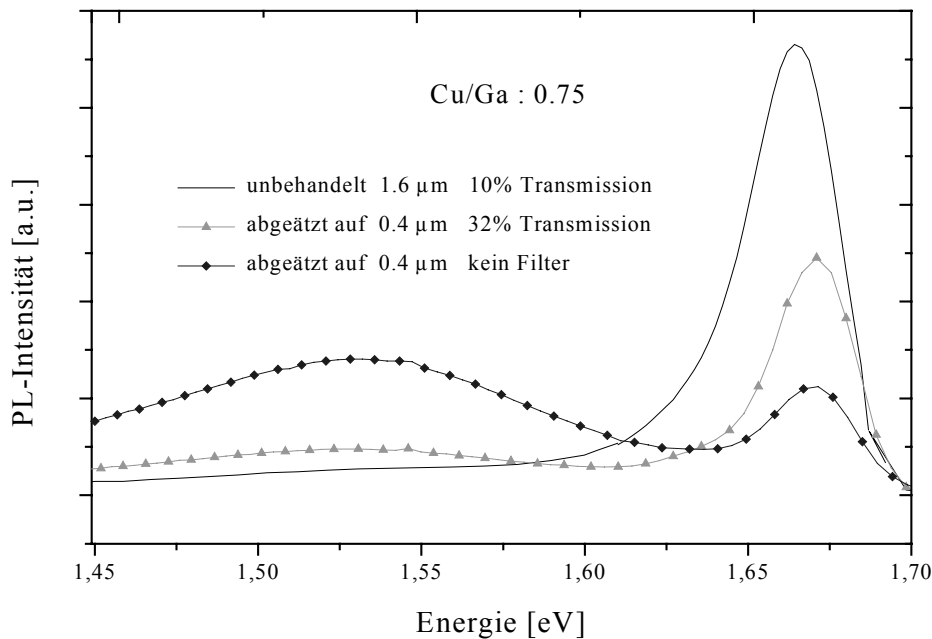


Abb. 3.17: PL-Spektren einer galliumreichen CuGaSe₂ Schicht, unbehandelt und nach Abätzen. Die Spektren wurden mit jeweils verschiedener Anregungsintensität aufgenommen.

Auffallend bei den Spektren der abgeätzten Schicht (Abb. 3.17) sind die Peaklagen im Energiebereich um 1,67 eV. Die bei der abgeätzten Probe erhaltenen Signale liegen zwar energetisch noch im Bereich der Peakbreite der unbehandelten Schicht, jedoch ist eine deutliche Verschiebung der Maxima in Richtung höherer Energie feststellbar.

Betrachtet man die in Abbildung 3.16 gezeigten Spektren der unbehandelten Proben mit variiertem Kupfer zu Gallium Verhältnis genauer, zeigt sich anhand der Peakform tatsächlich

auch in diesen ein schwach ausgeprägter Hinweis auf ein Signal bei dieser Energie (1,67 eV). Dabei wird dieses jedoch von dem dicht daneben liegenden dominierenden Peak, der im hier benutzten Model als V_{Cu} zu Leitungsband Übergang gedeutet wird, überlagert und fast vollständig verdeckt. Ein Vergleich der bei verschiedenen Anregungsintensitäten aufgenommenen Spektren ergibt jedoch keinen Hinweis auf eine intensitätsabhängige Verschiebung dieses Signals (Abb. 3.17), wie dies für einen Donator zu Akzeptor Übergang zu erwarten wäre. Als mögliche Ursache des Defektniveaus kommt Ga_{Cu} in Frage. Dieses Niveau wurde ebenfalls in der Arbeit von Abou-Elfotouh [Abou88] als Donator vorhergesagt und im Energiebereich um die 20 meV angesiedelt, wobei jedoch zur Erklärung des hier beobachteten Niveaus eine Differenz von 40 meV zwischen Leitungsbandkante und Defektniveau notwendig wäre. Das Auftreten dieses Defekts scheint anhand der Elementverteilung plausibel. Von Schön [Schö98] wurde dieses Niveau für in galliumhaltiger Umgebung getemperte CuGaSe₂ Einkristalle postuliert, aber experimentell nicht festgestellt. Dies könnte in diesem Fall dadurch zu erklären sein, daß die von ihm untersuchten Einkristalle nie den massiven, bei unseren Dünnschichten aber im unteren Schichtbereich beobachteten, Galliumüberschuß aufwiesen.

Auffallend an den Spektren der abgeätzten Proben ist zudem das Auftauchen eines sehr breiten Peaks bei ungefähr 1,53 eV (Abbildung 3.17). In einer früheren Arbeit [Abou88] wurde die Anregungsenergie des Defekts Ga_i im Bereich zwischen 110 und 120 meV angesiedelt, wobei angenommen wurde, daß es sich bei diesem Niveau um einen Donator handelt. Dies paßt zu der hier beobachteten Peaklage, wenn wieder die leicht verkleinerte Bandlücke in Betracht gezogen und die Kupferfehlstellen als entsprechende Akzeptorniveaus angenommen werden. Die Annahme, daß sich in größerer Schichttiefe Gallium auf Zwischengitterplätzen findet, scheint im Hinblick auf die erhöhte Galliumkonzentration in diesem Bereich ebenfalls vernünftig.

3.3.4 Spektren nach erneuter Selenisierung

Um eventuelle lokale Selendefizite auszugleichen, wurden einige der Proben erneut mit Selen beschichtet und einem zweiten RTP-Prozeß ausgesetzt. Hierbei erfuhren die PL-Spektren der galliumreichen Proben eine bemerkenswerte Änderung. Zwar zeigte sich, wie bei allen galliumreichen Proben, immer noch ein einzelner breiter Peak (Abb. 3.18), der jedoch nun stark in Richtung geringerer Energie (1,58 eV) hin verschoben war. Weiter zeigte dieser Peak eine deutliche Intensitätszunahme mit steigendem Galliumgehalt der Probe. Bei verschiedenen Proben wurden jeweils leicht unterschiedliche Lagen der Peakmaxima festgestellt.

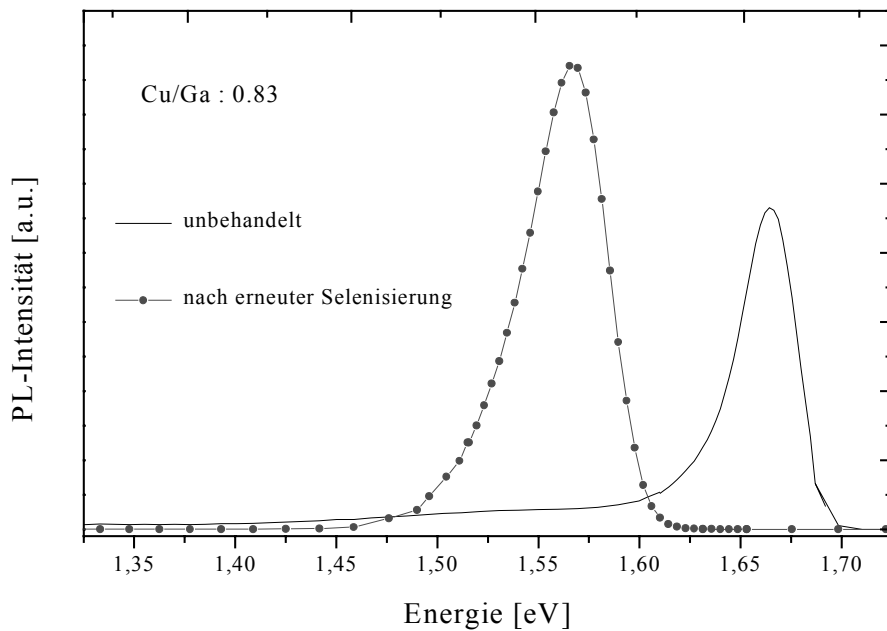


Abb. 3.18: Änderung im PL-Spektrum einer galliumreichen Probe nach erneutem Selenisieren einer bereits prozessierten Schicht.

Von der energetischen Lage des Peaks ausgehend, könnte das neue Signal wieder unter Bezugnahme auf das Ga_i Defektniveau erklärt werden, jetzt durch den Defektniveau zu Band Übergang, was genau dem hier gemessenen Wert entspräche. Da über ein entsprechendes In_i Defektniveau in CuInSe₂ bereits berichtet wurde, scheint das Auftreten des Ga_i Defekts in galliumreichem CuGaSe₂ ebenfalls sehr wahrscheinlich. Der kleinere kovalente Ionenradius des Gallium, verglichen mit Indium, sollte den Einbau dieses Elements auf Zwischengitterplätzen noch begünstigen.

Überraschend ist das Fehlen des dominanten Signals bei ca. 1,67 eV nach der erneuten Selenisierung. Da dieser Peak in der hier benutzten Interpretation der Ergebnisse als Überlagerung der von Kupfer- und Selenfehlstellen ausgehenden Signale betrachtet wurde, ist die Abwesenheit der durch Selenfehlstellen verursachten Signale nach erneuter Selenisierung verständlich. Die Abwesenheit der von den Kupferfehlstellen ausgehenden Emissionen ist jedoch nicht plausibel.

Eine möglich Erklärung könnte auf dem Cu_{Se} Defekt [Schö98] basieren, der bereits weiter oben (Abschnitt 3.3.2) als vermutete Ursache der tiefen Störstelle bei ungefähr 1,2 eV erwähnt wurde. Dort wurde gezeigt, daß eine Verbindung dieses Signals zur Kupferkonzentration wahrscheinlich ist. Die beobachtete Selenarmut unserer Proben könnte sich unterstützend auf die Bildung dieses Defekts auswirken. Folgende Erklärung wird daher für die Abwesenheit der durch Kupfer- und Selenfehlstellen verursachten Emissionen in erneut selenisierten Proben vorgeschlagen:



Die neu entstandenen Selenfehlstellen würden in diesem Modell durch die ausreichende Bereitstellung dieses Elements während der zweiten Selenisierung aufgefüllt. Dennoch scheint diese Interpretation unwahrscheinlich. Weder spricht die Peakform für einen Störstellen zu Band Übergang, noch lassen sich dadurch die geringen Unterschiede der Peakpositionen von Probe zu Probe erklären. Auch das Verschwinden des V_{Cu} zu Band Signal ist nicht plausibel, da eine derartig drastische Abnahme von Kupferfehlstellen in galliumreichen Material nicht zu erwarten ist.

Das Auftreten derartiger, wie in Abbildung 3.18 in Richtung geringerer Energie „verschobener“ Peaks bei Chalkopyritproben, wird in jüngerer Zeit verstärkt diskutiert [Dirn00, Krus99, Schön00, Dirn99, Dirn98]. Die Bezeichnung „verschoben“ wird hier deswegen benutzt, weil die charakteristische asymmetrische Peakform des für galliumreiches Material typischen PL-Signals erhalten bleibt. Schön [Schön00] beobachtete, an CuGaSe₂ Einkristallen die in Galliumatmosphäre getempert wurden, ebenso wie Krustok [Krus99] ein, dem in Abbildung 3.18 gezeigten, entsprechendes PL-Spektrum bei gleicher Energie. Zudem berichten beide über Variationen der Peakposition bei verschiedenen Proben. Schön schreibt das Auftreten des „verschobenen“ Peaks dem Ga_{Cu} Defekt zu. Jedoch weicht er in zwei Punkten vom bisherigen Gang der Interpretation ab. Zum einen weist er darauf hin, daß neuere Studien den Ga_{Cu} Defekt als wesentlich tiefere Störstelle als im Modell von Abou-Elfotouh [Abou88] vorhergesagt ausweisen [Zung97]. Zum anderen geht er davon aus, daß der entsprechende Defekt im Zusammenhang mit einer $\text{Ga}_{\text{Cu}}\text{-V}_{\text{Cu}}$ Defektkomplexbildung zu sehen ist. Theoretische Betrachtungen [Zung97] zeigen, daß $\text{III}_{\text{Cu}}\text{-V}_{\text{Cu}}$ Defektkomplexe eine hohe Bildungswahrscheinlichkeit besitzen. Durch die Komplexbildung verschiebt sich zudem die energetische Lage des III_{Cu} Niveaus in Richtung des Leitungsbandes. Je nach Grad der Komplexbildung kann es so zu leicht differierenden Emissionsenergien kommen. In unserem Fall der erneut selenisierten Proben ist das Auftreten des entsprechenden Peaks nur auf den ersten Blick erstaunlich. Berücksichtigt man die Galliumansammlung im tieferen Schichtbereich bei Proben mit kleinem Cu/Ga-Verhältnis, dann kann der erneute Selenisierungsschritt durchaus als Tempern in galliumhaltiger Atmosphäre interpretiert werden, wobei das Gallium im Bereich des Rückkontakts als Reservoir dient. Die Zunahme der Intensität bei erhöhter Ga-Konzentration scheint anhand der, in diesem Fall wahrscheinlichen, häufigeren Bildung des Ga_{Cu} Defekts plausibel. Erwähnenswert ist hier die Übereinstimmung der Peaklage dieses PL-Signals bei CuGaSe₂, die sowohl in den Arbeiten von Schön [Schön00] und Krustok [Krus99], wie auch in dieser Untersuchung festgestellt wurde.

Im Falle des verwandten CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ und CuInSe₂ wird ebenfalls über ein Auftreten eines entsprechenden, breiten, „verschobenen“ Peaks in kupferarmem Material berichtet. Dirnstorfer [Dirn98] beschreibt eine stetige Verschiebung der Peaklage in Abhängigkeit vom Cu/(In+Ga)-Verhältnis. Eine entsprechende Abhängigkeit der Peakposition vom Galliumgehalt bei CuGaSe₂ wird von [Orsa00] für mittels MOCVD auf ZnO abgeschiedenen Schichten berichtet. Schön [Schö00] geht in Analogie zum CuGaSe₂ von einem In_{Cu}-V_{Cu} Defektkomplex als Ursache der Emission aus. Eine recht unterschiedliche Interpretation des „verschobenen“ Peaks bei kupferarmem CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ und CuInSe₂ findet sich in den Arbeiten von Dirnstorfer [Dirn98, Dirn99, Dirn00]. Meßergebnisse an CuGaSe₂ wurden von Krustok auf diese Weise gedeutet [Krus99].

Bei dieser Art der Interpretation wird der breite, unstrukturierte Peak von kupferarmem Chalkopyritmaterial nicht, wie beim zuvor benutzten Modell, auf einzelne Defektniveaus zurückgeführt. Statt dessen wird angenommen, daß eine große Anzahl geladener Defekte zu Potentialfluktuationen führen, welche das Photolumineszenzspektrum direkt beeinflussen. Schematisch wird dies in Abbildung 3.19 dargestellt.

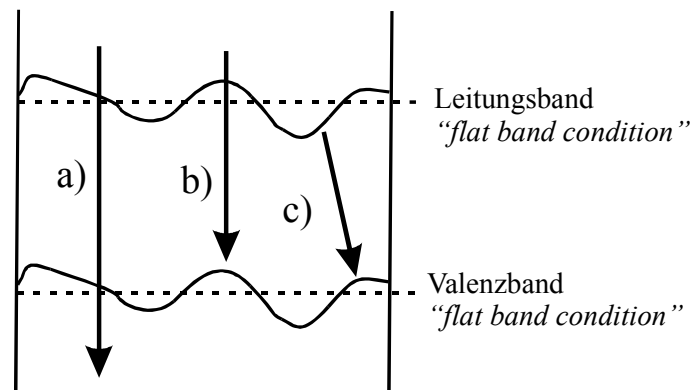


Abb. 3.19: Eine hohe Dichte an geladenen Störstellen führt zu Potentialfluktuationen die das PL-Spektrum beeinflussen. Durch das Auftreten der Fluktuationen sind neben Band zu Band Übergängen (a) auch Übergänge von Band zu „Tail“ (b), bzw. von „Tail“ zu „Tail“ (c) möglich.

Durch das Auftreten der Fluktuationen sind nun neben Band zu Band Übergängen auch Übergänge von Band zu „Tail“, bzw. von „Tail“ zu „Tail“ möglich, was anschaulich zur Verbreiterung des Signals führt. Darüber hinaus erklärt dieses Modell sowohl die asymmetrische Peakform, wie auch eine Verschiebung des Maximums in Richtung kleinerer Energien. Das Ausmaß der in Abb. 3.18 gezeigten Verschiebung ist jedoch zu hoch, um mit diesem Ansatz erklärt zu werden. Eine detaillierte Beschreibung würde hier zu weit führen, kann aber in den zuvor zitierten Arbeiten gefunden werden.

Diese Art der Interpretation ist in zweierlei Hinsicht attraktiv. Zum einen wird dadurch die charakteristische Peakform verständlich. Zum anderen kann die, in [Dirn98], [Krus99] oder auch in [Orsa00] beschriebene Abhängigkeit der Peakposition vom Cu zu III Verhältnis, mit einer erhöhten Defektdichte bei Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung erklärt werden. Nicht plausibel ist jedoch, warum zum Beispiel bei den in Abbildung 3.16 gezeigten Proben keine Verschiebung des charakteristischen, asymmetrischen Peaks bei galliumreichem Material festgestellt wird. Es ist davon auszugehen, daß polykristalline Dünnschichten im Vergleich zu Einkristallen generell eine wesentlich höhere Defektdichte aufweisen. Dennoch ähneln sich die Spektren beider Probenklassen häufig. Untersuchungen weisen weiter darauf hin, daß bei Erhöhung des (Ga,In)-Anteils die Bildung elektrisch inaktiver Defektpaare sehr wahrscheinlich ist [Zung97]. (Dadurch kann auch die beobachtete Toleranz der Chalkopyriteigenschaften in Bezug auf Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung erklärt werden). Da diese Defektpaare elektrisch inaktiv sind, sollten sie nicht zu den, bei dieser Interpretation benutzten, Fluktuationen der Bandkanten beitragen.

Bei der Interpretation des „verschobenen“ Peaks durch diskrete Defektniveaus (oder Komplexbildung bestimmter Defekte) tauchen die zuletzt erwähnten Schwierigkeiten nicht auf. Die beobachteten Unterschiede dieses charakteristischen Signals zwischen kupferarmem CuInSe₂ und CuGaSe₂ (geringere Aktivierungsenergie bei CuInSe₂) könnten in diesem Fall sogar zur Erklärung des Ausbleibens der n-Leitung bei CuGaSe₂ beitragen [Schö00]. Jedoch bleibt die Zuordnung der Defektniveaus zur jeweiligen Ursache noch vage. Auch die charakteristische Peakform und die, von manchen Autoren beobachtete Verschiebung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, wird schlüssiger durch das Modell fluktuierender Potentiale beschrieben.

3.4 Materialverluste und Phasenbildung während der CuGaSe₂-Herstellung aus Elementschichtstapeln

3.4.1 Materialverluste während der Chalkopyritbildung aus Elementschichtstapeln

Der Verlust von Indium und Gallium während Zwei- oder Mehrstufenprozessen wird oft als ein Schlüsselproblem bei der Herstellung von Chalkopyritabsorbern betrachtet [Kush95, Karg93, Kess92]. Bei diesen Prozessen findet die Bildung des gewünschten Chalkopyritmaterials in einem getrennten Selenisierungsschritt aus den Elementen und/oder binären Verbindungen statt. Im Gegensatz zur Coverdampfung werden dabei mehrere Phasen gebildet und umgewandelt, bevor schließlich die Chalkopyritstruktur entsteht. Es wird üblicherweise angenommen, daß sich dabei auch flüchtige In₂Se und Ga₂Se Phasen bilden, die bei erhöhter Prozeßtemperatur aus der Verbindung entweichen. Dadurch soll es so zu einer Verschiebung der chemischen Zusammensetzung bzw. zur Bildung einer kupferreichen Oberfläche kommen.

In dieser Arbeit wurden Röntgenfluoreszenzmessungen durchgeführt, um derartige Materialverluste zu untersuchen. Dabei wird hier im wesentlichen eine Beschränkung auf Gallium, Kupfer und Selen enthaltende Proben vorgenommen. Ein Vergleich mit zu CuInSe₂ führenden Elementschichtstapeln findet sich in [Klen00a]. Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, ermöglicht die Röntgenfluoreszenzanalyse dünner Schichten die Bestimmung der Materialmenge pro Flächeneinheit. Durch Vergleich der Intensitäten von Precursoren und daraus prozessierter Chalkopyritschichten können, wie in Kapitel 2 gezeigt, Materialverluste direkt erfaßt werden. Neben dem bereits beschriebenen Standardprozeß (RTP, 6min, 550 °C, Ar/Se Umgebung bei Atmosphärendruck) wurden gezielt auch andere, länger andauernde Prozesse untersucht. Dabei kamen bewußt auch höhere Temperaturen zur Anwendung. Die Versuche wurden sowohl bei Atmosphärendruck in Schutzgasatmosphäre, wie auch im Vakuum, durchgeführt.

3.4.2 Experimentelles zur Untersuchung von Materialverlust und Phasenbildung

Weil die Untersuchungen auch auf höhere Temperaturbereiche ausgeweitet werden sollten, schied Natriumkalkglas als Substratmaterial aus. Statt dessen wurde Quarzglas gewählt, auf welches Precursoren mit der Abfolge Ga/Se/Cu/Ga/Se direkt aufgebracht wurden. Molybdän wurde nicht verwendet, da die Bildung von Molybdänseleniden eine Bestimmung des Selengehalts erschweren würden und Haftungsprobleme zu erwarten wären. Die Schichtdicke der Precursoren wurde so eingestellt, daß nach Chalkopyritbildung ca. ein Mikrometer dicke Schichten entstanden. Eine relativ geringe Schichtdicke wurde gewählt, um die schon geringen Matrixeffekte weiter zu reduzieren, da bei diesen Versuchen direkt die XRF-Intensitäten

verglichen werden. Bei den Precursoren wurde ein Selenüberschuß von ca. 40% gewählt, um den Selenverlust während des Heizens zu kompensieren. Alle Precursoren wurden leicht galliumreich (Cu/Ga: 0,86) hergestellt. Die Precursoren wurden nach dem Aufdampfen jeweils vor und nach dem Hochtemperaturschritt analysiert.

Drei verschiedenen Prozesse wurden bei Temperaturen bis zu 900 °C untersucht:

I. Tempern unter Argonfluß bei Atmosphärendruck für eine Stunde

Die Ausführung erfolgte in einem Quarzglasrohr bei konstantem Argonfluß. Das Durchströmen mit Argon könnte einen möglichen Verlust flüchtiger Phasen unterstützen.

II. „Rapid thermal processing“ für sechs Minuten in Argon/Selen Umgebung nahe Atmosphärendruck

Dies entspricht dem, in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen, Standardprozeß. Von Interesse sind hier insbesondere Unterschiede im Hinblick auf die länger andauernden Temperschnitte. Die Prozeßkammer wird vor Beginn des Heizens evakuiert und mit einer definierten Argonmenge gefüllt. Beim Aufheizen der Kammer steigt der Druck an, jedoch erlaubt das von uns benutzte System kein Arbeiten mit Drucken über Atmosphärendruck. Daher wird der Atmosphärendruck nur angenähert erreicht. Die Rampe auf 550 °C wird in ca. 10 Sekunden durchlaufen (Abb. 3.5).

III. Tempern im Vakuum für eine Stunde bei Zugabe von zusätzlichem Selen

Da im Vakuum der Selenverlust aus der Probe wesentlich stärker ausgeprägt ist als unter Atmosphärendruck, wurde bei dieser Versuchsreihe zusätzlich Selen in die evakuierte Quarzglasröhre gegeben. Durch den starken Selenverlust wäre sonst die Bildung der Chalkopyritphase nur eingeschränkt zu erwarten.

Bei den folgenden vergleichenden Messungen in Abbildung 3.20 werden nicht die durch den Umweg über eine Kalibration erhaltenen Werte in Atomprozent, sondern direkt die gemessenen Intensitäten verglichen. Dies geschieht zum einen, um die Ergebnisse entsprechend der in Kapitel 2 dargestellten Vorgehensweise klarer darstellen zu können und auch, um potentielle, durch die Kalibration verursachte Fehler, zu vermeiden. Es wird jede Probe einzeln vor und nach der thermischen Behandlung gemessen und die Meßwerte in Bezug auf die

Intensität vor der Behandlung normiert. Durch Vergleich der normierten Ergebnisse ist ein Materialverlust direkt ablesbar. Identische Intensitäten vor und nach der Behandlung bedeuten in diesem Fall, daß kein Materialverlust stattgefunden hat. Ein geringerer Wert als eins zeigt einen Materialverlust an. Die Meßpunkte werden jeweils über die Temperatur aufgetragen.

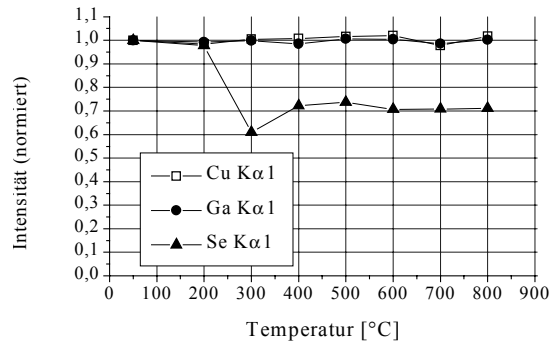
3.4.3 Selenverlust während der Tempersritte

Am augenfälligsten beim Betrachten der Abbildungen 3.20.a) bis 3.20.c) ist die Änderung des Selengehalts der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Zwar gilt dem Galliumverlust das Hauptinteresse, jedoch ist auch die Untersuchung des Seleneinbaus von beträchtlichem Interesse. Zu Beginn der Diskussion soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die Precursorstrukturen vor Beginn der thermischen Behandlung einen Selenüberschuß von 40 Prozent besitzen.

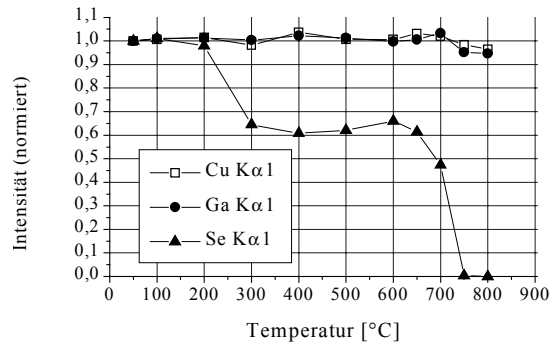
Ein geringer Selenverlust ist bei den jeweils einstündigen Prozessen bereits bei 200 °C feststellbar, während er für den RTP Prozeß praktisch nicht nachweisbar ist. Der Selenverlust bei dieser Temperatur findet demnach zwar statt, ist jedoch noch sehr schwach ausgeprägt, langsam, und unabhängig davon ob im Vakuum oder unter Atmosphärendruck getempert wird. Ein Vergleich mit den Diffraktogrammen der Proben (Abb. 3.23 bis 3.25) zeigt, daß sich bei den einstündigen Prozessen in diesem Temperaturbereich eine kristalline Phase des Selens ausbildet, welche beim kurzen Prozeß ausbleibt. Auch die Kristallisation scheint daher relativ langsam abzulaufen.

Bei 300 °C Plateautemperatur zeigen die Kurven aller drei Abbildungen ein sehr ähnliches Verhalten. In allen Fällen nimmt die Selenmenge der Filme stark ab, wobei sich die erreichten normierten Zahlenwerte in etwa entsprechen. Eine quantitative Analyse zeigt, daß dies übereinstimmend einem Wert von etwa 46 Atomprozent entspricht. Die kristalline Phase des Selens ist bei dieser Temperatur nicht mehr nachweisbar. Der Selenverlust im Bereich von 200 bis 300 °C läuft offenbar rasch ab und zwischen dem kurzen und den länger andauernden Prozessen ist kein Unterschied feststellbar. Frühere Untersuchungen zeigten, daß bereits nach Durchlaufen der Temperaturrampe des RTP-Prozesses, mit direkt im Anschluß darauf erfolgter Abkühlung, der beim Precursor aufgebrauchte Selenüberschuß verschwunden ist und leicht selenarme Proben erhalten werden. Interessant dabei ist, daß sich relativ unabhängig von den Prozeßbedingungen, dieser Selengehalt knapp unterhalb der gewünschten 50 Atomprozent einstellt. Dies deutet darauf hin, daß die Bindungen der Selenatome zu Kupfer bzw. Gallium bereits im wesentlichen ausgebildet sind, die eine weitere Verarmung an flüchtigem Selen verhindern.

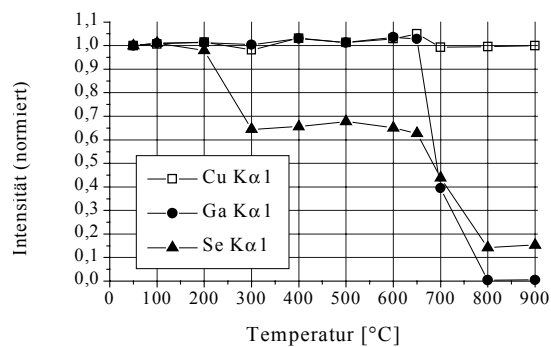
3. CuGaSe₂ Absorberschichten aus RTP-prozessierten Elementschichtstapeln



a): Glas/Ga/Se/Cu/Ga/Se Lagen getempert für sechs Minuten im RTP Ofen in Argon/Seleniumumgebung knapp unterhalb des Atmosphärendrucks.



b): Glas/Ga/Se/Cu/Ga/Se Lagen getempert für eine Stunde unter Argonfluß bei Atmosphärendruck.



c): Glas/Ga/Se/Cu/Ga/Se Lagen getempert für eine Stunde in einer evakuierten Röhre mit zusätzlichem Selen.

Abb. 3.20: Materialverluste während der Chalkopyritbildung aus Elementschichtstapeln bei Hochtemperaturschritten unterschiedlicher Dauer und unter verschiedenen Prozeßbedingungen.

Ein Vergleich mit den in diesem Temperaturbereich gebildeten Phasen (Abb. 3.23 bis 3.25) zeigt, daß sowohl die Bildung der Chalkopyritstruktur, wie auch von GaSe bei 300 °C stattfindet, jedoch noch schwach ausgeprägt ist. Verschiedene Kupferselenide sind dabei ebenfalls noch vorhanden, bilden sich jedoch bei dieser Temperatur bereits zurück. Insgesamt ist die Kristallinität noch gering, was sich an den kleinen gemessenen Peakintensitäten der Diffraktogramme (Abb. 3.23 bis 3.25) zeigt. Der Seleneinbau bei den länger andauernden Prozessen ist geringfügig höher, da möglicherweise durch die langsamer durchgeführte Temperaturrampe, der kritische Temperaturbereich des Selenverlusts langsamer durchfahren wird und das Selen daher mehr Zeit hat Bindungen auszubilden, bevor es sich verflüchtigt. Ein Einfluß des Vakuums auf den Selenverlust ist bei 300 °C nicht feststellbar.

Ab 400 °C unterscheiden sich die verschiedenen untersuchten Prozesse deutlich. Bei der RTP getemperten Probe ist, im Vergleich zum Meßwert bei 300 °C, eine Zunahme des Selengehalts erkennbar. In geringerem Ausmaß ist dies auch für die im Vakuum erwärmte Probe zu berichten, während im Falle der dem Argonfluß ausgesetzten Schicht eine weitere Abnahme beobachtet wird. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß bei dieser Temperatur Selen in die Schichten eingebaut wird, wobei die Menge durch das jeweils vorhandene Selenangebot bestimmt wird. Beim RTP- und Vakuumprozeß baut sich bei dieser Temperatur eine selenhaltige Atmosphäre auf. Beim von Argon durchströmten Versuchsaufbau ist dies wegen des Gasflusses nur in geringerem Ausmaß möglich, was in einem reduzierten Seleneinbau resultiert.

Der maximale Selengehalt wird beim RTP- und Vakuumprozeß bei 500 °C erreicht. Unter Argonfluß ist hier ebenfalls ein Anstieg meßbar. Der RTP Prozeß hat dabei den höchsten gemessenen Absolutwert der gesamten Versuchsreihe, was quantitativ ausgedrückt 50 Atomprozent entspricht. Bei Temperaturerhöhung von 400 °C auf 500 °C wird der Seleneinbau also weiter begünstigt. Auch bei 500 °C ist der Einfluß des Vakuums noch nicht stark ausgeprägt.

Bei 600 °C scheint ein Wechselspiel aus Einbau und Verlust von Selen aus den Proben einzusetzen. Sowohl für die im RTP-Ofen, wie auch die im Vakuum erhitzte Probe, ist eine leichte Abnahme des Selengehalts, verglichen mit den bei 500 °C erhaltenen Werten, erkennbar, was auf eine einsetzende Verflüchtigung aus der Chalkopyritstruktur hinweist. Dennoch wird bei der unter Argonfluß getemperten Serie erst hier die maximale Konzentration erreicht. Dies könnte darauf hindeuten, daß die Temperaturerhöhung in diesem Fall zu einem beschleunigten Einbau des Selens führt, bevor es durch den Argonfluß aus der näheren Umgebung der Probe weg transportiert wird. Der erreichte maximale Selengehalt wird jedoch durch die hier ebenfalls einsetzende Verflüchtigung des Selens begrenzt.

Die Werte bei 700 °C zeigen, daß bei dieser Temperatur sowohl im Vakuum, wie auch unter Argonfluß ein starker Selenverlust stattfindet. Bei Temperung im RTP Ofen bleibt der

Selengehalt dagegen unverändert. Die Konstanz der Werte im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C im RTP Ofen deuten darauf hin, daß der Selenverlust sowohl auf die Prozeßdauer, als auch auf die Prozeßbedingungen zurückzuführen ist. Im Falle der unter Argonfluß getemperten Probe ist durch den Abtransport des Selendampfes aus der Probenumgebung kein Gleichgewicht aus Einbau und Verflüchtigung zu erwarten. In der evakuierten Röhre ist zwar Selen vorhanden, dennoch wurde bei anderen Versuchen auch eine verstärkte Neigung zur Verflüchtigung aus der Probe im Vakuum festgestellt (Abb. 3.21). Beide länger andauernde Prozesse zeigen in diesem Temperaturbereich eine teilweise Zersetzung der Chalkopyritstruktur. Beim RTP Prozeß wird hingegen eine verbesserte Kristallinität derselben beobachtet (Abb. 3.23).

Bei 800 °C sind die Unterschiede zwischen den bei verschiedenen Prozeßbedingungen erhaltenen Proben bemerkenswert. Sowohl im Vakuum wie auch unter Argonfluß hat eine totale Zersetzung der Chalkopyritstruktur stattgefunden. Im Falle des RTP Prozesses wird im Gegensatz dazu eine weiter verbesserte Kristallinität und eine bevorzugte <112>-Orientierung festgestellt (Abb. 3.23). Eine Abnahme des Selengehalts ist auch bei dieser Temperatur nicht feststellbar. Die Analyse des Selengehaltes ergibt im Falle des unter Argonfluß durchgeführten Experiments, daß in der Probe Selen nur noch im Spurenbereich unterhalb von einem Prozent nachweisbar ist. Mittels der Diffraktometrie sind praktisch keine kristallographischen Phasen mehr meßbar. Bei der in der evakuierten Quarzglasröhre mit zusätzlichem Selen durchgeführten Temperung ist noch Selen in der Probe vorhanden und die kupferreiche Cu₂Se Phase hat sich ausgebildet. In diesem Fall wurde das Selen nicht durch den Argonfluß abtransportiert sondern blieb im Volumen des Quarzglasröhrchens eingeschlossen.

Anhand eines weiteren Versuchs soll die starke Druckabhängigkeit des Selenverlustes demonstriert werden. Bei dem gezeigten Versuch liegt die gleiche Precursorstruktur, wie in den zuvor besprochenen Beispielen vor. Die ca. $4,5 \cdot 2 \text{ cm}^2$ große Probe wurde nicht zerteilt, sondern als Ganzes prozessiert und die laterale Verteilung des Selengehalts anschließend mit der XRF-Methode gemessen. Der Tempervorgang wurde dabei im RTP Ofen wieder für sechs Minuten bei 550 °C Plateautemperatur durchgeführt. In diesem Fall fand der Tempervorgang jedoch nicht in Argon bei angenähert Atmosphärendruck statt, sondern im Vakuum. Auf eine Zugabe von zusätzlichem Selen wurde bewußt verzichtet.

In Abbildung 3.21 ist die laterale Verteilung des Selengehalts der derart prozessierten Probe dargestellt. Über die Probenfläche sind deutliche Unterschiede der Selenkonzentration meßbar. Dabei fällt ein Zusammenhang mit dem Temperaturgradienten auf, dem die Probe in diesem Fall ausgesetzt war. Die Ausbildung eines Temperaturgradienten wird durch das Fehlen des Argons unterstützt, welches durch Konvektion ausgleichend wirkt. Bei diesem Versuch wurde die Probe absichtlich leicht versetzt zum Zentrum der Probenkammer eingebaut um den Einfluß des Temperaturgradienten zu verdeutlichen. Der Einfluß von Umgebungsdruck und

Temperatur während der Prozessierung spiegelt sich hier in einer großen Breite der Selenkonzentration, zwischen 36 und 48 Atomprozent, wieder. Wurde unter Atmosphärendruck prozessiert, so wurden üblicherweise Schwankungen der Selenkonzentration im Bereich von einem Atomprozent gemessen.

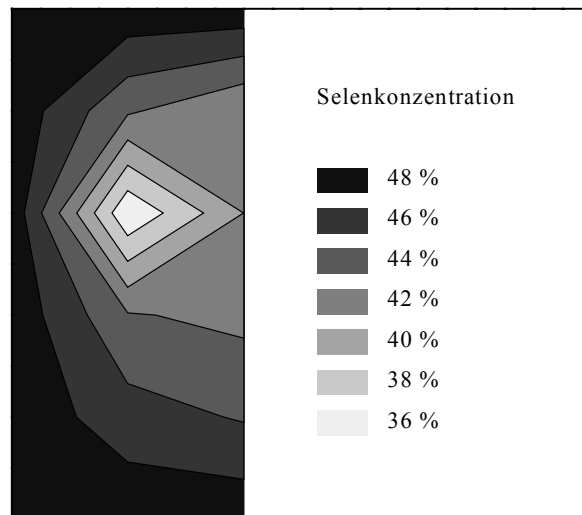


Abb. 3.21: Laterale Konzentrationsunterschiede des Selengehalts über die Probenfläche bei Temperung im Vakuum.

3.4.4 Galliumverlust während der Tempersritte

Wie bereits erwähnt wurde, ist der Verlust von Indium und Gallium während des Hochtemperaturschrittes bei Mehrstufenprozessen ein viel diskutiertes und generell akzeptiertes Problem. Die Tatsache, daß bei den von uns aus Elementschichtstapeln im RTP Prozeß hergestellten CuGaSe₂ Schichten nie ein Galliumverlust festgestellt werden konnte, legt einen Vergleich mit anderen Prozessen nahe. Betrachtet man Abb. 3.20 a), in welcher die durch den RTP Prozeß behandelten Proben dargestellt sind, bestätigt sich dieses Verhalten sogar bei deutlich höheren, als den üblicherweise benutzten Temperaturen. Im gesamten Temperaturbereich bis 800 °C ist keinerlei Hinweis auf einen Galliumverlust erkennbar. Alle Werte entsprechen den bei den Precursoren gemessenen Intensitäten, was sich bei den normierten Intensitäten in Zahlenwerten dicht bei eins widerspiegelt.

Das gleiche kann über die zweite bei Atmosphärendruck durchgeführte Versuchsserie gesagt werden. In Abb. 3.20 b) ist für die Temperung unter Argonfluß ebenfalls kein Galliumverlust feststellbar. Bei 750 °C und 800 °C ist zwar eine geringe Abnahme der gemessenen Intensitäten im Vergleich zu den bei den Precursoren gemessenen Werten zu erkennen. Dies wird hier jedoch einem anderen Effekt zugeschrieben. Bei diesen hohen Temperaturen begann sich die

Probenmorphologie deutlich zu verschlechtern. Risse traten auf und kleine Bereiche begannen von der Schicht abzublättern. Die Abnahme der Intensitäten spiegelt also diesen Materialverlust durch abblättern wieder. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß simultan zur Verkleinerung der gemessenen Galliumintensitäten auch die Kupferintensitäten abnehmen.

Ein ausgeprägter Galliumverlust ist hingegen beim Vakuumprozeß zu beobachten. Aus Abb. 3.20 c) ist ersichtlich, wie im Temperaturbereich oberhalb von 650 °C eine rapide Abnahme der normierten Galliumintensität einsetzt. Bei 700 °C ist nach einer Stunde auf Plateau-temperatur nur noch knapp die Hälfte der ursprünglichen Galliummenge in der Schicht vorhanden. Nach einer Stunde bei 800 °C ist ein fast völliger Galliumverlust eingetreten. In diesem Fall wird Gallium nur noch im Bereich von unterhalb einem Atomprozent gemessen. Eine direkte Korrelation zum Selenverlust, was Rückschlüsse auf die Phase erlauben würde, in welcher das Gallium aus der Chalkopyritstruktur entweicht, ist aus der Abbildung nicht ersichtlich. Beide langandauernde Prozesse zeigen quantitativ einen gut übereinstimmendes Verhalten in Bezug auf den Selenverlust.

Interessant ist sowohl das abrupte Einsetzen, wie auch die starke Ausprägung des Galliumverlusts. Das bemerkenswerteste Ergebnis ist dabei jedoch, daß der Galliumverlust erst oberhalb von 650 °C nachgewiesen wird. Diese Temperatur liegt höher als die üblicherweise benutzten Prozeßtemperaturen, die durch das Glassubstrat auf maximal 600 °C beschränkt sind. Bei parallel durchgeführten Versuchen mit Precursoren die zu CuInSe₂ Schichten führten [Klen00], wurde bei den exakt gleichen Temperaturen ein ebenfalls einsetzender Indiumverlust beobachtet. Auch in diesem Fall war der Indiumverlust nur beim Vakuumprozeß beobachtbar (Abb. 3.22). Der Abnahme des Indiumgehalts nach einer Stunde Tempern bei 700 °C fällt etwas geringer aus, als im Falle der in Abb. 3.20 c) gezeigten Elementschichtstapel mit Gallium.

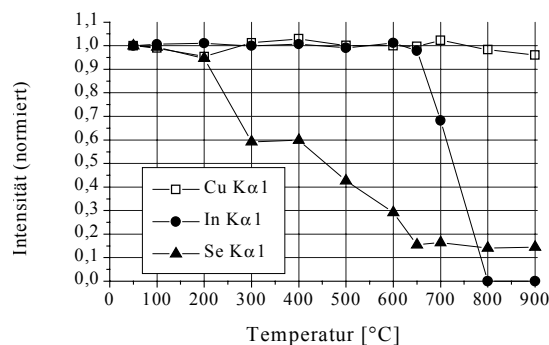


Abb. 3.22: Meßergebnisse zum Materialverlust eines Glas/In/Se/Cu/In/Se Elementschichtstapels. Die Temperung erfolgte simultan mit den in Abb. 3.20 c) gezeigten Proben. Auch bei den Indium enthaltenden Proben konnte ein Indiumverlust nur bei im Vakuum prozessierten Proben ab 700 °C festgestellt werden.

Bei den zuvor beschriebenen Versuchsreihen konnte nur eine begrenzte Anzahl verschiedener Prozesse untersucht werden. Daher kann anhand der Ergebnisse nicht generell ausgeschlossen werden, daß unter anderen Bedingungen tatsächlich ein Gallium/Indiumverlust bei der Absorberherstellung stattfindet. Zwar wurde von uns bei allen, auch bei durch andere Prozesse hergestellten Proben (z.B. in H₂Se/Ar selenisierte Precursoren [Albe00a -Albe00d]), nie ein Hinweis auf einen Verlust an Gallium/Indium gefunden. Dies gilt sowohl für Precursoren aus Elementschichtstapeln wie auch für solche aus binären Seleniden. Trotzdem könnten prinzipiell andere Prozeßparameter einen derartigen Verlust begünstigen. Als mögliche Parameter wären hier insbesondere Unterschiede in der benutzten Precursorstruktur oder auch unterschiedliche Partialdrucke des Selen aufzuführen. Dennoch stehen die erhaltenen Ergebnisse in deutlichem Widerspruch zur gängigen Annahme in Bezug auf den Gallium/Indiumverlust. Im folgenden wird anhand zweier Beobachtungen versucht, eine mögliche Erklärung für diesen Widerspruch zu finden.

Erstens konnte die in der Literatur berichtete Abweichung von der erwarteten Zusammensetzung in Richtung kupferreiches Material nach dem Hochtemperaturschritt von uns ebenfalls gemessen werden. Dies war immer genau dann der Fall, wenn nicht die XRF, sondern die weitverbreitete EPMA angewendet wurde.

Zweitens wurde von uns die weiter oben beschriebene Neigung zur Segregation der Elemente beobachtet. Diese Neigung ist insbesondere dann sehr ausgeprägt, wenn Elementschichtstapel und nicht binäre Selenide als Precursoren zum Einsatz kommen, wie später noch beschrieben wird.

Nimmt man an, daß die Segregation eine typische Eigenschaft von Mehrstufenprozessen ist, erklärt sich die Diskrepanz zwischen dem von anderen Autoren berichteten (und zumeist mit der EPMA festgestellten) Verhalten und unseren Ergebnissen. Entsprechend den in Kapitel 2 beschriebenen Verhältnissen spiegelt der mit der EPMA gemessene Wert die Zusammensetzung im oberen Probenbereich wieder. Im Falle einer Gallium/Indiumsegregation in Richtung des Rückkontakts wird der Anteil dieser Elemente unterschätzt, während der Kupferanteil hingegen überschätzt wird. Eine unkritische Übernahme der Meßwerte führt in diesem Fall zwangsläufig zu Fehlern und kann leicht zur Fehlinterpretation eines Gallium/Indiumverlustes führen.

3.4.5 Entstehung und Umwandlung kristallographischer Phasen während der Chalkopyritbildung aus Elementschichtstapeln

Die oben besprochene Probenserie wurde jeweils auch in Hinblick auf die gebildeten kristallographischen Phasen untersucht. Beginnend bei niedrigen Temperaturen konnte die

Entstehung und Umwandlung verschiedener Phasen während der Chalkopyritbildung aus den Elementschichtstapeln verfolgt werden. Da der Einfluß auch höherer, als die üblicherweise benutzten und vom regulären Substratmaterial begrenzten, Temperaturen untersucht wurde, konnte man aufzeigen, in wie weit sich eine weitere Temperaturerhöhung auf die Kristallinität der Proben auswirkt. Weiter sollten die Einflüsse der verschiedenen Prozeßbedingungen und Plateauzeiten auf die Chalkopyritbildung analysiert werden. Die Verwendung von Quarzglas als Substratmaterial beeinflusste dabei zwar die Kristallinität der Schichten, jedoch wurde hier nur von einem quantitativen Einfluß ausgegangen.

Die verwendeten Quarzglas/Ga/Se/Cu/Ga/Se Precursoren zeigten nach dem Aufdampfen nur schwach ausgeprägte Diffraktionspeaks. Deutlich erkennbar waren dabei nur zwei Phasen, und zwar CuSe (JCPDS 34-0171) und in weit geringerem Ausmaß GaSe (JCPDS 37-0931). Im folgenden werden die bei den in Abschnitt 3.4.4 beschriebenen Prozessen ablaufenden Umwandlungen verglichen. In den Abbildungen 3.23 bis 3.25 sind jeweils ausgewählte Bereiche des Spektren dreidimensional aufgetragen, um Bildung und Umwandlung der Phasen zu veranschaulichen.

RTP für jeweils sechs Minuten in Ar/Se Umgebung bei Atmosphärendruck (Abb. 3.23 und 3.20 a))

Im Bereich bis 300 °C ist keine Bildung neuer Phasen zu beobachten. Es erfolgt eine geringe Zunahme der GaSe- und sogar eine Abnahme der CuSe-Peakintensitäten. Erst ab 300 °C ist eine deutliche Zunahme des (004) Peaks von GaSe meßbar, während die CuSe Peaks praktisch verschwunden sind. Bei 400 °C nimmt der (004) zusammen mit dem (101) Peak der GaSe Phase stark an Intensität zu. Ab dieser Temperatur sind bereits recht deutlich ausgeprägte CuGaSe₂ Signale erkennbar. Bei 500 °C ist der GaSe (004) Peak nicht mehr erkennbar, wobei jedoch der (101) Peak dieser Phase bestehen bleibt. Die CuGaSe₂ Signale nehmen leicht an Intensität zu. Es ist eine Verschiebung aller CuGaSe₂ Signale in Richtung größerer Winkel zu beobachten, die sich auch bei weiterer Temperaturerhöhung fortsetzt. Auf diesen Punkt wird später noch näher eingegangen. Bei 600 °C ist nur noch die CuGaSe₂ Phase zu erkennen, lediglich der GaSe (101) Peak trägt noch zu einer leichten Asymmetrie des CuGaSe₂ (112) Signals bei. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 700 °C bewirkt die Ausbildung einer bevorzugten Orientierung in (112) Richtung, die Asymmetrie aufgrund des GaSe (101) Peaks ist verschwunden. Insgesamt verbessert sich die Kristallinität weiter, wie an den kleineren Halbwertsbreiten im Diffraktogramm erkennbar ist. Bei 800 °C nimmt die Intensität des (112) Peaks sogar noch weiter stark zu, während die Intensitäten der übrigen Peaks konstant bleiben. Eine Verschiebung der Signale in Richtung größerer Winkel ist, verglichen mit dem bei 700 °C aufgenommenen Diffraktogramm, nicht mehr zu beobachten.

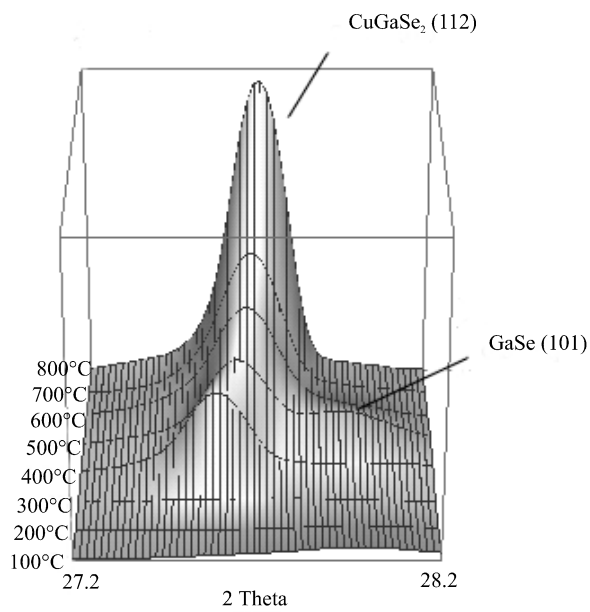
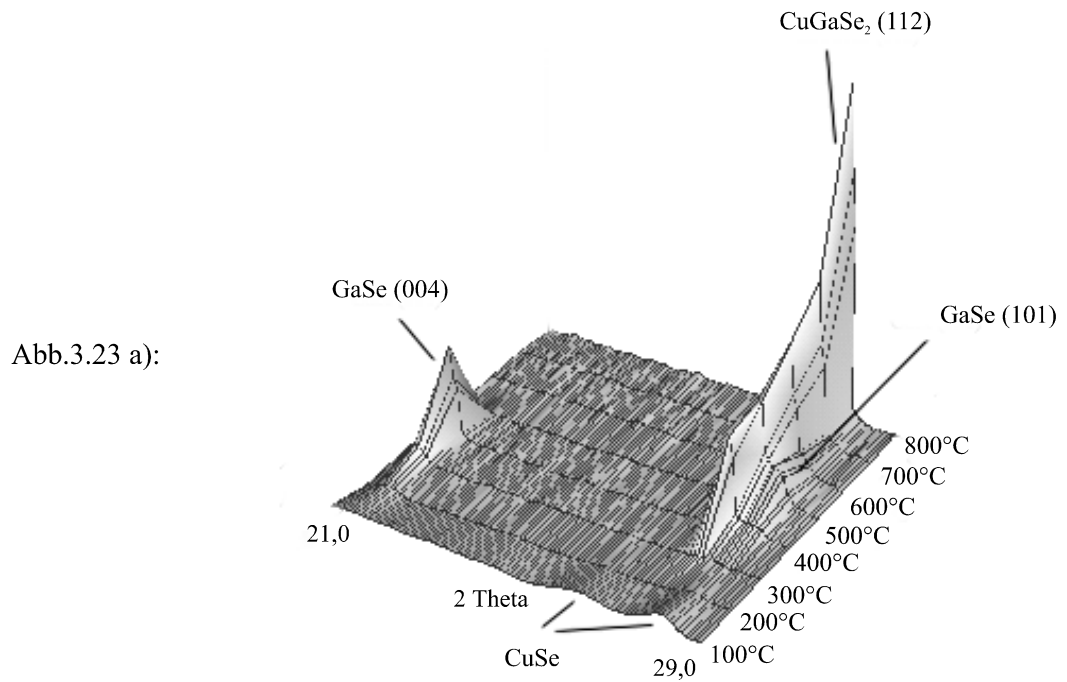


Abb. 3.23 b):

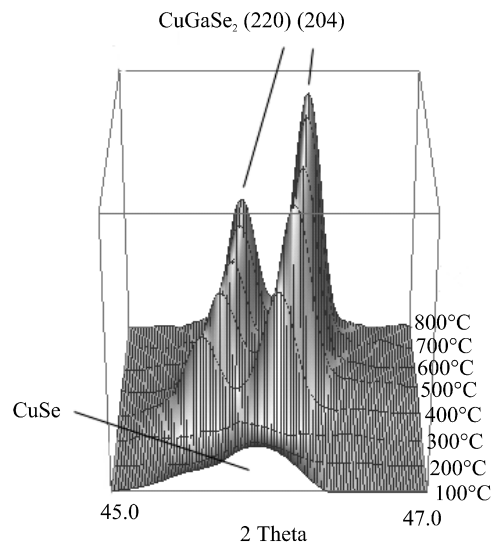


Abb. 3.23 c):

Abb. 3.23: Chalkopyritbildung in Abhängigkeit von der Temperatur beim RTP Prozeß in Ar/Se Umgebung. Die Haltezeit auf Plateautemperatur betrug jeweils sechs Minuten. a) Größerer Bereich um CuGaSe₂ (112) Peak. b) Vergrößerung des (112) Peaks. c) Ausschnitt des 2 Theta Bereichs der (220/204) Peaks.

3. CuGaSe₂ Absorberschichten aus RTP-prozessierten Elementschichtstapeln

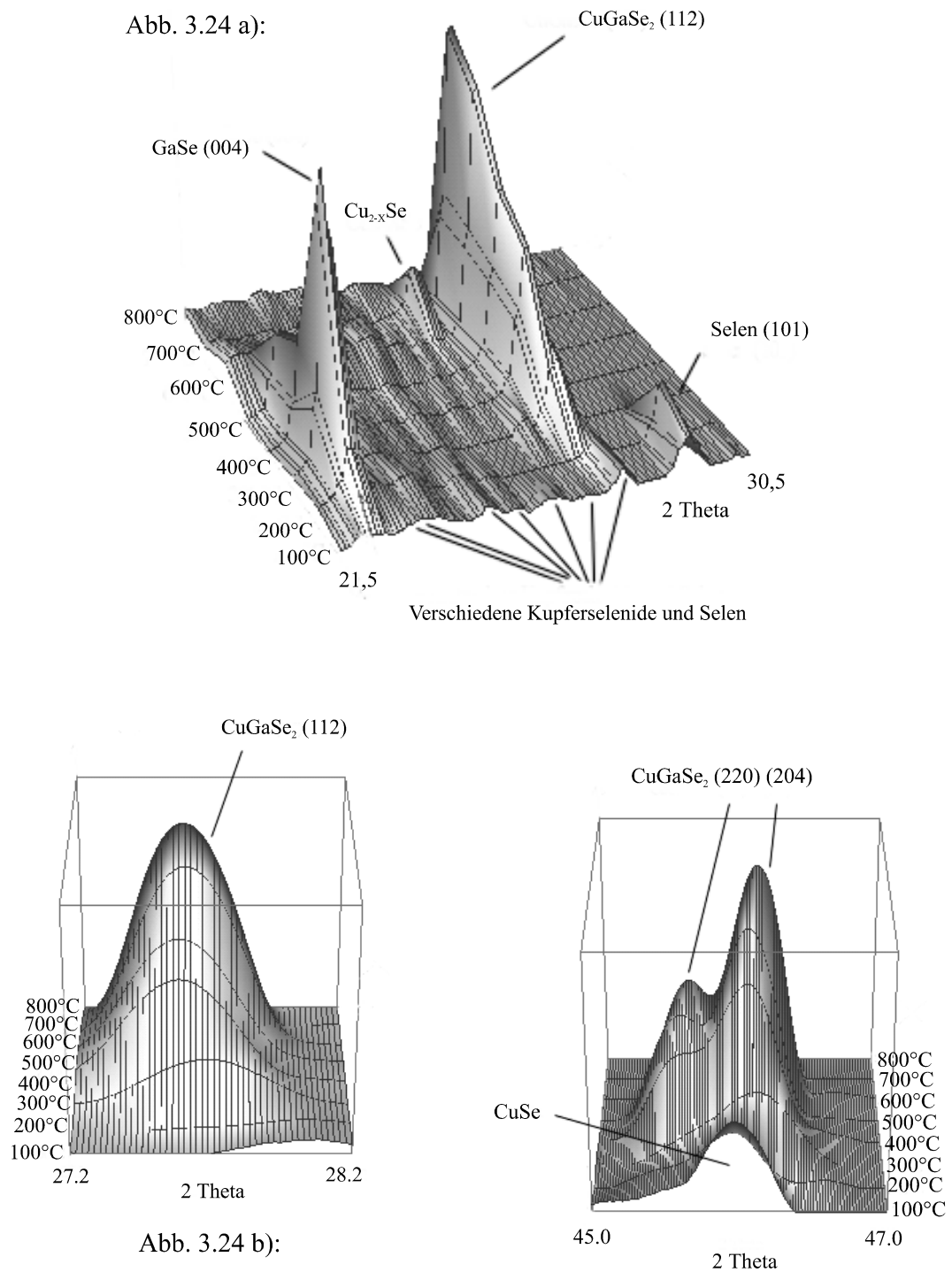


Abb. 3.24: Chalkopyritbildung in Abhängigkeit von der Temperatur in Ar/Se bei Atmosphärendruck. Haltezeit auf Plateautemperatur war jeweils eine Stunde. a) Größerer Bereich um den CuGaSe₂ (112) Peak. b) Vergrößerung des (112) Peaks. c) Ausschnitt des 2 Theta Bereichs der (220/204) Peaks.

Abb. 3.25 a):

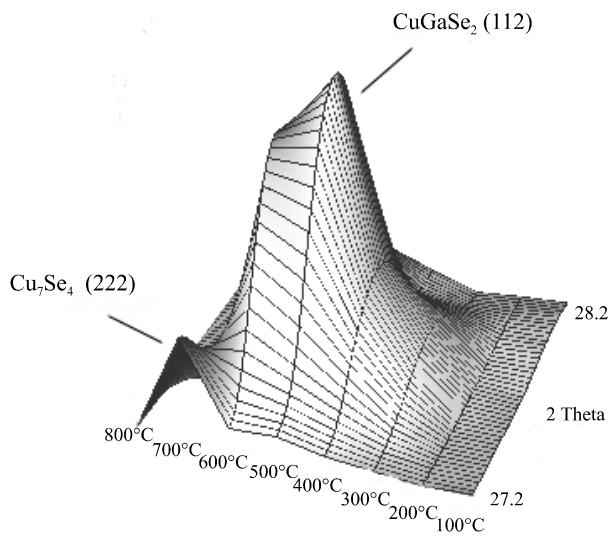
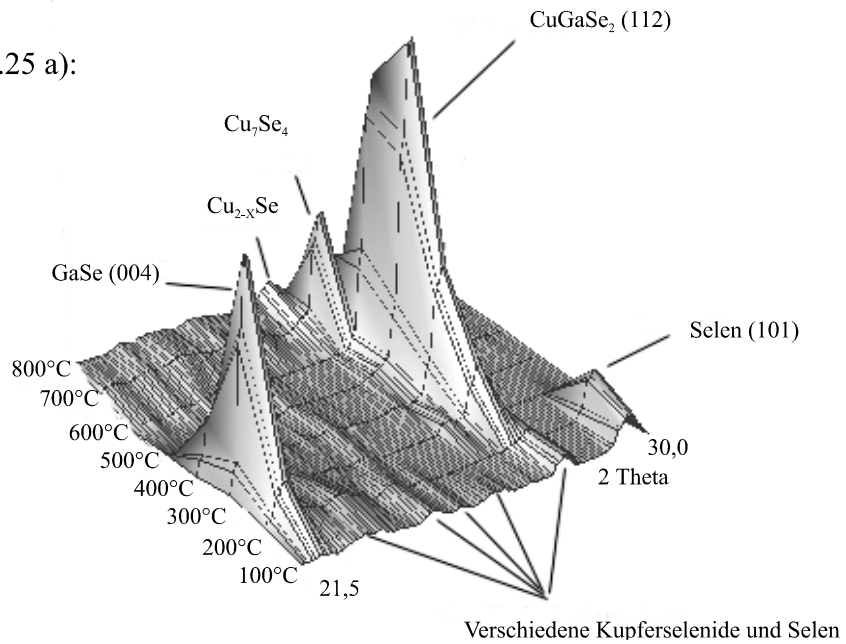


Abb. 3.25 b):

Abb. 3.25 c):

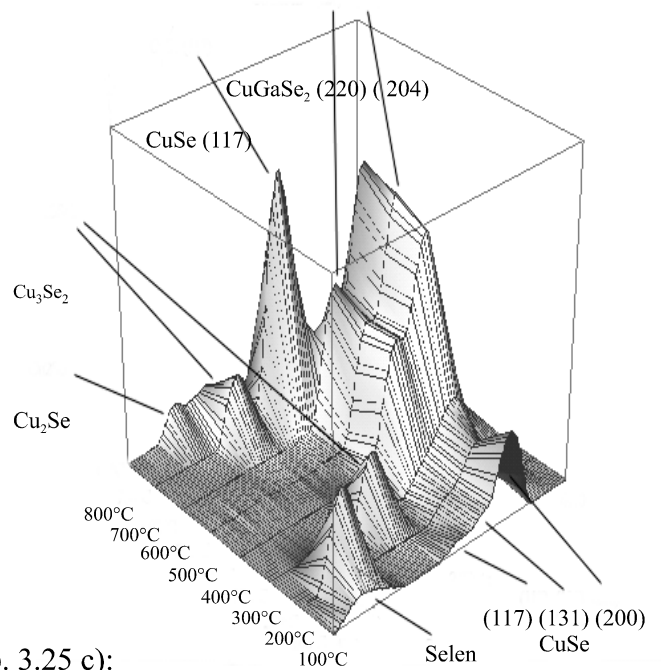


Abb. 3.25: Chalkopyritbildung in Abhängigkeit von der Temperatur im Vakuum. Die Haltezeit auf Platteutemperatur betrug jeweils eine Stunde. a) Bereich um das CuGaSe₂ (112) Maximum. b) Vergrößerung des (112) Peaks. c) Ausschnitt des 2 Theta Bereichs der (220/204) Peaks.

Tempern unter Argonfluß bei Atmosphärendruck für jeweils 60 Minuten (Abb. 3.24 und 3.20 b))

Nachdem zuvor ein schneller Prozeß (RTP) diskutiert wurde, sollen nun die Vorgänge beschrieben werden, die bei verlängertem Temperaturplateau stattfinden. Die übrigen Bedingungen sind dabei denen beim RTP Prozeß recht ähnlich, beide Prozesse laufen unter Atmosphärendruck in Argon/Selen Umgebung ab.

Wesentlicher Unterschied bei Erwärmung im unteren Temperaturbereich von 100 bis 200 °C ist das zusätzliche Auftreten von Peaks diverser Kupferselenide und von kristallinem Selen. Das Auftreten verschiedener Kupferselenide zeigt sich dabei in einer breiten Aufwölbung im 2-Theta Bereich von 19° bis 27°. Die beim RTP Prozeß beobachteten Phasen (CuSe, GaSe) sind dabei ebenfalls mit etwa gleichen Intensitäten wie beim RTP Prozeß meßbar, und verhalten sich auch bei Temperaturerhöhung qualitativ entsprechend. Das heißt, daß im Bereich bis 300 °C eine Rückbildung des CuSe- und Erhöhung des GaSe-Signals stattfindet. Die Intensitäten der übrigen Kupferselenidpeaks ändern sich kaum. Das Signal des kristallinen Selens hat bei 200 °C ein Maximum und ist bei 300 °C verschwunden, das Maximum des dominierenden GaSe (004) Peaks liegt hier schon bei 300 °C, verglichen mit den 400 °C beim RTP Prozeß. Die Rückbildung des GaSe verläuft dabei jedoch langsamer. Bei 500 °C ist das Signal noch recht deutlich, während es beim RTP Prozeß bei dieser Temperatur bereits nicht mehr meßbar ist. Die zum CuGaSe₂ gehörigen Peakintensitäten steigen bei Temperaturerhöhung bis auf 700 °C kontinuierlich an. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur werden die CuGaSe₂ Peaks rapide schwächer, wobei sich gleichzeitig die Cu_{2-x}Se Phase ausbildet. Der Vergleich mit den entsprechenden Daten über die Zusammensetzung (Abb. 3.20 b)) zeigt, daß die Zersetzung des CuGaSe₂ von einem bei dieser Temperatur einsetzenden, starken Selenverlust begleitet wird. Die bei 700 °C erreichte Halbwertsbreite und Maximalintensität der CuGaSe₂ Diffraktionspeaks ist deutlich schlechter als im Falle des RTP Prozesses.

Tempern im Vakuum mit zusätzlichem Selen für jeweils 60 Minuten (Abb. 3.25 und 3.20 c))

Im unteren Temperaturbereich sind nur geringe Unterschiede im Vergleich zum zuvor beschriebenen Prozeß unter Atmosphärendruck zu beobachten. Auch hier bilden sich neben CuSe und GaSe wieder verschiedene Kupferselenide und kristallines Selen. Zu bemerken ist lediglich, daß die Rückbildung des GaSe bereits bei 500 °C beendet ist. Für die 2-Theta Positionen der CuGaSe₂ Peaks wird dasselbe Verhalten beobachtet, wie bei Prozessierung in Ar/Se Umgebung bei Atmosphärendruck. Unterschiede zeigen sich erst bei höheren Temperaturen. Das Maximum der CuGaSe₂ Signale wird bei 500 °C erreicht. Bei höheren

Temperaturen setzt bereits die Zersetzung des Materials ein. Ein Vergleich mit den Daten über den Materialverlust für diesen Fall (Abb. 3.20 c)) zeigt, daß die Zersetzung wieder mit dem Beginn des Selenverlusts korreliert ist, der im Vakuum bei dieser Temperatur meßbar ist. Oberhalb von 650 °C setzt im Vakuum zudem auch noch ein deutlicher Galliumverlust ein, was sich in einer Intensitätsabnahme der Chalkopyritpeaks widerspiegelt. In Abbildung 3.25 ist das Verschwinden der zur Chalkopyritstruktur gehörigen Peaks und die Bildung verschiedener Kupferselenide gut zu verfolgen.

Bei Vergleich der verschiedenen Prozesse zeigten die durch den RTP Prozeß hergestellten Schichten die günstigsten Eigenschaften im Hinblick auf eine Verwendung als Absorbermaterial. Die Halbwertsbreite der XRD-Chalkopyritsignale ist beim RTP Prozeß deutlich kleiner, als im Falle der einstündigen Hochtemperaturschritte, was auf eine bessere Kristallinität hinweist. Durch Verlängerung der Temperzeit wurde unter den gegebenen Versuchsbedingungen keine Erhöhung der Korngröße erreicht. Beide längerandauernde Prozesse zeigen zudem deutlich die Ausbildung von Fremdphasen, insbesondere verschiedener Kupferselenide (Abb. 3.24 a) und 3.25 a)), die beim RTP Prozeß nur in geringerem Ausmaß feststellbar sind (Abb. 3.23 a)). Diese Fremdphasen bilden sich bei erhöhten Prozeßtemperaturen nur teilweise zurück.

Die Untersuchung der Phasenumwandlungen sollte u.a. zeigen, ob und wie sich das Einfügen einer Haltezeit während des RTP Schrittes auf die Chalkopyriteigenschaften auswirken könnte. Es ist denkbar, daß in bestimmten Temperaturbereichen binäre Phasen entstehen, welche die weitere Chalkopyritbildung begünstigen. Neben den bereits erwähnten Kupferseleniden bei den einstündigen Prozessen, bilden sich im relevanten Temperaturbereich nur wenige Phasen mit deutlichen Beugungsmaxima. Im Temperaturbereich bis 300 °C ist bei allen Prozessen die Rückbildung der CuSe- und das Entstehen der GaSe-Phase zu beobachten. Bei den einstündigen Prozessen tritt zudem kristallines Selen auf. Die maximale Intensität der entsprechenden Peaks wird bei 200 °C festgestellt, während bei 300 °C die Signale bereits nicht mehr erkennbar sind. Da die Diffraktionspeaks beim kurzen RTP Schritt nicht auftauchen, scheint die Kristallisation des Selens langsam abzulaufen. Die Abnahme der Selenpeaks korreliert dabei mit dem in Abb. 3.20 gezeigten Verlust des „überschüssigen“ Selens aus der Precursorstruktur.

Alle Proben, die bei Temperaturen bis 500 °C getempert wurden, wurden einem zweiten Hochtemperaturschritt im RTP Ofen ausgesetzt (550 °C, 6 Min., Ar/Se Atmosphäre). Im Falle der zuvor für eine Stunde bei 100 °C bis 500 °C behandelten Proben wurden generell geringere Röntgenbeugungsintensitäten gemessen, als bei jenen, die zuvor nur einen RTP Schritt durchliefen. Ebenso war der Anteil an unerwünschten Kupferselenidphasen und verbleibenden GaSe-Peaks bei den nur RTP prozessierten Schichten geringer. Weder Halbwertsbreiten noch Intensitäten konnten durch erneute Temperung verbessert werden. Insgesamt konnte kein

Hinweis auf einen für die Chalkopyritbildung günstigen Effekt, durch vorheriges Durchlaufen eines Plateaus bei geringerer Temperatur, gefunden werden.

Auffallend beim Betrachten von Abb. 3.23 b) und 3.23 c) ist die Verschiebung der jeweiligen 2-Theta Positionen in Richtung größerer Winkel bei zunehmender Plateautemperatur bis 700 °C. Anhand der vorliegenden Peakpositionen wurde jeweils eine Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt. Die entsprechenden Werte für die Gitterkonstanten a und c der Chalkopyritstruktur sind in Abbildung 3.26 dargestellt. Es zeigt sich, daß sowohl die Werte von a, wie auch die von c, mit zunehmender Prozeßtemperatur abnehmen. Das c/a Verhältnis wird dabei bei zunehmender Temperatur minimal größer. Alle untersuchten Proben hatten eine integral galliumreiche Zusammensetzung mit einem Cu/Ga-Verhältnis von ca. 0,86.

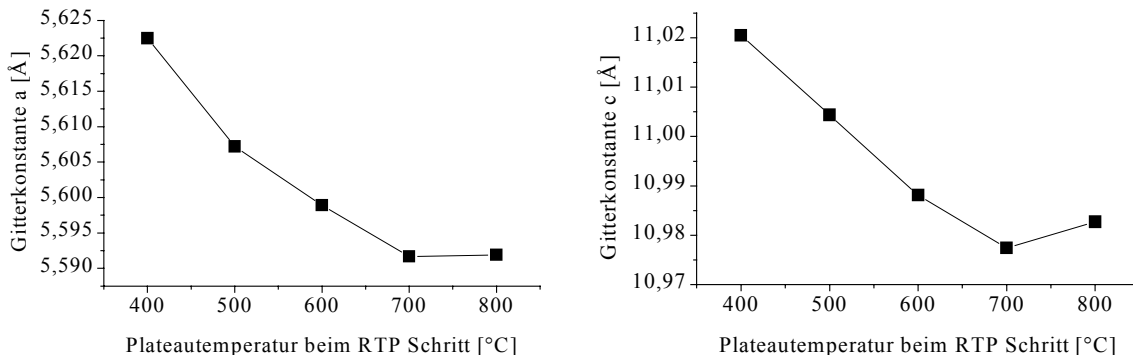


Abb. 3.26: Abhängigkeit der CuGaSe₂ Gitterkonstanten von der Prozeßtemperatur beim RTP Schritt (siehe Abb. 3.23). Sowohl a wie auch c nehmen mit zunehmender Plateautemperatur ab. Die untersuchten Schichten haben ein Cu/Ga-Verhältnis von ca. 0,86.

Wurden CuGaSe₂ Schichten aus Elementschichtstapeln durch den Standard RTP-Prozeß (550 °C, 6 Min., Ar/Se Atmosphäre) hergestellt, konnte praktisch kein Einfluß des Cu/Ga-Verhältnisses auf die Gitterkonstanten festgestellt werden (siehe Abschnitt 3.2.1). Üblicherweise lagen die Gitterkonstanten dabei für a im Bereich vom 5,61 Å, für c nahe bei 11,01 Å. Die in Abb. 3.26 gezeigten Ergebnisse legten eine Untersuchung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Cu/Ga-Verhältnis bei erhöhter Prozeßtemperatur nahe. Hierzu wurde eine Serie von Elementschichtstapeln mit variiertem Cu/Ga-Verhältnis auf Quarzglas aufgedampft, und einem RTP Schritt (700 °C, 6 Minuten, Ar/Se Umgebung) bei konstanter Temperatur unterzogen. Die Ergebnisse werden in Abbildung 3.27 gezeigt.

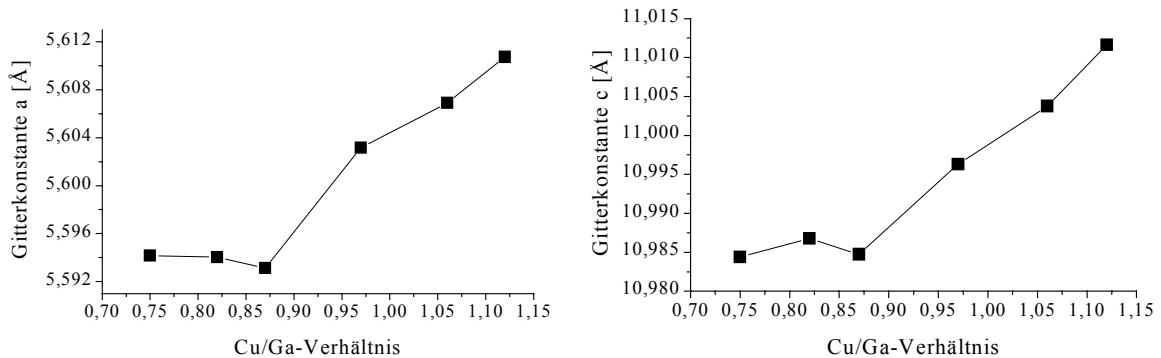


Abb. 3.27: Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Cu/Ga-Verhältnis bei einer Plateautemperatur des RTP Schrittes von 700 °C. Beim Standard RTP Prozeß (550 °C) konnte eine Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Cu/Ga-Verhältnis nicht beobachtet werden.

Im Gegensatz zum Standard RTP Prozeß bei 550 °C ist eine Abhängigkeit vom Cu/Ga-Verhältnis deutlich sichtbar. Erst bei sehr galliumreichen Proben kann keine weitere Verkleinerung der Gitterkonstanten mehr beobachtet werden kann.

Die bei abnehmender Kupferkonzentration zu beobachtende Verschiebung in Richtung kleinerer Gitterkonstanten ist wahrscheinlich durch die strukturelle Ähnlichkeit von CuGaSe₂ und Ga₂Se₃ zu erklären. Ein Vergleich beider Strukturen findet sich in Kapitel 5 dieser Arbeit. Nimmt die Kupferkonzentration ab und somit die Anzahl der Kupferfehlstellen zu, nähert sich die Kristallstruktur von CuGaSe₂ der von Ga₂Se₃ (mit kleineren Gitterkonstanten) immer weiter an. Dies gilt jedoch nur für begrenzt galliumreiche Proben, wie sie zur Herstellung von CuGaSe₂ Absorberschichten in Frage kommen. In Abb. 3.27 ist eine Sättigung bei kleinen Cu/Ga-Verhältnissen erkennbar. In der Literatur wurde über die Existenz einer CuGa₃Se₅ Phase berichtet ([Haug00]: Coverdampfung, [Orsa00]: MOCVD, [Pala65]: Einkristalle) die aber jedoch z.B. im Phasendiagramm nach Mikkelsen [Mikk81] nicht auftaucht. Nach [Haug00, Orsa00] sind relativ breite und unstrukturierte Diffraktionspeaks, ebenfalls bei geringfügig kleineren Gitterkonstanten als bei CuGaSe₂, für diese Phase charakteristisch. Im Falle unserer Schichten aus dem SEL-RTP Prozeß war jedoch weder der Selengehalt entsprechend dem der CuGa₃Se₅ Phase, noch konnte eine wesentliche Verbreiterung der Diffraktionspeaks bei hohen Galliumkonzentrationen festgestellt werden. Der Selengehalt entsprach der von CuGaSe₂ und anstatt einer Verbreiterung der Diffraktionspeaks trat die Bildung von Fremdphasen (GaSe, Ga₂Se₃) auf.

Aus den Ergebnissen dieses Abschnitts ist ersichtlich, daß die CuGaSe₂ Bildung aus Elementschichtstapeln bei den üblicherweise angewandten Temperaturen unterhalb von 600 °C, noch nicht abgeschlossen ist. Zwar bildet sich bei diesen Temperaturen bereits

CuGaSe₂, wobei sich die Gitterkonstanten als weitgehend unabhängig von der Zusammensetzung erweisen (Abschnitt 3.2.1). Zugleich wird im entsprechenden Temperaturbereich für galliumreiches Material eine Ga-Segregation in Richtung Substrat und eine angenähert konstante Zusammensetzung der oberen Schichthälfte beobachtet (Abschnitte 3.2.2 und 3.2.3). Die Gitterkonstanten zeigten dabei eine Abhängigkeit von der Prozeßtemperatur (Abb. 3.23 und 3.26) und verschoben sich für galliumreiches Material bei Erhöhung derselben zu kleineren Werten. Erst bei 700 °C wird keine weitere Verkleinerung der Gitterkonstanten mehr gemessen.

Dies kann folgendermaßen gedeutet werden. Die CuGaSe₂ Bildung beginnt bei niedrigen Temperaturen mit den größten Gitterkonstanten. Entsprechend des in Abb. 3.27 gezeigten Zusammenhangs steht dies für kupferreiches Material. Mit Erhöhung der Plateautemperatur verkleinert sich die Gitterkonstante, mehr Gallium wird in die Chalkopyritstruktur eingebaut. Dabei wird das Ausmaß des Galliumeinbaus durch die Prozeßtemperatur bestimmt, eine Verlängerung des Hochtemperaturschrittes bewirkt keine Änderung der Materialeigenschaften. Das unter den jeweiligen Bedingungen „überschüssige“ Gallium wird nicht in die Chalkopyritphase eingebaut. Hierdurch erklärt sich der beim Standard RTP Prozeß mit 550 °C beobachtete geschichtete Aufbau, wie auch die Konstanz der Zusammensetzung im oberen Schichtbereich und der Gitterkonstanten. Erst durch ein Erhöhen der Prozeßtemperatur wird ein weiterer Galliumeinbau möglich. In Abbildung 3.28 werden die Tiefenprofile der bei 600 °C (a) und 700 °C (b) getemperten, galliumreichen Proben (Cu/Ga: 0,86) aus Abb. 3.23 gezeigt. Während bei 600 °C noch eine leichte Aufspaltung der Kupfer- und Galliumkonzentration erkennbar ist, hat die bei 700 °C getemperte Probe einen praktisch homogenen Verlauf der Elementkonzentration über die Schichttiefe. Die Verkleinerung der Gitterkonstanten korreliert dabei mit einer Homogenisierung der Elementverteilung. Insbesondere ist die verbesserte Homogenität der Elementkonzentrationen über die Schichttiefe der bei 600 °C und 700 °C (Abb. 3.28) behandelten Proben, im Vergleich zu den bei 550 °C getemperten, galliumreichen Schichten (Abb. 3.9), auffällig.

Die Chalkopyritbildung ist auch bei 700 °C noch nicht abgeschlossen. Zwar sind die Elemente über die Schichttiefe homogen verteilt und es wird keine weitere Verschiebung der Gitterkonstanten bei 800 °C mehr beobachtet, jedoch findet noch eine strukturelle Umwandlung statt. Während für die einstündigen Prozesse (Abb. 3.24 und 3.25) aufgrund des Selen- bzw. Galliumverlustes bei 800 °C eine Auflösung der Chalkopyritstruktur ersichtlich ist, nimmt beim RTP-Prozeß die Intensität des CuGaSe₂ (112) Diffraktionspeaks (Abb. 3.23) stark zu. Die CuGaSe₂ Schicht wandelt sich oberhalb von 700 °C um und bildet eine bevorzugte <112>-Orientierung aus. Diese Umwandlung der Chalkopyritstruktur ist jedoch mit einer Rißbildung auf der Schicht verbunden. Ein entsprechender Zusammenhang zwischen Ausbildung der bevorzugten <112>-Orientierung und Rißbildung wurde auch bei der

thermischen Nachbehandlung von durch Coverdampfung hergestelltem CuInSe₂ beobachtet [Albi91]. Eine Rekristallisation von gebildeten Chalkopyritfilmen ist daher zwar möglich, führt jedoch zu einer nicht geschlossenen Schichtmorphologie und ist daher zur Herstellung von Absorberschichten ungeeignet. Erwähnenswert ist weiter, daß sowohl Tiefenprofile wie auch Diffraktogramme von Proben, die zunächst durch den Standardprozeß bei 550 °C hergestellt und anschließend bei erhöhter Temperatur getempert wurden, denen entsprechen die direkt bei höherer Temperatur hergestellt wurden. Hierin zeigt sich erneut der dominierende Einfluß der Prozeßtemperatur bei der CuGaSe₂ Herstellung durch das SEL-RTP Verfahren.

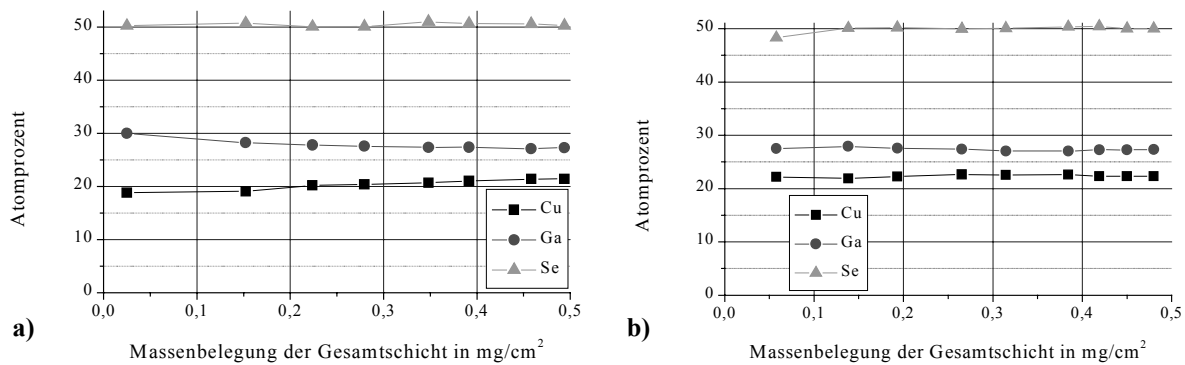


Abb. 3.28: Tiefenprofile der in Abb. 3.23 bei 600 °C (a) und 700 °C (b) getemperten, galliumreichen Proben (Cu/Ga: 0,86). Während bei 600 °C noch eine leichte Aufspaltung der Kupfer- und Galliumkonzentration erkennbar ist, hat die bei 700 °C getemperte Probe einen praktisch homogenen Verlauf der Elementkonzentration über die Schichttiefe.

Die Verhältnisse beim Wachstum von CuGaSe₂ Schichten aus dem SEL-RTP Prozeß weichen in einigen Punkten deutlich von jenen ab, wie sie beim Aufdampfen, insbesondere bei der Coverdampfung vorliegen. Beim Verdampfen trifft das verdampfte Material aus der Gasphase auf dem Substratmaterial auf, wobei eine Kondensation stattfindet. Der entstehende Film wächst nicht von Anfang an geschlossen auf dem Substrat auf, sondern es bilden sich, außer unter besonderen Bedingungen, die zu epitaktischem Wachstum führen, einzelne Inseln aus. Bei ausreichend hoher Substrattemperatur wachsen von diesen Keimen ausgehend Kristallite kolumnar auf. Eine niedrige Substrattemperatur führt zu nichtkolumnarem Wachstum und zu feinkörnigem Material, eine hohe Substrattemperatur führt zu vergrößerten Kristalliten. Für Metallfilme und verdampfte Verbindungen ist ein Zusammenhang zwischen Korngröße und Schichtmorphologie in Abhängigkeit vom Verhältnis der Substrat- zur Schmelztemperatur des verdampften Materials experimentell gut bestätigt [Buns94, Grov94]. Demnach tritt ein kolumnares Schichtwachstum ab Substrattemperaturen auf, die etwa der halben Schmelztemperatur des verdampften Materials entsprechen. Auf den Fall der

Chalkopyritherstellung durch Coverdampfen kann diese Beobachtung nicht angewendet werden, da die Chalkopyritbildung während des Aufdampfens stattfindet. Dennoch fällt auf, daß generell für CuGaSe₂ mit höherem Schmelzpunkt als dem von CuInSe₂, bei den üblichen Substrattemperaturen von knapp 600 °C typischerweise eine kleinkörnige, meist nichtkolumnare Schichtstruktur beobachtet wird, während CuInSe₂ eher kolumnar und mit größeren Kristalliten aufwächst. Wenn auch die genauen Reaktionsmechanismen bei der Chalkopyritherstellung durch Coverdampfen noch nicht völlig verstanden sind, wird generell vom wichtigen Einfluß einer binären Kupferselenidphase ausgegangen [Walt94, Klen93]. Unter Kupferüberschuß gewachsene Chalkopyritabsorber weisen üblicherweise eine höhere Korngröße auf, als unter kupferarmen Bedingungen. Von dieser Tatsache ausgehend wurde insbesondere der sogenannte „bi-layer“-Prozeß entwickelt, der mit coverdampfen unter kupferreicher Zusammensetzung beginnt und erst gegen Ende des Aufdampfvorganges zu kupferarmer Zusammensetzung übergeht, um niederohmige Kupferselenide in der Absorberschicht zu vermeiden. Auch bei der Herstellung von CuGaSe₂ Dünnschichtsolarzellen mit den bisher besten Wirkungsgraden wurde ein entsprechender Prozeß angewendet [Nade97].

Entsprechend dem Phasendiagramm von CuGaSe₂ (und anderer Chalkopyrite) tritt bei geringstem Kupferüberschuß als Fremdphase Kupferselenid auf. Beim Wachstum von Chalkopyrit durch Coverdampfen unter kupferreichen Bedingungen findet sich diese Phase vor allem an den Korngrenzen [Walt94, Klen93]. Aus der Gasphase kondensierende Elemente treffen somit nicht direkt auf den Chalkopyrit, sondern auf eine Schicht des binären Selenids. Kondensation und Kornwachstum sind daher entkoppelt. Es wird vermutet [Klen94], daß die bessere Kristallinität und geringere Defektdichte unter kupferreichen Bedingungen auf die hohe Beweglichkeit der Spezies in der Kupferselenidphase mit flüssigen Komponenten zurückzuführen ist. Wächst die Schicht bereits kolumnar und geschlossen auf, und wird weiter unter kupferreichen Bedingungen aufgedampft, laufen die Kristallisationsprozesse ausschließlich an der Schichtoberfläche ab, auf welcher während des ganzen Aufdampfvorganges Kupferselenid vorhanden ist. Beim Schichtwachstum wächst somit Chalkopyrit mit stöchiometrischem Cu/III-Verhältnis unter einer an der Oberfläche vorhandenen Kupferselenidphase. Speziell für CuGaSe₂ wurde im Vergleich zu CuInSe₂ mittels TEM-Untersuchungen eine verstärkte Neigung zum Einschluß mikroskopischer Kupferselenidbereiche in die Chalkopyritstruktur festgestellt [Nade99].

Die Erkenntnisse zur Chalkopyritbildung beim Coverdampfen können nicht auf den SEL-RTP Prozeß übertragen werden. Daher wird im folgenden versucht, anhand der beobachteten Eigenschaften, eine Beschreibung der Vorgänge während des Schichtwachstums zu geben.

Bei den Filmen aus dem RTP-SEL Prozeß tritt kein kolumnares Wachstum auf, der Chalkopyrit wächst nicht von Keimen ausgehend kontinuierlich auf. Statt dessen werden einzelne Körner beobachtet deren Größe vom Cu/Ga-Verhältnis abhängig ist und sich mit

kleinerem Kupferanteil erhöht (Abb. 3.8 bei 550 °C Plateautemperatur). Bei genauerem Betrachten der elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt sich, daß diese Körner besser als Ansammlung zahlreicher Einzelkörner von geringer und etwa gleicher Korngröße beschrieben werden können. Nimmt man an, daß es sich bei den kleineren Körnern um Chalkopyritkristallite handelt, kann hierdurch unter anderem die beobachtete Unabhängigkeit der Röntgenbeugungsintensitäten vom Cu/Ga-Verhältnis erklärt werden. Trotz der insgesamt größeren Körner bei erhöhtem Galliumanteil kann anhand der Diffraktogramme keine erhöhte Kristallinität festgestellt werden. Auch das Ausbleiben einer bevorzugten Orientierung wird bei betrachten der Schichtmorphologie plausibel.

Die Schichtmorphologie mit sphärischen Strukturen weist auf das Vorhandensein flüssiger Phasen während des Wachstums hin. Eine genaue Identifizierung der, während der Prozessierung auftretenden, einzelnen Phasen ist jedoch schwierig. Auch die Untersuchungen zur Phasenbildung in Abhängigkeit von der Temperatur können nur Hinweise liefern, insbesondere da die Diffraktionsmessungen nicht „*in-situ*“, sondern erst nach einer längeren Abkühlung durchgeführt werden können. Das Auftreten flüssiger Phasen ist im Falle der CuGaSe₂ Herstellung aus Elementschichtstapeln zu erwarten. Gallium liegt bei den während der Prozessierung herrschenden Temperaturen in flüssiger Form vor. Die Umwandlung von CuSe scheint über die Bildung von Cu_{2-x}Se abzulaufen (Abb. 3.6), wobei laut binärem Cu-Se Phasendiagramm im relevanten Temperaturbereich eine flüssige, selenreiche Phase entsteht. In [Schu55] wird für die Herstellung von GaSe durch Synthese der Elemente berichtet, daß die Phasenbildung schon ab Temperaturen von 400 °C einsetzt. Eine weitere Kristallisation wird demnach jedoch durch die Bildung von dünnen GaSe Wänden zwischen flüssigen Bereichen behindert. Erst bei wesentlich höheren Temperaturen von ca. 1000 °C wird eine vollständige Reaktion der Elemente erreicht.

Im nächsten Abschnitt (3.4.6) wird gezeigt, daß es bei Temperaturen unterhalb denen eine nennenswerte Chalkopyritbildung einsetzt, zu einer Separation der Kupfer- und Galliumanteile kommt. Gallium sammelt sich dabei in der Nähe des Rückkontaktes an, während das Kupfer im oberen Schichtbereich konzentriert ist. Zu Beginn der Chalkopyritbildung liegt also eine stark inhomogene Elementverteilung vor, wie sie abhängig von der Plateautemperatur auch noch bei prozessierten Schichten beobachtet wird. Die CuGaSe₂ Kristallite geringer Korngröße zeigen, wie an den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 3.8) erkennbar ist, eine Tendenz zum Zusammenschluß. Offenbar ist ein Zusammenhang zwischen der Ausprägung von Anhäufungen einzelner Kristallite und dem integralen Galliumanteil gegeben. Es scheint wahrscheinlich, daß bei kleinen Cu/Ga-Verhältnissen die darunter liegende galliumreiche Schicht (mit möglicherweise flüssigen Komponenten) eine Anhäufung begünstigt.

Bei den einstündigen Prozessen sind schon ab Temperaturen von 200 °C Diffraktionssignale von CuGaSe₂ erkennbar, die beim kurzen RTP Prozeß wegfallen. Die Chalkopyritbildung in

diesem Temperaturbereich läuft daher noch langsam ab. Ab ca. 400 °C ist jedoch beim RTP Prozeß eine plötzliche, starke Zunahme der Kristallinität erkennbar, die sich bis zu Temperaturen von 700 °C nur noch langsam erhöht. Offenbar liegen ab ca. 400 °C Bedingungen vor, die eine CuGaSe₂ Bildung aus dem Precursor stark begünstigen. Um eine Chalkopyritentstehung zu erlauben, müssen sich die zunächst noch räumlich getrennten Elementbereiche des Precursors vermischen. Die beobachtete Schichtmorphologie mit kleinen Kristalliten legt dabei eine lokale CuGaSe₂ Bildung nahe. Für die Kristallisation aus mehrkomponentigen Schmelzen, unter Bedingungen weit weg vom Gleichgewicht, wird die Entstehung mikroskopisch inhomogener Elementverteilungen berichtet [Jack96, Reit94]. Vergleichbare Verhältnisse dürften auch beim SEL-RTP Prozeß vorliegen und die Entstehung lokaler CuGaSe₂ Kristallite fördern. Zudem setzt die CuGaSe₂ Bildung bei Temperaturen ein, die wesentlich unterhalb der Schmelztemperatur dieser Verbindung liegen. Dies erschwert eine Kornvergrößerung ausgehend von bereits bestehenden CuGaSe₂ Kristalliten. Statt dessen scheint es wahrscheinlich, daß die noch nicht reagierten Elemente oder binären Phasen, unter den für eine weitere Chalkopyritbildung geeigneten Bedingungen weiter rasch neue CuGaSe₂ Kristallite entstehen lassen. Die zumindest teilweise flüssigen Phasen an der Grenzfläche der kupfer- und galliumreichen Bereiche dürften sich dabei günstig, im Hinblick auf eine Interdiffusion, auswirken.

Nach den Ergebnissen über die Elementverteilung und die Unabhängigkeit der Diffraktionssignale vom integralen Cu/Ga-Verhältnis besitzen die einzelnen Kristallite (bei fixer Prozeßtemperatur) eine weitestgehend konstante Zusammensetzung. In dieser Beziehung scheint eine gewisse Analogie zur Coverdampfung zu bestehen, bei welcher unter kupferreichen Bedingungen Chalkopyrit mit stöchiometrischer Zusammensetzung unter einer Deckschicht von binärem Kupferselenid aufwächst. Wie bereits erwähnt, ist unter kupferreichen Bedingungen generell eine deutlich bessere Kristallinität koverdampfter Schichten zu beobachten. Neben dem positiven Einfluß des Kupferselenids könnte sich hierin auch eine geringe Affinität zum Einbau von Gallium oder Indium über das stöchiometrische Maß hinaus zeigen. Läuft die CuGaSe₂ Bildung beim SEL Prozeß von lokalen Elementanhäufungen ausgehend ab, scheint es wahrscheinlich, daß ein lokal vorhandener Kupferüberschuß jeweils solange abgebaut wird, bis stöchiometrisches CuGaSe₂ entstanden ist. Bei integralem Galliumüberschuß wird somit nicht die gesamte Galliummenge aufgebraucht. Ausgehend von der Precursorstruktur mit der beobachteten Segregation der Kupfer- und Galliumanteile bei Erwärmung (siehe 3.4.6), wird die Kupfermenge somit im oberen Schichtbereich aufgebraucht. Zurück bleibt, wie beobachtet, eine galliumreiche Schicht in der Nähe des Substrats. Erst bei höheren Temperaturen nimmt die Neigung zum Einbau von Gallium, über den stöchiometrischen Anteil dieses Elements hinaus, langsam zu. Bei 700 °C wird eine homogene Elementverteilung erreicht, wobei der Einbau des Galliums in die

Chalkopyritstruktur bei erhöhter Temperatur zu einer gewissen Zunahme der Kristallinität führt.

3.4.6 Einfluß des Precursoraufbaus

Bereits in vorausgehenden Arbeiten [Sche96, Rais97] wurde über die Eigenschaften verschiedener Precursorstrukturen berichtet, wobei insbesondere auch unterschiedliche Substratmaterialien getestet wurden. Bei den Proben, über die im Folgenden berichtet wird, kam, sofern nicht anders vermerkt, Natriumkalkglas als Substratmaterial zum Einsatz, auf welches nach einem Reinigungsprozeß eine etwa einen Mikrometer dicke Molybdänschicht durch RF-Kathodenzerstäubung aufgebracht wurde.

Die Elementschichten wurden nacheinander thermisch aufgedampft, wobei eine drehbare Anordnung der offenen metallischen Verdampferschiffchen benutzt wurde. Das hat den Vorzug, daß die Verdampferposition für alle Elemente gleich ist, was zu einer homogeneren lateralen Elementverteilung führt, als wenn räumlich getrennte Quellen eingesetzt werden. Der Abstand der Verdampferposition zum Substrat betrug ca. 35 cm. Regelung und Kontrolle der Aufdampfraten erfolgte durch ein Schwinquarzsystem welches für jedes der Elemente kalibriert wurde [Rais97]. Das Aufdampfen wurde ab einem Restgasdruck in der Anlage von weniger als $2 \cdot 10^{-6}$ mbar begonnen. Als mögliche Variationsparameter bei den Elementschichtstapeln kommen in Frage:

1. Dicke und Anzahl der Einzelschichten
2. Substrattemperatur
3. Stapelfolge
4. Aufdampfrate

Im Laufe zahlreicher Versuche zeigte sich, daß die Variation der einzelnen Parameter zu nur sehr geringen Unterschieden der resultierenden Schichten nach der Prozessierung führte. Auf den geringen Einfluß der Substrattemperatur im untersuchten Temperaturbereich bis 200 °C und die gemachten Erfahrungen bezüglich der Stapelfolge wurde bereits in den Abschnitten 3.1.3 und 3.1.4 eingegangen. Auch ein Einfluß verschiedener Aufdampfraten (außer Spritzern falls diese zu groß gewählt wurden) konnte nicht festgestellt werden. Dies ist verständlich, da die einzelnen Elementlagen ohnehin nicht in kristalliner Form aufwachsen. Einzig Kupfer, welches direkt auf Molybdän aufgedampft wurde, zeigte Diffraktionspeaks kristallinen Materials. Kupfer als unterste Lage scheidet jedoch aus, da die Haftung entsprechend hergestellter CuGaSe₂ Schichten nach der Prozessierung unzureichend ist.

3. CuGaSe₂ Absorberschichten aus RTP-prozessierten Elementschichtstapeln

Es ist jedoch zu erwarten, daß sich eine Variation der Anzahl der Einzelschichten stark auf die Precursoreigenschaften auswirkt. So zeigen die Diffraktogramme der Elementschichtstapel, wenn auch nur durch Signale geringer Intensität, die Ausbildung von kristallinem CuSe bzw. CuGa₂ (bei direktem Kontakt von Cu- und Ga-Lagen) an. Wird die Anzahl der Einzelschichten, und somit die Anzahl der Grenzflächen zwischen den einzelnen Elementlagen vergrößert, erhöht sich die Kristallinität der Precursoren. Die entstandenen Phasen bilden sich jedoch bei Temperaturerhöhung bzw. während der Prozessierung wieder zurück und eine erhöhte Anzahl von Einzelschichten resultiert in keinen meßbaren Unterschieden bei prozessierten CuGaSe₂ Schichten. Die Phasenbildung in Abhängigkeit von der Temperatur beim RTP-Prozeß wurde für die verschiedenen möglichen Grenzflächen untersucht, die Ergebnisse sind in Tab. 3.2 zusammengefaßt. Die Temperaturangaben beziehen sich dabei jeweils auf die Plateautemperatur während eines sechsminütigen RTP-Schrittes.

Tab. 3.2: Phasenbildung in Abhängigkeit von der Temperatur beim RTP-Prozeß für verschiedene Grenzflächen. Die Temperaturangaben beziehen sich auf die Plateautemperatur während eines sechsminütigen RTP-Schrittes.

	Phasen	Bildung	Rückbildung	Bemerkungen
Mo/Se	MoSe ₂	ab 400 °C	-	Tropfenbildung und Kristallisation von Selen ab 100 °C bei großer Selen Schichtdicke und/oder hohem Se-Partialdruck.
Mo/Ga	-	-	-	
Mo/Cu	Cu	Raumtemp.	-	
Mo/Cu/Se	CuSe Cu _{2-x} Se MoSe ₂	Raumtemp. ab 450 °C ab 400 °C	ab 100 °C - -	
Mo/Ga/Se	GaSe Ga ₂ Se ₃ MoSe ₂	ab 200 °C ab 300 °C ab 400 °C	- - -	Geringere Intensität der GaSe Diffraktionspeaks im Vergleich zur Mo/Ga/Se/Cu Struktur.
Mo/Cu/Ga	CuGa ₂	ab 200 °C	ab 300 °C	Rasche Rückbildung der CuGa ₂ Phase oberhalb von 300 °C. Laterale Schwankungen der Zusammensetzung ab 300 °C.
Mo/Ga/Se/Cu	CuSe GaSe CuGaSe ₂ MoSe ₂	Raumtemp. ab 200 °C ab 300 °C ab 400 °C	ab 100 °C ab 400 °C - -	Kein Ga ₂ Se ₃ , wie im Falle der Mo/Ga/Se Stapelfolge. Verstärkte Bildung von MoSe ₂ bei dieser Struktur.

CuSe existiert in drei kristallographischen Modifikationen mit Übergängen bei 51 °C und 120 °C [Chak81], was die beobachtete Rückbildung der CuSe Phase oberhalb von 100 °C erklärt. Auf die Ursachen der Rückbildung der CuGa₂ Phase wird noch näher eingegangen. Unterschiede bezüglich der gebildeten Phasen, im Vergleich zu den Ergebnissen aus Abschnitt 3.4.5, zeigen sich lediglich bei der Mo/Ga/Se Struktur. Oberhalb von 300 °C bilden sich bei diesem Aufbau geringe Mengen an Ga₂Se₃, welches nicht auftritt wenn Kupfer im Elementschichtstapel vorhanden ist. Es wird hier vermutet, daß dies in der ähnlichen Kristallstruktur von CuGaSe₂ und Ga₂Se₃ begründet ist (siehe Kapitel 5). Nach Ausbildung der Ga₂Se₃ Phase kann Kupfer mit seiner hohen Diffusionskonstante [Gart97] in die Ga₂Se₃ Struktur eindiffundieren, wobei CuGaSe₂ gebildet wird. Tatsächlich zeigen die entsprechenden Diffraktogramme (Abb. 3.23) im Temperaturbereich oberhalb von 300 °C, bereits CuGaSe₂ mit geringer Intensität.

Die Unabhängigkeit von Stapelfolge und Dicke der Einzelschichten, und mehrere der beobachteten Eigenschaften prozessierter Schichten, konnte auf das Vorhandensein von Gallium und Kupfer in Elementform zurückgeführt werden. Bei der Analyse der XRF L α_1 -Spektren verschiedenster Elementschichtstapel fiel auf, daß unabhängig von Prozeßbedingungen, Stapelfolge und Dicke der Einzelschichten, jeweils bei Temperaturen von ca. 300 °C eine starke Abnahme der Gallium L α_1 - und Zunahme der Kupfer L α_1 -Intensität einsetzte. Entsprechend Kapitel 2 zeigt dies einen Rückgang des Gallium- und eine Zunahme des Kupferanteils im oberen Schichtbereich an.

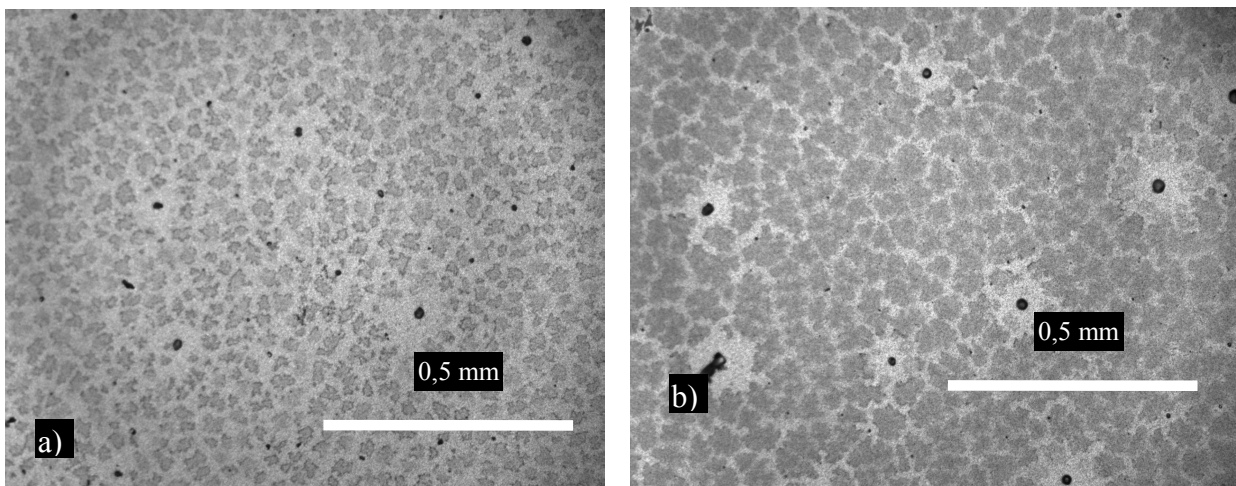


Abb. 3.29: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer Mo/Ga/Cu/Ga Struktur nach einem RTP Schritt bei 300 °C (a) und 350 °C (b).

In Abbildung 3.29 sind lichtmikroskopische Aufnahmen einer Mo/Ga/Cu/Ga Struktur nach einem RTP Schritt bei 300 °C und 350 °C gezeigt. Deutlich sind hellere und dunklere Zonen erkennbar, wobei die helleren Zonen in der Nähe punkt- oder tropfenförmiger Inhomogenitäten vergrößert sind. Mittels der EPMA konnten diese Inhomogenitäten als Galliumansammlungen identifiziert werden. Bei höherer Temperatur nimmt die Größe der Galliumansammlungen zu, insgesamt wird jedoch die Bedeckung mit dunkleren Zonen dichter. Entsprechend der XRF $\text{L}\alpha_1$ -Spektren bedeutet dies, daß ab 300 °C eine Entmischung der Kupfer- und Galliumanteile einsetzt, wobei sich das Gallium im unteren Schichtbereich ansammelt und eine kupferreiche Deckschicht entsteht. Offenbar zeigen die Metalle bei dieser Temperatur eine verstärkte Neigung zur Ausbildung von Bindungen unter Atomen des jeweils gleichen Elements, die Entmischung der Metalle korreliert mit der Rückbildung der CuGa₂ Phase. Es entstehen sowohl lokale Inhomogenitäten aufgrund der Galliumansammlungen, wie auch eine inhomogene Elementverteilung über die Schichttiefe, zudem kann bei Mo/Ga/Cu Strukturen eine laterale Verschiebung des Cu/Ga-Verhältnisses über die Probenfläche beobachtet werden. Das Vorhandensein von Selen in der Precursorstruktur reduziert die Neigung der Metalle zur Entmischung, verhindert sie jedoch nicht völlig. Durch die beschriebene Umwandlung der Precursorstruktur, bei Temperaturen unterhalb denen eine nennenswerte CuGaSe₂ Bildung einsetzt, erklärt sich die weitgehende Unabhängigkeit der Eigenschaften prozessierter Schichten von Dicke, Anzahl und Stapelfolge der Elementschichtlagen im Precursor. Auf die Segregation von Gallium zum Rückkontakt, bevor es zur Bildung binärer oder ternärer Phasen dieses Elements kommt, wird unter anderem in einer Studie zur Herstellung von CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ [Dela98] hingewiesen. Der geschichtete Aufbau spiegelt sich auch in den Tiefenprofilen prozessierter Filme wieder (Abb. 3.9), in welchen ein erhöhter Galliumanteil im unteren Schichtbereich festgestellt wird. Die bei der Temperung entstehende Struktur mit kupferreicher (Chalkopyrit) Oberflächenschicht hatte ebenfalls Einfluß auf die Bildung binärer Selenide während der Prozessierung. Generell konnte eine verstärkte Bildung von GaSe und insbesondere MoSe₂ beobachtet werden, wenn Kupfer im Elementschichtstapel vorhanden war. Die Bildung von MoSe₂ war im Falle der Herstellung von CuGaSe₂ aus Elementschichtstapeln typischerweise wesentlich ausgeprägter, als bei Flashverdampfung (Kapitel 4) oder langsamer thermischer Verdampfung (Kapitel 5) der Verbindung. Es ist bekannt, daß Selen in Chalkopyritmaterial eine niedrige Diffusionskonstante besitzt [Bard84]. Daher scheint es möglich, daß die Ausbildung einer Chalkopyritschicht an der Oberfläche ein Entweichen von noch nicht reagiertem Selen erschwert, was das verstärkte Auftreten von MoSe₂ bei der Herstellung von CuGaSe₂ aus Elementschichtstapeln erklären könnte.

3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse über die Herstellung von CuGaSe₂-Absorberschichten aus Elementschichtstapeln

Die Ergebnisse des Kapitels über die Herstellung von CuGaSe₂ Dünnschichten aus Elementschichtstapeln erlauben eine weitgehende Beschreibung der Vorgänge während der Prozessierung, sowie der Eigenschaften der resultierenden Absorber.

Mittels des SEL-RTP Prozesses ist es möglich, laut Diffraktogramm einphasige CuGaSe₂ Schichten mit sehr gut reproduzierbarer Zusammensetzung herzustellen. Auch bei moderat galliumreicher Zusammensetzung, wie sie für Absorberschichten angestrebt wird, bleibt die Ausbildung mittels Diffraktometrie meßbarer Fremdphasen aus. Der kurze RTP Prozeß bringt im Vergleich zu länger andauernden Prozessen CuGaSe₂ besserer Kristallinität hervor. Zudem konnte gezeigt werden, daß beim SEL-RTP Prozeß kein Materialverlust von Gallium durch flüchtige Galliumselenidphasen stattfindet. Ein entsprechender Galliumverlust setzt erst bei Temperaturen oberhalb von 650 °C ein und tritt nur bei Vakuumprozessen auf. Bezüglich des Selengehalts ist zwar eine Tendenz zur Bildung selenarmer Schichten zu beobachten, dieser kann jedoch durch Einbringen einer zusätzlichen Selenquelle in die Prozeßkammer begegnet werden. Dennoch weisen die aus Elementschichtstapeln hergestellten Filme einige für die Verwendung als Absorbermaterial nachteilige Eigenschaften auf.

Es zeigt sich eine deutliche Entmischung der Metalle bei Erhöhung der Prozeßtemperatur (ab ca. 300 °C), was zu einem geschichteten Aufbau der Precursorstruktur führt, bevor es zu einer nennenswerten Bildung binärer Selenide bzw. der ternären Chalkopyritstruktur kommt. Bei niedriger Temperatur vorhandene Phasen bilden sich bei Erwärmung im Gegenteil sogar rasch zurück. Dies resultiert in einem geringen Einfluß des Precursoraufbaus und im Ausbleiben geeigneter Temperaturbereiche, in denen die Bildung sich evtl. günstig auswirkender binärer Selenide stattfindet. Das Vorhandensein von Selen im Precursor unterdrückt zwar die Segregation des Galliums, verhindert sie jedoch nicht völlig. Die bessere Kristallinität im Falle der RTP Prozessierung im Vergleich zu längerandauernden Prozessen ist wahrscheinlich auf das schnellere Durchlaufen der Temperaturzone zurückzuführen, in welcher die Entmischung stattfindet.

Der geschichtete Aufbau bleibt für galliumreiche Absorber auch nach dem RTP-Hochtemperaturschritt erhalten, nur stöchiometrische CuGaSe₂ Filme haben eine homogene Elementverteilung über die Schichttiefe. Zwar zeigen die Spektren von Photolumineszenzmessungen eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung, dennoch weisen Filme mit variiertem Cu/Ga-Verhältnis nur geringe Unterschiede im Kupfergehalt im oberen Schichtbereich auf. Parallel dazu zeigen die Tiefenprofile galliumreicher Filme einen starken Anstieg der Galliumkonzentration in Richtung des Substrats. Die Untersuchungen belegen, daß der Grad des

Galliumeinbaus abhängig von der Prozeßtemperatur und nicht der Prozeßdauer ist. Erst bei Temperaturen um die 700 °C wird bei galliumreichen Filmen eine homogene Verteilung der Elemente über die Schichttiefe erreicht, wobei simultan zur Homogenisierung der Elementverteilung bei Erhöhung der Prozeßtemperatur eine stetige Zunahme der Kristallinität beobachtet wird. Eine Temperatur von 700 °C liegt jedoch deutlich oberhalb derer, für welche die Kombination von Natriumkalkglas/Molybdän als Substrat noch eingesetzt werden kann. Bei den Temperaturen, welche die erwähnte Substratmaterial/Rückkontakt Struktur noch erlaubt, ist die Bildung von CuGaSe₂ aus Elementschichtstapeln noch nicht abgeschlossen. Dies kann nicht durch eine verlängerte Prozeßdauer oder veränderte Prozeßbedingungen ausgeglichen werden. Es ist evident, daß sich ein geschichteter Aufbau mit relativ hohem Kupferanteil (und evtl. geringen Mengen an Kupferseleniden) im oberen Schichtbereich und hohem Galliumanteil im Bereich des Rückkontaktes negativ auf die Solarzelleneigenschaften auswirken wird. Photolumineszenzmessungen selbst integral galliumreicher Schichten aus dem SEL-RTP Prozeß zeigen tiefe Störstellen die einem auf Kupferüberschuß basierenden Defekt zuzuordnen sind.

Als weitere ungünstige Eigenschaft ist die Probenmorphologie zu nennen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß kein kolumnares Wachstum stattfindet, wie z.B. bei der Coverdampfung, sondern statt dessen eine Anhäufung sehr vieler und sehr kleiner Kristallite vorliegt. Zwar zeigen die auf der Basis der Chalkopyrite hergestellten Solarzellen eine gewisse Unabhängigkeit der Zelleneigenschaften von der Korngröße, trotzdem wird allgemein eine möglichst hohe Korngröße angestrebt. Es ist zudem möglich, daß die nicht abgeschlossene Chalkopyritbildung das Vorkommen von Kupferselenid an den Korngrenzen begünstigt. Zwar ist mittels Pulverdiffraktometrie kein Kupferselenid meßbar, jedoch können schon geringste Mengen zu Kurzschlüssen bei fertiggestellten Solarzellen führen. Bei EBIC-Messungen von Solarzellen zeigte sich ein Zusammenhang zwischen den Signalen und den Korngrenzen der CuGaSe₂ Absorberschicht.

Der Wirkungsgrad von Solarzellen auf der Basis von durch den SEL-RTP Prozeß hergestellten CuGaSe₂ Absorbern blieb auf 3,8 % beschränkt. Die beste Zelle hatte dabei eine offene Klemmenspannung von 604 mV, einen Kurzschlußstrom von 9,43 mA/cm² und einen Füllfaktor von knapp 57 %. Die erreichten Wirkungsgrade liegen somit deutlich unterhalb derer von Dünnschichtsolarzellen mit durch Coverdampfen hergestellten Absorberschichten (9,3 %) [Nade97]. Daß in dieser Arbeit mit der gleichen Puffer- Fensterschicht hergestellte Solarzellen auf der Basis von CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ wesentlich höhere Wirkungsgrade (10,25 %) erzielten, legt nahe, daß die Ursache der geringen Wirkungsgrade tatsächlich im wesentlichen im Absorbermaterial zu suchen sind. Die Vielzahl der aufgeführten negativen Absorbereigenschaften macht eine Eingrenzung der Einzeleffekte schwierig. Aufgrund der Untersuchungen scheint es jedoch wahrscheinlich, daß erst eine Anhebung der Plateautemperatur beim SEL-

RTP Prozeß auf rund 700 °C zu einer wesentlichen Verbesserung der Wirkungsgrade führen wird. Bislang war es jedoch nicht möglich Kombinationen aus Substrat- und Rückkontaktmaterialien zu finden die der entsprechenden Temperatur standhielten bzw. nicht mit Selen durchreagierten oder zu einem Ablösen der einzelnen Schichten führten.

4. Flashverdampfte CuGaSe₂ Absorberschichten

In Kapitel 3 wurden die Eigenschaften von aus Elementschichtstapeln hergestellten CuGaSe₂-Dünnschichten besprochen. Es zeigte sich, daß die resultierenden Schichten in einigen Punkten für die Absorberherstellung ungünstige Eigenschaften aufweisen. Als Alternative zur Verwendung von Elementschichtstapeln wurden CuGaSe₂-Dünnschichten durch schnelles Verdampfen („Flashverdampfen“) der stöchiometrischen Verbindung hergestellt. In diesem Kapitel werden die Eigenschaften flashverdampfter CuGaSe₂-Schichten und der Einfluß nachfolgender Hochtemperaturschritte beschrieben.

4.1 Das Flashverdampfen

Das Flashverdampfen ist eine seit langem bekannte Technik, die vor allem bei der Deposition von Verbindungen Verwendung findet [Buns94, Schi75]. Diese Methode wird bevorzugt dann eingesetzt, wenn sich das Ausgangsmaterial während des Aufdampfens in mehrere Komponenten mit unterschiedlichen Dampfdrücken zersetzt. Um diese Zersetzung zu unterdrücken, wird einem Verdampferschiffchen oder Tiegel möglichst hoher Temperatur kontinuierlich Pulver oder kleinere Mengen der zu verdampfenden Verbindung zugeführt. Die hohe Temperatur und die geringe Größe der zu verdampfenden Pulverkörner bewirkt im Idealfall ein rasches Verdampfen des gesamten Pulvermaterials, bevor es zu einer Dekomposition der Verbindung kommt. Auch Chalkopyrite wurden, vor allem in einer frühen Phase der Untersuchung dieser Materialklasse auf ihre Eignung als Dünnschichtabsorber, mittels Flashverdampfung hergestellt [Krist88, Hwan80, Rome80]. Es existieren jedoch auch neuere Arbeiten zu diesem Thema [Cast00, Meri00, Saka00, Apam96, Redd92].

Das Flashverdampfen ist eine konzeptionell relativ simple Methode. Insbesondere im Gegensatz zur Coverdampfung entfallen bei der Flashverdampfung komplizierte Meß- und Regeleinrichtungen weitgehend. Zur Kontrolle der Aufdampfrate reicht ein einzelner Schwingquarz aus. Auf diesen kann sogar gänzlich verzichtet werden, wenn jeweils eine definierte Menge von Pulver völlig verdampft wird. Jedoch werden dieser Technik auch schwerwiegende Nachteile zugeschrieben. So sind die Kristallite flashverdampfter Dünnschichten zumeist von geringer Korngröße [Buns94]. Ein weiteres Problem ist das häufig beobachtete Auftreten von Spritzern [Meri00]. Insbesondere für flashverdampfte Chalkopyritfilme wird zudem von erheblichen Verschiebungen der chemischen Zusammensetzung zwischen Ausgangsmaterial und abgeschiedener Schicht berichtet, die eine reproduzierbare Herstellung erschweren [Cast00, Meri00].

4.2 Ausgangsmaterial und Herstellungsbedingungen

Der Transport des Pulvers zum Verdampfer wurde durch ein Rüttlersystem der Firma Balzers bewerkstelligt. Als Chalkopyritpulver wurden sowohl pulverisierte Einkristalle wie auch polykristallines Material verwandt, welches bei der Herstellung von CuGaSe₂-Einkristallen mittels CVT („*chemical vapor transport*“) anfiel. Ein flaches Wolframschiffchen wurde als Verdampferquelle eingesetzt. Vor Beginn der Experimente wurde mittels eines Pyrometers eine Eichkurve der Schiffchentemperatur in Abhängigkeit von der Stromstärke aufgenommen. Die Substrattemperaturen lagen zwischen Raumtemperatur und 350 °C. Der Aufdampfvorgang wurde bei einem Druck von unter $3 \cdot 10^{-6}$ mbar begonnen.

4.3 Verschiebung des Kupfer zu Gallium Verhältnisses durch den Aufdampfvorgang

Im Gegensatz zu anderen Arbeiten konnte unter geeigneten Bedingungen keine Verschiebung des Cu/Ga-Verhältnisses zwischen Ausgangsmaterial und aufgedampfter Schicht festgestellt werden [Cast00, Meri00]. Speziell für Chalkopyrite wurde eine derartige Verschiebung als Kernproblem bei der Herstellung von flashverdampften Absorberschichten erwähnt, da hierdurch eine reproduzierbare Deposition wesentlich erschwert wird. Es zeigte sich, daß eine Verschiebung jedoch dann auftrat, wenn es zu einer Anhäufung von Material auf dem Verdampferschiffchen kam und die Verdampfung nicht komplett durchgeführt wurde. Wurde in diesen Fällen die Zusammensetzung des zurückgebliebenen Materials auf dem Verdampferschiffchen analysiert, konnte daran generell ein starker Kupferüberschuß gemessen werden. Dies ist konform zu den in Kapitel 3 gezeigten Ergebnissen zum Materialverlust aus CuGaSe₂ Filmen in Abhängigkeit von der Temperatur. Dort wurde gezeigt, daß oberhalb von 650 °C im Vakuum ein starker Galliumverlust einsetzt, während die Kupfermenge bis zur höchsten untersuchten Temperatur von 900 °C praktisch unverändert blieb. Eine unvollständige Verdampfung resultiert daher in einer kupferarmen Zusammensetzung der flashverdampften Schicht.

Das Problem der Verschiebung des Cu/Ga-Verhältnisses konnte dadurch vermieden werden, daß die Verdampfer Temperatur hoch genug und die Transportrate des Rüttlers gering genug gewählt wurde, um eine Materialanhäufung auf dem Schiffchen zu verhindern. Beim benutzten System konnte eine derartige komplette Verdampfung bei Verdampfer Temperaturen um die 1400 °C und einer Depositionsrate von ca. einem Nanometer pro Sekunde erreicht werden.

Durch eine niedrige Depositionsrate wurde zudem das Auftreten von Spritzern auf den Schichten unterdrückt. Als wesentliche Ursache des Spritzens kann ebenfalls die Materialanhäufung auf dem Schiffchen genannt werden. Durch die gläserne Vakuumglocke

konnte das Verdampfen des Pulvers direkt beobachtet werden. Bei Materialanhäufung auf dem Schiffchen entstand um dieses ein Bereich mit hohem Dampfdruck. Das Entstehen eines derartigen Bereichs zeigte sich in einer deutlich erkennbaren Ablenkung der vom Rüttler herunterfallenden Partikel weg vom Schiffchen. Nach Öffnen der Anlage konnte dann sowohl in der Anlage verstreutes Pulver gefunden werden, wie auch feines Material, das auf dem Substrat haften blieb. Sammelt sich Material auf dem Schiffchen an, tritt zudem ein zweiter Effekt auf. Die auftreffenden Körner schmelzen und schließen sich zu größeren flüssigen Bereichen auf dem Schiffchen zusammen. Durch die rasche Erhitzung der Schmelze und den hohen Dampfdruck des Selen bedingt, konnte in diesen Fällen beobachtet werden, wie in der Schmelze sich schnell bildende und zusammenfallende Blasen entstanden. Zum Teil waren diese Effekte so heftig, daß Schmelze aus dem Verdampferschiffchen herausspritzte, ebenso fanden sich unerwünschte Spritzer auf den abgeschiedenen Schichten. Durch den Verlust von Schmelze vom Verdampfer wird eine Verschiebung des Cu/Ga-Verhältnisses verursacht. Die nur teilweise verdampfte Schmelze verarmt zunächst an Gallium. Tritt ein Verlust von bereits teilweise verdampften Material ein, ist der Kupferanteil der entsprechenden Schmelze relativ hoch. Ein Fehlen dieses Anteils äußert sich dann bei den aufgedampften Filmen in einer Verschiebung in Richtung kupferarmer Zusammensetzung.

Ein Zusammenhang zwischen Substrattemperatur und Metallverhältnis, wie in [Meri00] beschrieben, konnte nicht bestätigt werden. Im gesamten untersuchten Bereich der Substrattemperatur zwischen Raumtemperatur und 350 °C war unter zuvor beschriebenen geeigneten Bedingungen keine Variation feststellbar.

4.4 Selenverlust während des Aufdampfvorgangs

Während es möglich war, Schichten mit dem Cu/Ga-Verhältnis des Ausgangsmaterials herzustellen, waren die Verhältnisse beim Selen komplizierter. Alle durch Flashverdampfung hergestellten Dünnschichten wiesen einen Selengehalt von unter 50 Atomprozent auf. Es konnten mehrere Parameter identifiziert werden, die zum Selenverlust beitragen. Wesentlich ist die Schiffchentemperatur und die Korngröße des Pulvers. Je langsamer das Pulver verdampft, das heißt, je höher die Korngröße des Pulvers und je ausgeprägter die Schmelzeanhäufung auf dem Verdampferschiffchen, desto geringere Selenkonzentrationen wurden in den Filmen gemessen. Auch die Substrattemperatur hatte einen gewissen, wenn auch weniger ausgeprägten Einfluß. Eine Tendenz zu geringerer Selenkonzentration bei Substrattemperaturen oberhalb von 200 °C war erkennbar. Dies zeigt, daß das Selen teilweise in einer Form auf dem Substrat auftritt, in der bei bereits relativ geringen Substrattemperaturen ein Rückverdampfen einsetzt. Für Selen in Elementform ist ein derartiges Verhalten bekannt [Zweig00].

Mehrere Faktoren sind somit für den Selenanteil der durch Flashverdampfung hergestellten Filme verantwortlich, was in Bezug auf die Selenkonzentration eine reproduzierbare Herstellung erschwert. Die Selenanteile der hergestellten CuGaSe₂ Schichten bewegten sich dabei in einem Bereich von 41 bis 47 Atomprozent.

4.5 Eigenschaften der flashverdampften Schichten

Wenn auch der Einfluß der Substrattemperatur auf die Zusammensetzung nur von untergeordneter Bedeutung ist, so ist sie in Hinblick auf die Schichtmorphologie der entscheidende Faktor. Wurde auf ungeheiztes Substrat aufgedampft, entstanden sehr glatte und spiegelnde Filme. Die Schichten waren dabei praktisch amorph. Mittels der Röntgendiffraktometrie konnten nur Signale sehr geringer Intensität aufgenommen werden. Mit zunehmender Substrattemperatur nahmen die Intensitäten der Chalkopyritpeaks zu und die spiegelnde Oberfläche wich einem zunehmend matten Aussehen der Schicht, wie es für polykristalline CuGaSe₂-Filme typisch ist.

Dies ist durch die energetischen Verhältnisse beim Aufdampfprozeß erklärbar. Aufgrund ihrer kinetischen Energie besitzen die aus der Gasphase auftreffenden Teilchen eine gewisse Mobilität auf der Substratoberfläche. Bei geringer kinetischer Energie der Teilchen und niedriger Substrattemperatur, wird die Mobilität der Teilchen herabgesetzt und die Anordnung derselben zu einer geordneten kristallinen Struktur erschwert. Generell wird für Halbleiter eine im Vergleich zu Metallen verstärkte Neigung zur Bildung amorpher Schichten beobachtet. Dies wird auf einen höheren Energiebedarf zur Bildung der Halbleiterstruktur mit geringerer Packungsdichte zurückgeführt [Grov94]. Unabhängig von der Substrattemperatur, ist die geringe Kristallinität auch durch den Selenmangel und die daraus resultierenden Gitterdefekte verursacht.

Beim benutzten System konnten Substrattemperaturen bis 350 °C angewendet werden. In Abbildung 4.1 ist das Diffraktogramm einer durch Flashverdampfung bei 350 °C Substrattemperatur hergestellten CuGaSe₂ Schicht gezeigt, wobei neben den Chalkopyritpeaks keine weiteren Phasen erkennbar sind. Die geringe Korngröße und Kristallinität kommt dabei deutlich durch die große Halbwertsbreite und niedrige Intensität der CuGaSe₂ Diffraktionspeaks zum Ausdruck. Die (220) und (204) Peaks sind im Diffraktogramm zu einem breiten unstrukturierten Peak verschmolzen. Um eine kristalline Qualität zu erreichen, die eine Verwendung als Absorber erlaubt, waren die Substrattemperaturen bis 350 °C deutlich zu niedrig. Die Schichten wurden daher zusätzlich Hochtemperaturschritten ausgesetzt, um die Materialeigenschaften zu verbessern.

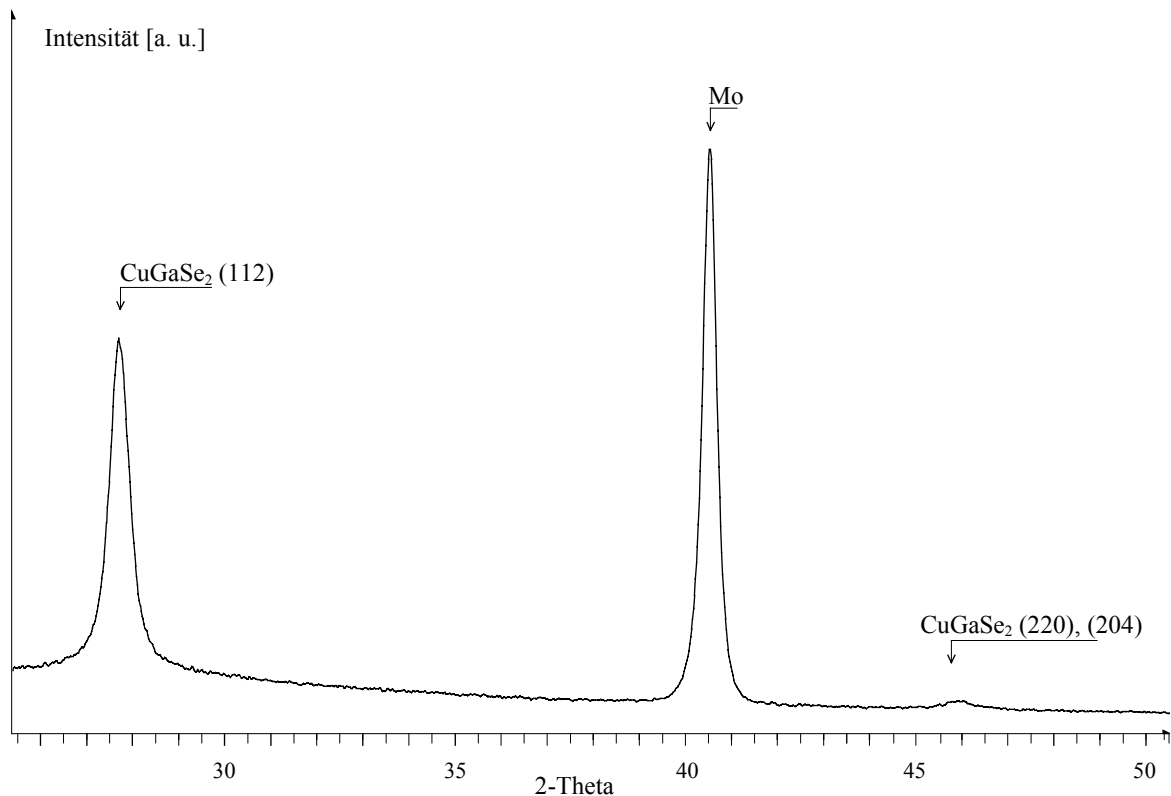


Abb. 4.1: Typisches Diffraktogramm einer mittels Flashverdampfung bei erhöhter Substrattemperatur (350 °C) hergestellten CuGaSe₂ Schicht. Aufgrund der geringen Kristallinität sind die Peaks relativ breit und von geringer Intensität.

4.6 Eigenschaften der Schichten nach thermischer Behandlung

Die flashverdampften Schichten wurden nach der Deposition sowohl durch den RTP Prozeß, wie auch durch länger andauernde Prozesse weiterbehandelt. Um den erwähnten Selenmangel auszugleichen, wurden die Dünnschichten erneut mit Selen beschichtet bzw. einer selenhaltigen Atmosphäre ausgesetzt. Die Schichtmorphologien der resultierenden Filme waren dabei je nach Selengehalt vor dem Hochtemperaturschritt sehr unterschiedlich. Je geringer der Selengehalt, desto stärkere Änderungen waren durch die thermische Behandlung zu erreichen.

In Abbildung 4.2 ist das Diffraktogramm einer flashverdampften CuGaSe₂ Schicht vor und nach einem sechsminütigen RTP-Schritt bei 550 °C gezeigt. Die Schicht hatte nach dem Aufdampfen eine Selenkonzentration von 44 at%. Vor dem RTP-Prozeß wurde erneut eine Selenlage aufgebracht. Die Chalkopyritpeaks höherer Intensität sind der nachbehandelten Schicht zuzuordnen, wobei nach dem RTP-Schritt eine bevorzugte <112>-Orientierung beobachtet wird. Deutlich ist in Abb. 4.2 erkennbar, wie durch den Hochtemperaturschritt die Kristallinität verbessert wurde, die Signale weisen eine wesentlich kleinere Halbwertsbreite auf.

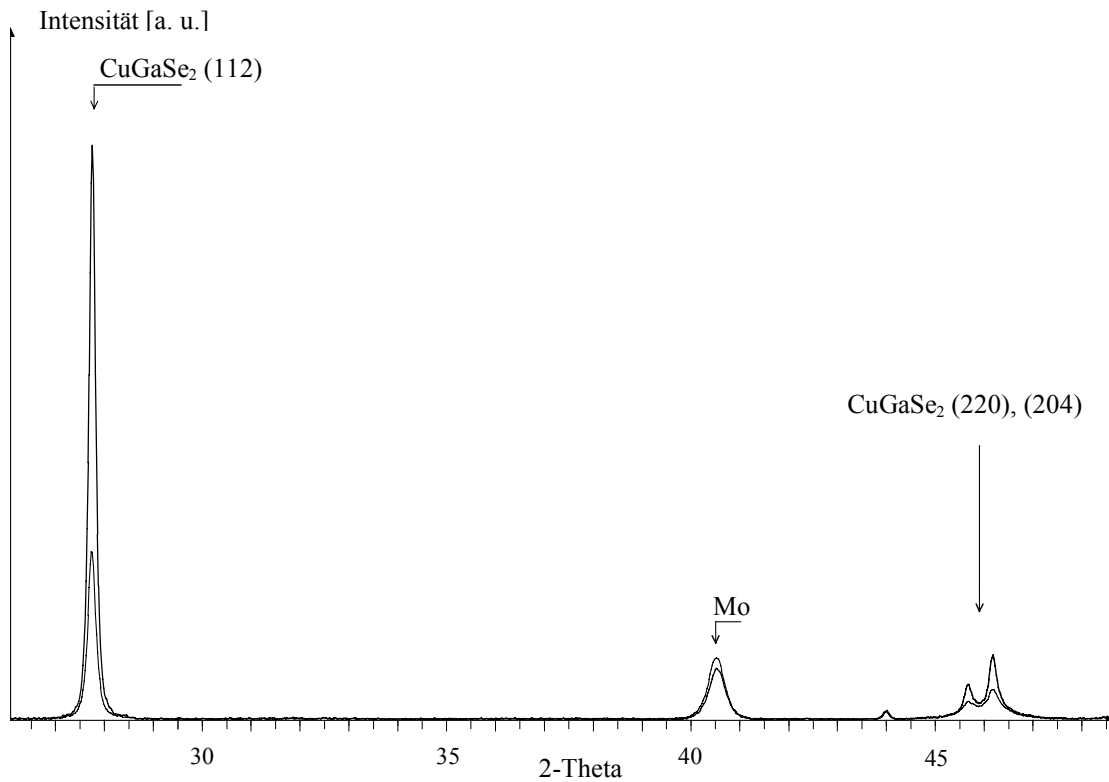
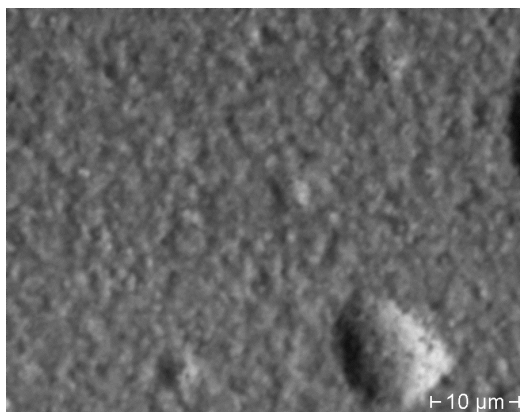
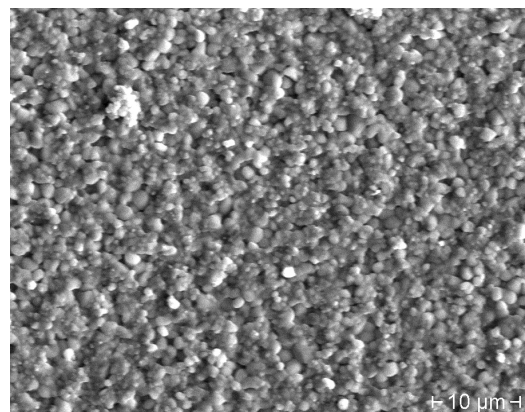


Abb. 4.2: Diffraktogramm einer durch Flashverdampfen hergestellten CuGaSe₂ Schicht, wie aufgedampft und nach erneuter Selenisierung und Temperung im RTP-Ofen. Die Chalkopritpeaks höherer Intensität stammen von der RTP behandelten Schicht.



a)



b)

Abb. 4.3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer durch Flashverdampfen hergestellten CuGaSe₂-Schicht. Wie aufgedampft (a) und nach erneuter Selenisierung und Temperung im RTP Ofen (b).

In Abb. 4.3 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der entsprechenden Probe vor (a) und nach (b) dem Hochtemperaturschritt abgebildet. Die geschlossene Schichtmorphologie nach dem Flashverdampfen (Abb. 4.3 (a)) weicht nach der thermischen Behandlung einer körnigen Struktur (Abb. 4.3 (b)).

Die zugehörigen Tiefenprofile der Elementverteilung vor und nach dem Hochtemperaturschritt werden in Abb. 4.4. gezeigt. Es ist erkennbar, daß nach der Flashverdampfung eine homogene Elementverteilung über die Schichttiefe vorliegt (Abb. 4.4 (a)) wobei die Schicht insgesamt einen Selenmangel aufweist. Eine relativ homogene Elementverteilung ist auch noch nach dem RTP-Schritt gegeben (Abb. 4.4 (b)). Es ist lediglich ein leichter Anstieg der Selenkonzentration in Richtung größerer Schichttiefe zu erkennen. Der Selengehalt liegt, über die gesamte Schichttiefe gesehen, oberhalb von 50 Atomprozent. Dabei wurde durch die Diffraktometrie kein MoSe₂ detektiert (siehe Abb. 4.2). Das Ausbleiben von MoSe₂ und von Fremdphasen im Chalkopyrit legt die Frage nahe, wo sich das überschüssige Selen in der Kristallstruktur befindet. Möglicherweise ist dies in der weitgehend amorphen Struktur nach der Flashverdampfung begründet. Amorphes Material ist weniger geordnet und weist eine Vielzahl unausgebildeter Bindungen („*dangling bonds*“) auf, was das Auftreten von Lücken innerhalb der Kristallstruktur begünstigt [Kazm80]. Es scheint daher möglich anzunehmen, daß das Selen nach erneuter Selenbeschichtung und RTP-Behandlung in derartige Lücken eingebaut wird, die auch nach dem RTP-Schritt noch teilweise vorhanden sind.

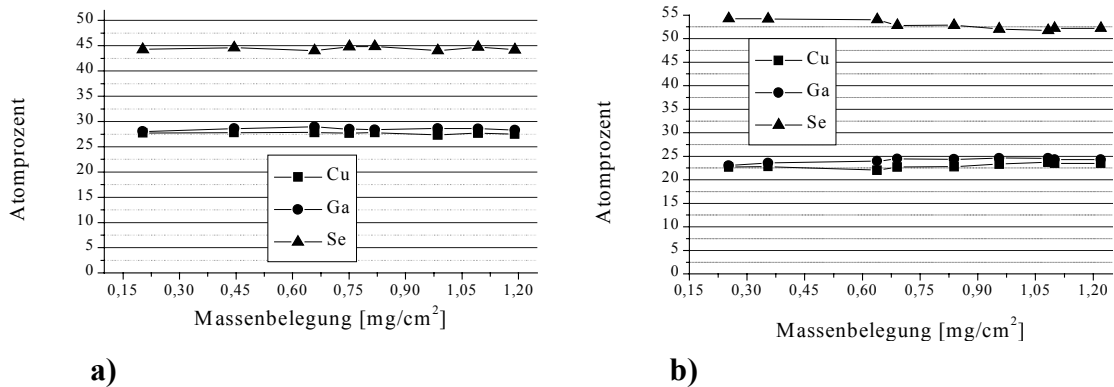


Abb. 4.4: Elementverteilung über die Schichttiefe bei einer durch Flashverdampfen hergestellten CuGaSe₂ Schicht (a) und nach einer erneuten Selenbeschichtung mit Hochtemperaturschritt im RTP Ofen (b).

Mit zunehmendem Selengehalt vor Beginn des Hochtemperaturschrittes veränderten sich die Schichten durch die thermische Behandlung immer weniger. Wenn durch zusätzliches Einbringen einer Selenquelle während des Aufdampfvorgangs die stöchiometrische Selenkonzentration von 50 at% erreicht wurde, konnte praktisch keine Änderung der Schichteigenschaften durch einen zusätzlichen Hochtemperaturschritt beobachtet werden. Die angewendeten Temperaturen waren zu niedrig, um eine Kornvergrößerung der bereits ausgebildeten Chalkopyritstruktur herbeizuführen. Der Selenmangel zu Beginn des Hochtemperaturschrittes und die unvollständige Ausbildung der Chalkopyritstruktur erlauben

also erst die nachträgliche Modifikation der Schichteigenschaften. Die bevorzugte Orientierung in $\langle 112 \rangle$ -Richtung zeigt, daß während der Temperung eine Wechselwirkung der CuGaSe₂ Kristallite untereinander bzw. mit dem Substrat stattfindet.

In Abbildung 4.5 ist das typische Photolumineszenzspektrum einer durch Flashverdampfung hergestellten, galliumreichen CuGaSe₂ Absorberschicht nach dem Hochtemperaturschritt dargestellt (Cu: 23,5 at%, Ga: 24,5 at%, Se: 52 at%). Photolumineszenzmessungen zeigten generell und unabhängig von Zusammensetzung und Prozeßparametern, ein sehr breites dominantes Signal bei etwa 1,2 eV. In Abschnitt 3.3 wurde ein entsprechender Peak bei SEL-RTP prozessierten Schichten festgestellt. Dort wurde das entsprechende Signal mit einem auf Kupferüberschuß basierenden Defekt (siehe Kapitel 3.3) und in [Krus00] speziell mit Cu_i in Verbindung gebracht. Dies ist zunächst nicht einsichtig, da die CuGaSe₂ Schicht hier insgesamt kupferarm ist. Auch das Auftreten des unstrukturierten Peaks im Energiebereich um 1,65 eV deutet auf eine galliumreiche Zusammensetzung hin. Entsprechend der in Abschnitt 3.3 gegebenen Interpretation der PL-Signale weist dieses Spektrum somit sowohl Merkmale kupfer-, wie auch galliumreicher Zusammensetzung auf. Eine mögliche Erklärung hierfür wird im folgenden Abschnitt 4.7 gegeben.

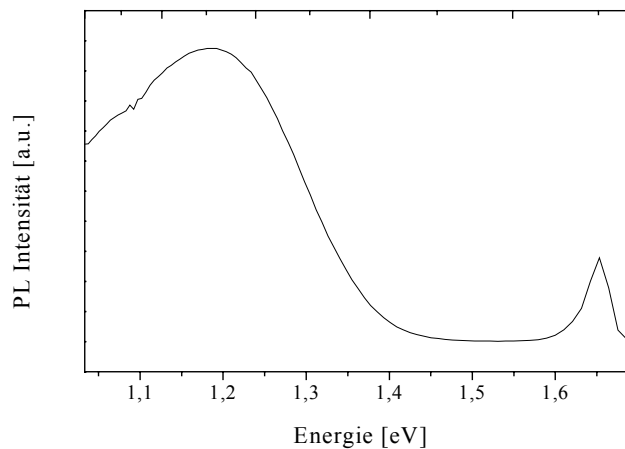


Abb. 4.5: Typisches Photolumineszenzspektrum einer durch Flashverdampfen hergestellten CuGaSe₂ Schicht nach dem RTP-Schritt. Das Spektrum wird von einem sehr breiten Signal hoher Intensität im Energiebereich um 1,2 eV dominiert. Im Bereich um die 1,65 eV findet sich zusätzlich der, für galliumreiches Material übliche und auch bei den SEL-RTP Filmen gemessene Peak, jedoch mit vergleichsweise geringer Intensität.

4.7 Photoelektrische Eigenschaften der Solarzellen

Bei durch Flashverdampfen hergestellten Absorbern, zeigte ein nachträgliches Tempern der fertiggestellten Solarzellen in Luft oder im Vakuum einen positiven Effekt. Dies steht im Gegensatz zu den durch den SEL-RTP Prozeß hergestellten Absorberschichten, bei denen in

den allermeisten Fällen lediglich eine Verschlechterung der photovoltaischen Eigenschaften durch eine derartige Behandlung beobachtet werden konnte.

Unabhängig davon, ob die Temperung an Luft oder im Vakuum durchgeführt wurde, stellte man jeweils zunächst eine Verringerung des Füllfaktors nach der Temperung fest. Die photoelektrischen Eigenschaften konnten jedoch anschließend durch ein Beleuchten der Zellen unter dem Sonnensimulator über Zeiträume von mehreren Stunden verbessert werden.

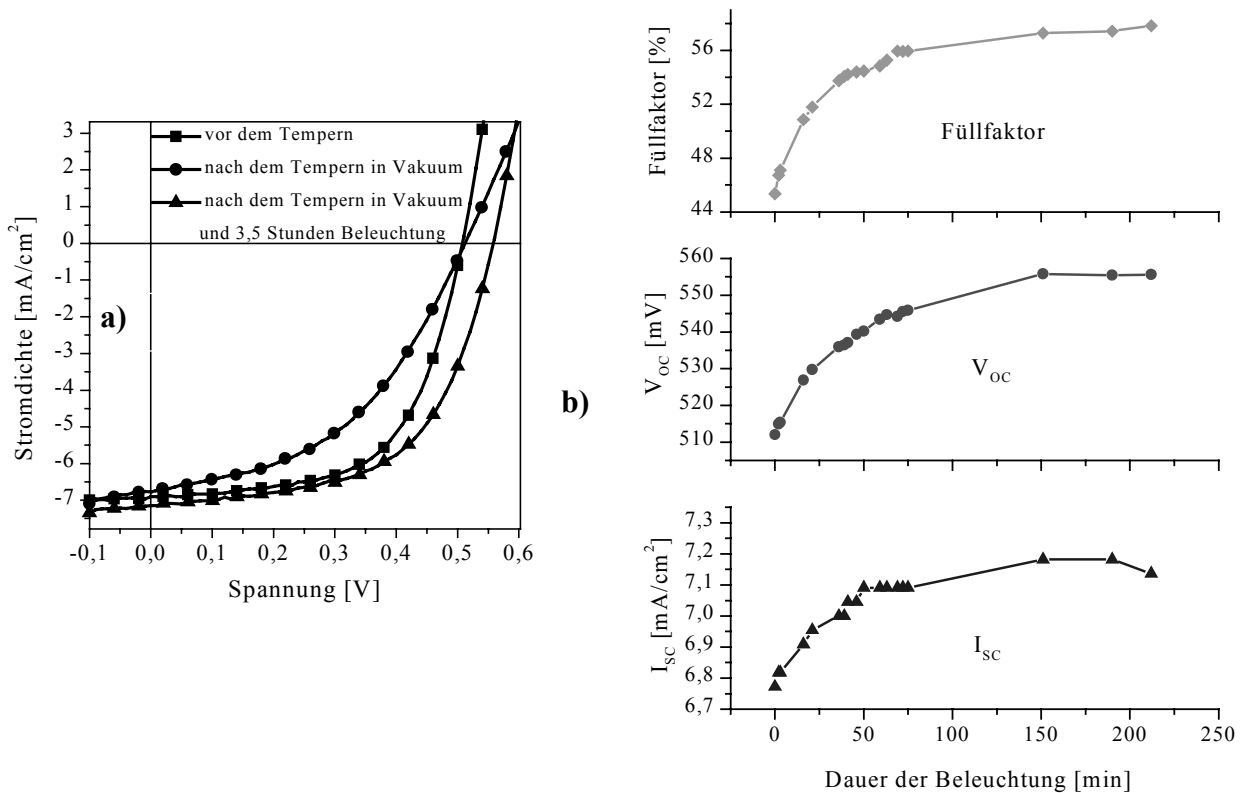


Abb. 4.6: In Abbildung (a) ist der Einfluß des Temprens bei 200 °C und die anschließende Änderung der IV-Kennlinie (83mW/cm²) nach mehrstündiger Beleuchtung gezeigt. In (b) sind die Änderungen von V_{oc}, I_{sc} und des Füllfaktors in Abhängigkeit von der Beleuchtungsdauer nach dem Tempern abgebildet.

In Abbildung 4.6 sind die Veränderungen von V_{oc}, I_{sc}, des Füllfaktors sowie der IV-Kurve durch Temperung und anschließende Beleuchtung gezeigt. Durch die Beleuchtung werden insbesondere die offene Klemmenspannung und der Füllfaktor verbessert. Die Relaxation des Füllfaktors nach der Temperung war besser, wenn die Zelle im Vakuum getempert wurde, als an Luft.

Die beste Solarzelle auf der Basis eines durch Flashverdampfung hergestellten CuGaSe₂ Absorbers erzielte einen Wirkungsgrad von 4,0 %. Nach dem Aufdampfen des Absorbers bei einer Substrattemperatur von 350 °C wurde erneut Selen aufgebracht. Dem folgte ein Hochtemperaturschritt im RTP Ofen bei 550 °C für sechs Minuten unter Argon/Selen Umgebung bei

nahezu Atmosphärendruck. Die fertiggestellte Zelle wurde bei 200 °C im Vakuum getempert und über mehrere Stunden hinweg unter dem Sonnensimulator beleuchtet. In Abb. 4.7 ist die IV-Kennlinie der entsprechenden Solarzelle abgebildet. Andere CuGaSe₂ Zellen mit flashverdampften Absorbern zeigten bei verschiedenen Zellen folgende unabhängige Maximalwerte unter AM 1,5 Bedingungen:

$$V_{oc}: 610 \text{ mV} ; I_{sc}: 12,9 \text{ mA/cm}^2 ; FF: 61\%$$

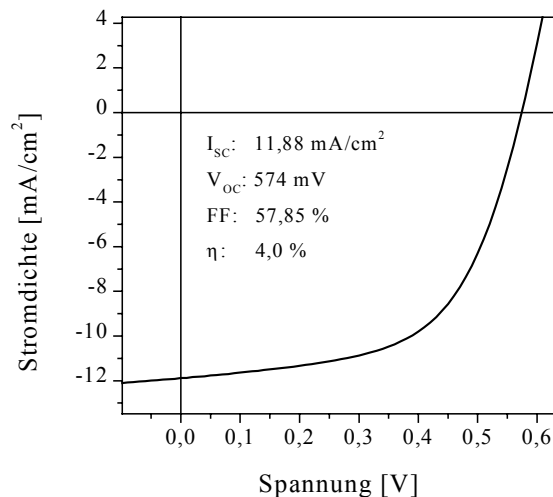


Abb. 4.7: IV-Kennlinie der besten Solarzelle mit einer durch Flashverdampfen und anschließender Nachselenisierung hergestellten CuGaSe₂ Absorberschicht.

Daß sich eine Temperung von Chalkopyritsolarzellen bei Temperaturen von ca. 200 °C günstig auf die Solarzeleigenschaften auswirken kann wird häufiger berichtet. Dabei wurden sowohl die Temperung im Vakuum [Schö97c, Saad95] wie auch an Luft angewandt [Cahe91]. Die günstige Auswirkung der Temperung an Luft wurde einer Passivierung von Selenfehlstellen durch Sauerstoff zugeschrieben. Bei Temperung im Vakuum wurde eine Vergrößerung der Raumladungszone durch Reduzierung der Anzahl intrinsischer Dotanden (teilweise Besetzung von V_{Cu} mit Cadmium aus der Pufferschicht) als wahrscheinliche Ursache angeführt. Üblicherweise wirkt sich aber, je nach Probe, nur eine der beiden Möglichkeiten günstig aus, oder die Temperung bleibt ganz ohne Wirkung. Im Falle der hier beschriebenen Solarzellen mit flashverdampften Absorberschichten zeigten jedoch beide Arten der Temperung einen ähnlich günstigen Effekt. Daher wird aufgrund der zuvor beschriebenen Eigenschaften für diese Schichten eine andere Erklärung vorgeschlagen.

Über einen positiven Einfluß des „*light soaking*“ wird häufig berichtet. Der Effekt wird der hohen Mobilität von Kupfer in Chalkopyritmaterial [Guil00, Rock00, Gart97] zugeschrieben, und gilt als ein wesentlicher Grund für die beobachtete Stabilität dieser Materialien gegenüber

Strahlungsschäden [Guil00]. Dabei gelangen, durch das bei Lichteinstrahlung am pn-Übergang entstandene elektrische Feld, Kupferatome an günstige Gitterpositionen, woraus ein positiver Effekt auf die Zelleigenschaften resultiert. Im Falle der hier vorgestellten flashverdampften Absorberschichten setzt der positive Effekt des „*light soaking*“ erst nach vorhergehender Temperung der fertiggestellten Solarzelle ein. Selbst nach einer thermischen Behandlung der flashverdampften CuGaSe₂-Absorber, bleiben in den dann polykristallinen Schichten zahlreiche Defekte, nicht abgesättigte Bindungen, Gitterlücken und Bindungen zu falschen Atomen (in Bezug auf die Kristallstruktur von CuGaSe₂), bestehen. Daher erscheint es möglich, daß durch die Temperung der Solarzelle bei 200 °C an Luft oder im Vakuum zunächst schwach gebundene Kupferatome aus ihrer Bindung freigesetzt werden. Über das Aufbrechen von Bindungen zwischen „falschen“ Atomen in amorphen III-V Halbleitern wird in der Literatur [Silv95, Shev74] bei vergleichbarer Temperatur berichtet.

4.8 Zusammenfassende Betrachtung des Abschnitts über Absorberherstellung durch Flashverdampfen

Die durch Flashverdampfung hergestellten Absorberschichten unterschieden sich in einigen Punkten wesentlich von jenen aus dem SEL-RTP Prozeß. Es war möglich, auch galliumreiche Schichten mit homogenem Verlauf der Zusammensetzung über die Proben tiefe zu erhalten. Je nach Substrattemperatur waren die flashverdampften Filme amorph bzw. von geringer Kristallinität, was eine weitere thermische Behandlung notwendig machte. Das Cu/Ga-Verhältnis entsprach unter geeigneten Bedingungen dem des Ausgangsmaterials, jedoch zeigte sich immer ein Selenmangel, falls keine zusätzliche Selenquelle während des Aufdampfvorgangs benutzt wurde. Gerade dieser Selenmangel erlaubte jedoch erst die nachträgliche Verbesserung der Kristallinität in einem Hochtemperaturschritt. War kein Selenmangel meßbar, blieben die Schichteigenschaften vor und nach der Temperung praktisch unverändert.

Die insgesamt homogenere Elementverteilung im Falle der flashverdampften Absorberschichten dürfte die generell beobachteten höheren offenen Klemmenspannungen als im Falle der SEL-RTP prozessierten Absorber begründen. Die höhere offene Klemmenspannung ist dabei möglicherweise durch einen geringeren Anteil an niederohmigen Kupferseleniden, vor allem an den Korngrenzen, bedingt.

Trotz einiger günstiger Eigenschaften weisen die flashverdampften Schichten auch nach einer thermischen Nachbehandlung eine hohe Defektdichte auf, was insbesondere an den typischen PL-Spektren deutlich wird. Galliumreiche Schichten zeigen das nach Abschnitt 3.3 zu erwartende Spektrum für diese Zusammensetzung, jedoch mit geringer Intensität. Zusätzlich tritt auch mit hoher Intensität ein Signal auf, welches auf eine kupferreiche Zusammensetzung

hinweist. Die hohe Defektdichte kann auf die teilweise amorphe Struktur nach der Flashverdampfung zurückgeführt werden. Der Hochtemperaturschritt kann zwar die Kristallinität verbessern, jedoch ist davon auszugehen, daß immer noch eine, für amorphes Material typische, hohe Defektdichte vorliegt. Entsprechend konnte auch der Einfluß einer Erwärmung der Solarzelle auf 200 °C, im Vakuum oder an Luft, mit anschließender Lichtbehandlung gedeutet werden. Der höchste Wirkungsgrad mit flashverdampften Absorbern blieb auf 4,0 Prozent beschränkt.

5. CuGaSe₂ Absorberfilme durch langsames thermisches Verdampfen der Verbindung

Bei der Herstellung von CuGaSe₂ aus Elementschichtstapeln zeigten sich, im Hinblick auf eine Verwendung als Absorbermaterial, einige ungünstige Eigenschaften die teilweise auf die Verwendung der reinen Elemente zurückgeführt werden konnten. Die Flashverdampfung erbrachte nur unzureichend reproduzierbare Ergebnisse. Eine langsame thermische Verdampfung von CuGaSe₂ verspricht im Vergleich zur Flashverdampfung wesentlich besser kontrollierbare Verhältnisse. In diesem Fall ist jedoch auch eine deutliche Zersetzung der Verbindung während des Aufdampfvorganges zu erwarten. Dieses Kapitel beschreibt die Herstellung und die Eigenschaften von CuGaSe₂-Absorberschichten durch langsames thermisches Verdampfen der Verbindung.

5.1 Absorberherstellung durch Verwendung binärer Selenide

Bei den Versuchen zur Flashverdampfung fiel auf, daß bei nicht vollständigem Verdampfen von CuGaSe₂-Pulver die erhaltenen Filme generell galliumreich und kupferarm waren. Die Analyse des in diesen Fällen auf dem Schiffchen übriggebliebenen Materials ergab, daß dieses einen deutlichen Kupferüberschuß aufwies. Dies zeigt, daß bei der Verdampfung von CuGaSe₂ zunächst ein Verlust an Gallium bzw. Galliumverbindungen stattfindet während kupferreiches Material auf dem Verdampferschiffchen zurückbleibt. Die in Abschnitt 3.4 gezeigten Ergebnisse in Bezug auf das Verhalten von CuGaSe₂ bei höheren als den üblicherweise zur Absorberherstellung benutzten Temperaturen sind konform mit dieser Beobachtung. Dort wurde gezeigt, daß nachdem die Chalkopyritbildung abgeschlossen war, bei Temperaturen oberhalb von 650 °C im Vakuum eine Zersetzung der Verbindung erfolgt, wobei sich die Gallium- und Selenkonzentration erniedrigt, während die Kupfermenge praktisch konstant bleibt. Hierdurch motiviert wurde untersucht was für Schichten durch langsames thermisches Verdampfen von CuGaSe₂ erhalten werden.

Wird bei thermischer Verdampfung von CuGaSe₂ die Temperatur des Verdampferschiffchens soweit erhöht bis Galliumverlust einsetzt ergeben sich reproduzierbar Schichten mit einem Gallium zu Selen Verhältnis von eins zu eins, entsprechend der GaSe-Phase. Der Kupferanteil kann bei entsprechend niedriger Verdampfungstemperatur unter einem Atomprozent liegen, steigert sich aber kontinuierlich bei deren Erhöhung.

Durch langsames thermisches Verdampfen von CuGaSe₂ erhält man somit einen geschichteten Filmaufbau wobei zunächst eine Glas/Mo/Gallium-Selen Struktur entsteht. Bei anschließender weiterer Erhöhung der Verdampfertemperatur folgt hierauf die Deposition des verbliebenen kupferreichen Materials in Form von Cu_{2-x}Se, wie nach kompletter Verdampfung der Verbindung mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden kann (siehe weiter unten). Das Cu/Ga-Verhältnis der Schichten erwies sich bei vollständiger Verdampfung als dem des Ausgangsmaterials entsprechend. Jedoch konnte eine Verarmung an Selen festgestellt werden. Dies kann durch zusätzliche Selenzufuhr während des Aufdampfens kompensiert werden.

Über die Herstellung von Chalkopyritschichten in Mehrstufenprozessen aus Precursoren verschiedener Metallselenide wurde bereits mehrfach berichtet. Der Schwerpunkt liegt dabei auf CuInSe₂ [Chan98, Stan98, Naka94] bzw. CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ [Moor00, Zwei00, Naka97].

Eine Sonderstellung nehmen dabei die Arbeiten ein die den sogenannten Dreistufenprozeß („*three stage process*“) behandeln [Nish99, Wada97, Cont97, Cont94]. Bei dieser Technik handelt es sich nicht im eigentlichen Sinne um einen sequentiellen Prozeß da die Chalkopyritbildung ohne Trennung zwischen Precursordeposition und Hochtemperaturschritt abläuft. Dennoch liegt auch hier zeitweise ein geschichteter Aufbau vor. Zuerst wird bei dieser Technik durch Simultanverdampfung eine (In,Ga)₂Se₃-Schicht aufgebracht. Nach Erhöhung der Substrattemperatur auf knapp 600 °C wird anschließend Kupfer und Selen aufgedampft um kupferreiches und großkörniges CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ zu bilden. In einer dritten Phase werden dann erneut Indium, Gallium und Selen aufgebracht um die gewünschte, leicht In,Ga-reiche Zusammensetzung zu erhalten, wobei noch vorhandene Kupferselenide umgewandelt werden. Obwohl also bei diesem Prozeß coverdampft wird, wird bewußt ein extrem inhomogenes Depositionsprofil gewählt. Vorteil des Dreistufenprozesses gegenüber der „herkömmlichen“ Coverdampfung ist nach [Wada97] die Ausbildung größerer Chalkopyritkörner.

5.2 Herstellung von GaSe und Ga₂Se₃ Schichten

Wie bereits erwähnt verflüchtigt sich bei langsamem thermischem Verdampfen von CuGaSe₂ zunächst Selen und Gallium aus der Verbindung während Kupferselenid auf dem Verdampfer zurückbleibt. Erst durch eine weitere Temperaturerhöhung des Schiffchens wird anschließend auch Kupferselenid bzw. Kupfer verdampft. Wird der Aufdampfvorgang unterbrochen bevor ein nennenswertes Verdampfen von Kupferselenid einsetzt ergeben sich reproduzierbar Filme mit einem der GaSe-Phase entsprechenden Gallium zu Selen Verhältnis. Alle Filme dieser Zusammensetzung zeigten ein homogenes Aussehen, waren transparent und hatten eine hellorangene Färbung. Die Schichten waren fast amorph, lediglich der (008)-Peak der GaSe-Phase war auf den Diffraktogrammen erkennbar. Eine Erhöhung der Substrattemperatur im Bereich bis zu 400 °C und eine Verkleinerung der Aufdampftrate wirken

sich dabei nur minimal auf die Eigenschaften der resultierenden Schichten aus. Praktisch identische Filme ergeben sich wenn Ga₂Se₃ anstatt CuGaSe₂ thermisch verdampft wird.

Die geringe Kristallinität aufgedampfter GaSe-Filme wird in [Chiz68] diskutiert, wobei darauf hingewiesen wird, daß sowohl die Kristallisation wie auch die Zersetzung von GaSe ein sehr langsamer Prozeß ist. Für die bei GaSe vorliegende kristalline (Schicht-) Struktur wurden zahlreiche Vorschläge gemacht wobei im wesentlichen unterschiedliche Stapelfolgen einer hexagonalen GaSe-Basisstruktur diskutiert werden [Schu55].

Filme mit der ungefähren Zusammensetzung von Ga₂Se₃ konnten ebenfalls durch thermisches Verdampfen von Ga₂Se₃ und CuGaSe₂ hergestellt werden. Wesentlich zur Herstellung von Schichten mit der Zusammensetzung von Ga₂Se₃ war die zusätzliche Zufuhr von Selen während der Deposition. War die Selenzufuhr zu gering, resultierten Filme mit einer Zusammensetzung zwischen der von GaSe und Ga₂Se₃. Auch bei großer Selenzufuhr wurde, in Bezug auf die Zusammensetzung von Ga₂Se₃, üblicherweise ein Selendefizit von einem bis drei Atomprozent gemessen. Bei großer Selenzufuhr entstanden glatte, spiegelnde Filme die bei gleicher Schichtdicke ein wesentlich dunkleres, mehr rötliches Aussehen als GaSe-Filme hatten. Die Substrattemperatur hat insbesondere bei großer Selenzufuhr einen wichtigen Einfluß. Wird diese zu gering gewählt kann es in Abhängigkeit von der Selen-Aufdampftrate zu einer Anhäufung dieses Elements auf der Schicht kommen, was zu inhomogener Elementverteilung und Schichtmorphologie führt. Wird die Substrattemperatur zu hoch gewählt kommt es zu einer reduzierten Kondensation dieses Elements auf der Schichtoberfläche, bzw. zum Verlust bereits kondensierten Selens durch Verflüchtigung. Als besonders günstig zeigten sich bei den Versuchen Substrattemperaturen von etwa 350 °C.

Wie im Fall der GaSe Herstellung waren keine wesentlichen Unterschiede bei Schichten erkennbar die durch Verdampfen von Ga₂Se₃ oder CuGaSe₂ hergestellt wurden (bis auf eine Verschiebung des intensivitätsstärksten Ga₂Se₃-Diffraktionspeaks, worauf weiter unten noch eingegangen wird).

Auch zur Struktur von Ga₂Se₃ wurden mehrere Möglichkeiten diskutiert. Während in älteren Arbeiten die Struktur von Ga₂Se₃ als kubisch ($a = 5,429 \text{ \AA}$) und vom ZnS-Typ beschrieben wird bei welcher die Galliumplätze nur (statistisch verteilt) zu zwei Dritteln besetzt sind [Hahn49], berichten spätere Arbeiten von anderen Gittertypen. In [Kahn77] wird von einem tetragonalen Gittertyp mit gleicher Besetzungscharakteristik der Galliumplätze ausgegangen. Die zusätzlichen Diffraktionspeaks der tetragonalen Phase liegen dabei dicht bei denen der kubischen Phase. Andere Autoren berichten vom Auftreten weiterer Überstrukturen im Pulverdiffraktogramm von Ga₂Se₃-Kristallen die auf eine monokline [Lubb82] oder orthorhombische [Pala65] Struktur hindeuten. Nach [Kahn77] bildet sich bei leichtem Galliumüberschuß die kubische Phase wie bei [Hahn49] beschrieben. Bei geringem Selenüberschuß hingegen werden zusätzliche Linien im Spektrum gefunden welche durch die Abweichung von

der kubischen Phase entstehen. In [Chiz68] wird vom Auftauchen zusätzlicher Linien nach ausgiebiger Temperung gesprochen. Das Auftreten dieser zusätzlichen schwachen Signale und damit der komplizierteren Kristallstrukturen wird einer teilweisen, langreichweitigen Ordnung der Defekte zugeschrieben. Die Gitterkonstanten der Phasen mit komplizierterem Aufbau erstrecken sich dabei über mehrere Vielfache der einfachen kubischen bzw. tetragonalen Einheitszelle. In Abbildung 5.1 ist ein Pulverdiffraktogramm von einkristallinem Ga₂Se₃ abgebildet. Die senkrechten Linien geben Peakpositionen und Intensitäten entsprechend dem JCPDS-Eintrag der kubischen Struktur wieder.

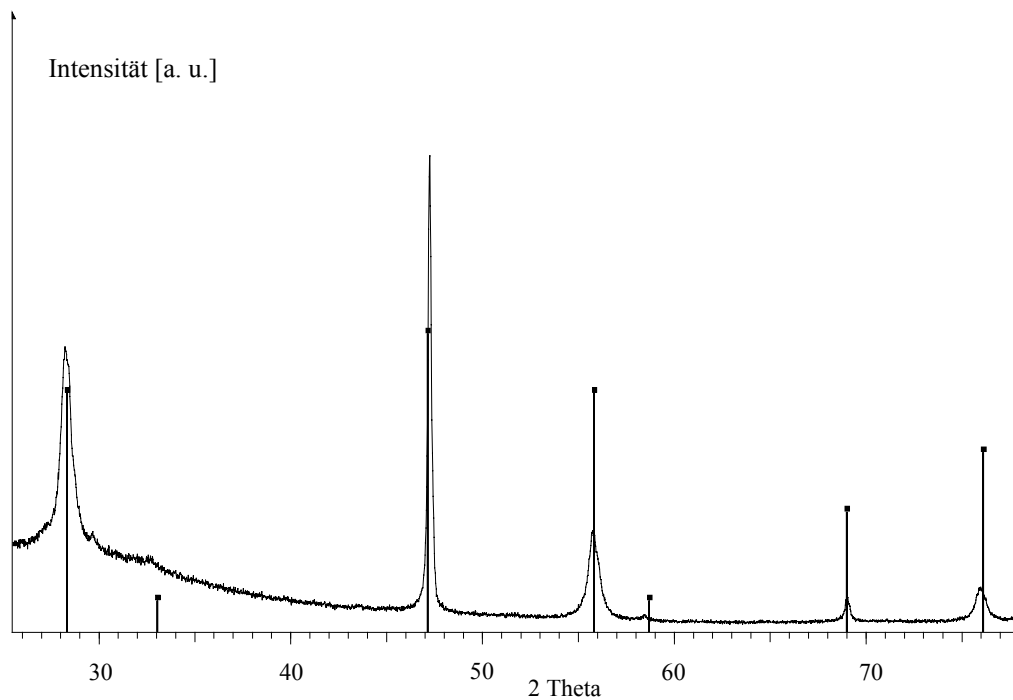


Abb. 5.1: XRD-Spektrum von Ga₂Se₃-Pulver. Die breiten Peaks sind charakteristisch für dieses Material mit Defektstruktur. Senkrecht eingezeichnete Linien entsprechen dem JCPDS-Eintrag 05-0724 in welchem die Struktur als kubisch identifiziert wird [Hahn49]. Andere Studien sprechen von einer tetragonalen [Kahn77], orthorhombischen [Pala65] bzw. monoklinen [Lubb82] Kristallstruktur durch teilweise Ordnung der Defekte, was sich im Auftreten von zusätzlichen schwachen Diffraktionssignalen äußert.

Die Verwendung von Ga₂Se₃ erscheint als Precursormaterial geeigneter als GaSe. Zum einen ist der Anteil an gebundenem Selen höher, was eine geringere (bis gar keine) Selenuzufuhr während der weiteren Prozessierung erforderlich macht. Zum anderen zeigte sich, daß die Eindiffusion des Kupfers in kristallines Ga₂Se₃, verglichen mit GaSe-Schichten, schneller ablief. Dies könnte mit der Ähnlichkeit der Ga₂Se₃-Kristallstruktur mit jener von CuGaSe₂ zusammenhängen. In Abbildung 5.2 sind die Kristallstrukturen beider Verbindungen abgebildet. Für die in 5.2 a) abgebildete Struktur von Ga₂Se₃ wird hier die einfache kubische Phase vom ZnS-Typ gezeigt die auch den komplizierteren Strukturen zugrunde liegt. Zur

Verdeutlichung der Ähnlichkeit wurde dabei in Abb. 5.2 a) eine Verdopplung in c-Richtung vorgenommen. Die Galliumplätze von Ga₂Se₃ werden in 5.2 a) als vollständig besetzt abgebildet. Tatsächlich bleibt jedoch ein Drittel der Plätze (statistisch verteilt) unbesetzt.

Ein Vergleich der Abbildungen 5.2 a) und 5.2 b) zeigt, daß sich die beiden gezeigten Strukturen sehr ähnlich sind. Die Anordnung der Selenatome ist in beiden Fällen identisch. In Hinsicht auf die Bildung der Chalkopyritphase durch Eindiffusion von Kupfer in Ga₂Se₃ ist anzunehmen, daß sich die nur teilweise Besetzung der Galliumplätze hierfür günstig auswirkt.

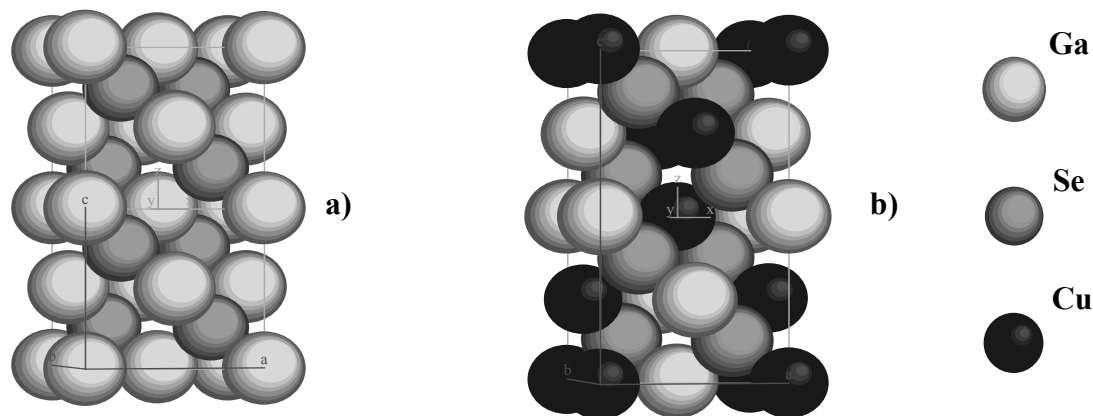


Abb. 5.2: Die Kristallstrukturen von Ga₂Se₃ (a) und CuGaSe₂ (b). Im Falle des Ga₂Se₃ ist die einfache kubische Phase vom ZnS-Typ gezeigt, die auch den komplizierteren Strukturen zugrunde liegt. Zur Verdeutlichung der Ähnlichkeit ist die Ga₂Se₃-Struktur in c-Richtung verdoppelt abgebildet. Die Galliumplätze, hier vollständig besetzt eingezeichnet, sind tatsächlich nur zu zwei Dritteln (statistisch verteilt) besetzt.

Im Gegensatz zu den praktisch amorphen GaSe-Filmen konnten kristalline Ga₂Se₃-Schichten hergestellt werden. Hierfür waren jedoch erhöhte Substrattemperaturen oberhalb von ca. 150 °C und vor allem das Angebot von zusätzlichem Selen während des Aufdampfens notwendig. Die einmal gebildete Ga₂Se₃-Struktur erwies sich bei den zur weiteren Prozessierung vorgesehenen Temperaturen als stabil. Nach Erhitzen auf 550 °C zeigten sich weder in Morphologie, Zusammensetzung oder Diffraktogramm wesentliche Änderungen zum Ausgangszustand. Dies ist ein Zeichen dafür, daß bei der Verwendung eines Glas/Mo/Ga₂Se₃ Precursors die Ausbildung flüssiger Galliumselenidphasen umgangen werden kann. In Abbildung 5.3 ist das Diffraktogramm einer Ga₂Se₃-Schicht vor und nach einem sechsminütigen RTP-Hochtemperaturschritt in Argon bei 550 °C gezeigt.

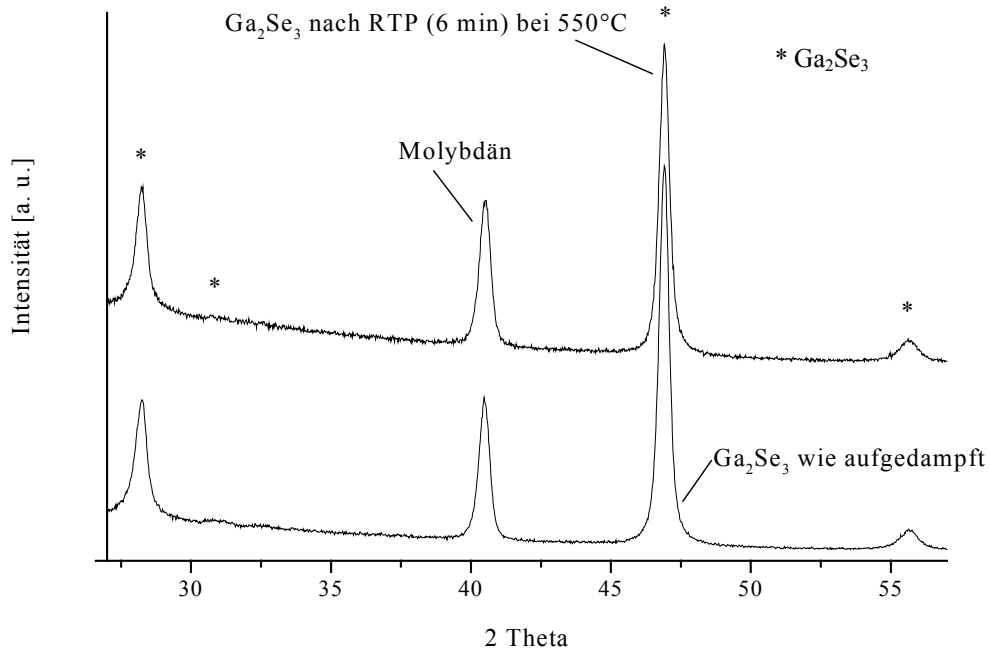


Abb. 5.3: Ga₂Se₃-Film wie aufgedampft (während des Aufdampfens wurde Selen aus einer zusätzlichen Quelle angeboten) und nach einem sechsminütigen Hochtemperaturschritt in Argon bei 550 °C im RTP-Ofen. Nach der Temperung ist keine signifikante Änderung des Diffraktogramms erkennbar.

5.3 CuGaSe₂ Absorberschichten aus Precursoren mit Ga₂Se₃/Cu_{2-x}Se Aufbau

Nach dem vollständigen Verdampfen von CuGaSe₂ sind auf dem Substrat die Phasen Ga₂Se₃ und Cu_{2-x}Se mittels Diffraktometrie meßbar. In Abbildung 5.4 sind die XRD-Spektren einer durch langsames thermisches Verdampfen von CuGaSe₂-Pulver erhaltenen Schicht auf Glas gezeigt. Während des Aufdampfens wurde Selen aus einer zusätzlichen Quelle angeboten, die Substrattemperatur betrug 300 °C. Der Aufdampfvorgang wurde dabei zweimal unterbrochen um die entsprechenden Spektren (a,b) der Zwischenschritte aufzunehmen. Nach der ersten Unterbrechung (a) ist ausschließlich Ga₂Se₃ erkennbar, entsprechend den im letzten Abschnitt beschriebenen Beobachtungen. Bei zunehmender Verdampfertemperatur tritt zusätzlich Kupferselenid auf. Nach dem zweiten Zwischenschritt (b) zunächst in Form von Cu₇Se₄, nach vollständiger Verdampfung (c) in Form von Cu_{2-x}Se.

Die 2-Theta Position des intensivsten Ga₂Se₃-Peaks zeigt eine Abhängigkeit vom jeweiligen Kupfergehalt. In Abbildung 5.4 gibt die gestrichelte, senkrecht eingezeichnete Linie die Lage des entsprechenden Maximums für Ga₂Se₃ wieder. Das Peakmaximum verschiebt sich mit zunehmendem Kupfergehalt zu kleineren 2-Theta Werten und nähert sich der Position des (112)-Peaks von CuGaSe₂ an (siehe auch Abb. 5.6).

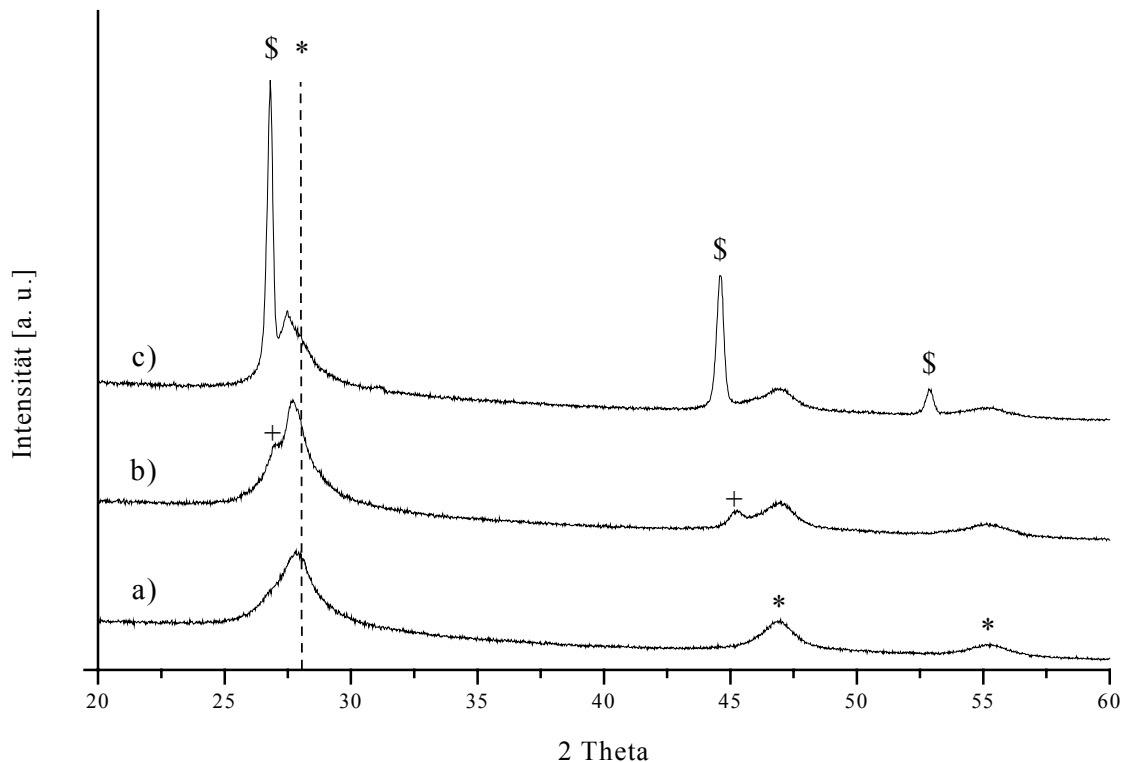


Abb. 5.4: XRD-Spektren einer durch langsames thermisches Verdampfen von CuGaSe₂-Pulver erhaltenen Schicht auf Glas. Während des Aufdampfens wurde Selen aus einer zusätzlichen Quelle angeboten, die Substrattemperatur betrug 300 °C. Der Aufdampfvorgang wurde zweimal unterbrochen um die entsprechenden Spektren (a,b) aufzunehmen. Die gezeigten Phasen entsprechen:

+ Cu₇Se₄ (JCPDS 26-0557); * Ga₂Se₃ (JCPDS 33-0568); \$ Cu_{2-x}Se (JCPDS 06-0680)

Integrale Zusammensetzung nach XRF in Atomprozent:

- a) Cu: 5,18 ; Ga: 36,48 ; Se: 58,40 Massenbelegung 1,64 mg / cm²
 b) Cu: 11,66 ; Ga: 31,34 ; Se: 56,99 Massenbelegung 1,84 mg / cm²
 c) Cu: 24,17 ; Ga: 24,37 ; Se: 51,45 Massenbelegung 2,15 mg / cm²

In Abbildung 5.5 ist die Elementverteilung über die Schichttiefe einer vergleichbaren, bei 300 °C Substrattemperatur aufgedampften Probe auf Glas/Mo Substrat gezeigt. Es ist zu erkennen, daß das Kupfer schon in tiefere Bereiche eindiffundiert ist, wenn auch immer noch deutliche Konzentrationsunterschiede zwischen oberem und unteren Schichtbereich bestehen. Ebenso ist eine Korrelation des Gallium- und Selengehalts, entsprechend der im Vergleich zum Chalkopyrit selenreichen Ga₂Se₃-Phase erkennbar. Trotz der Eindiffusion von Kupfer in den galliumreichen Bereich tritt bei 300 °C noch kein meßbares Diffraktionsspektrum von CuGaSe₂ auf, wie aus Abbildung 5.4 ersichtlich ist. Zwar zeigt sich eine Verschiebung des intensitätsstärksten Ga₂Se₃-Signals in Richtung des CuGaSe₂ (112)-Peaks, im übrigen bleibt das Diffraktogramm von Ga₂Se₃ erhalten. Die Eindiffusion des Kupfers geht somit der CuGaSe₂-Bildung voraus.

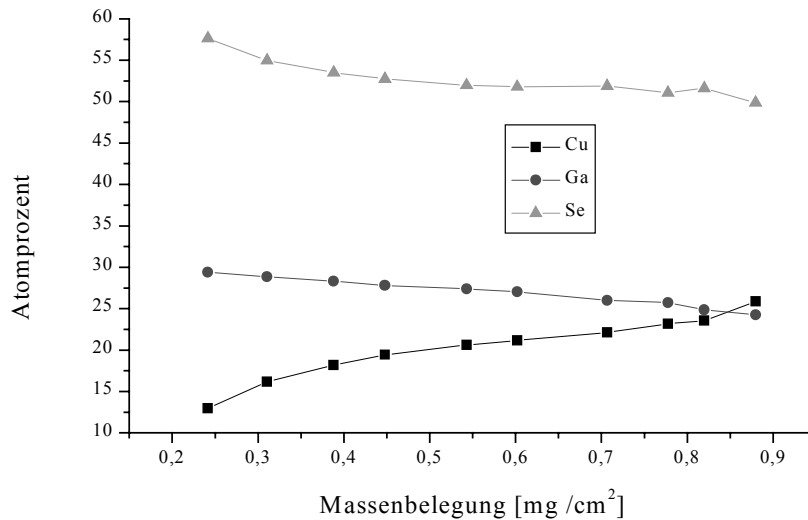


Abb. 5.5: Elementverteilung über die Schichttiefe einer durch langsames, thermisches Verdampfen von CuGaSe₂ Pulver erhaltenen Schicht. Kupfer ist zwar schon in tiefere Schichtbereiche eindiffundiert, dennoch existieren noch deutliche Konzentrationsunterschiede. Die Substrattemperatur betrug 300 °C.

Nach Durchlaufen eines Hochtemperaturschrittes bildet sich aus dem Ga₂Se₃/Cu_{2-x}Se Precursor CuGaSe₂. In Abbildung 5.6 ist das Fortschreiten der Umwandlung einer Glas/Ga₂Se₃/Cu_{2-x}Se Struktur in Abhängigkeit von der Prozeßtemperatur gezeigt. Der sechsminütige Hochtemperaturschritt erfolgte jeweils im RTP Ofen in Ar/Se-Umgebung bei angenähert Atmosphärendruck. Der Precursor wurde in diesem Fall bei einer Substrattemperatur von 200 °C aufgedampft, der erste RTP-Prozeß erfolgte bei 250 °C. Nach Temperung bei 300 °C sind nur geringe Unterschiede im Vergleich zum bei 250 °C aufgenommenen Spektrum erkennbar. Lediglich ein zusätzliches, zur Cu_{2-x}Se-Phase gehörendes Signal, erscheint im Spektrum. Zudem kann ein Abnehmen der Halbwertsbreite des Ga₂Se₃-Peaks zusammen mit einer Verschiebung des Peakmaximums festgestellt werden, was entsprechend der Diskussion zu Abb. 5.4 zu deuten ist. Demnach zeigt sich hierin ein Einfluß des Kupfers auf die Ga₂Se₃ Struktur, wenn auch die Bildung von CuGaSe₂ noch nicht direkt beobachtet werden kann. Die 2-Theta Position des CuGaSe₂ (112)-Peaks wird dabei erreicht, bevor eine nennenswerte Bildung der übrigen CuGaSe₂-Diffractionssignale einsetzt (ab ca. 350 °C).

Eine Zunahme der Intensität des CuGaSe₂ (112)-Peaks ist bei einer Temperatur von 350 °C ebenso wie eine Aufwölbung im 2-Theta Bereich zwischen 44 und 47 Grad ersichtlich, was durch die beginnende Ausbildung der CuGaSe₂ (220)- und (204)-Signale verursacht wird. Bei 400 °C nimmt die Intensität der Chalkopyritpeaks stark zu während die der Cu_{2-x}Se-Phase an Intensität verlieren. Dieser Trend setzt sich bei weiterer Temperaturerhöhung fort. Ab 500 °C

sind keine Cu_{2-x}Se-Peaks mehr erkennbar, eine schwache Aufwölbung im 2-Theta Bereich um die 47 Grad ist aufgrund eines Ga₂Se₃-Peaks ist jedoch immer noch vorhanden. Bei 550 °C sind nur noch die Diffraktionspeaks von einphasigem CuGaSe₂ meßbar. Beim gezeigten Beispiel liegt eine bevorzugte Orientierung in <220>-Richtung vor.

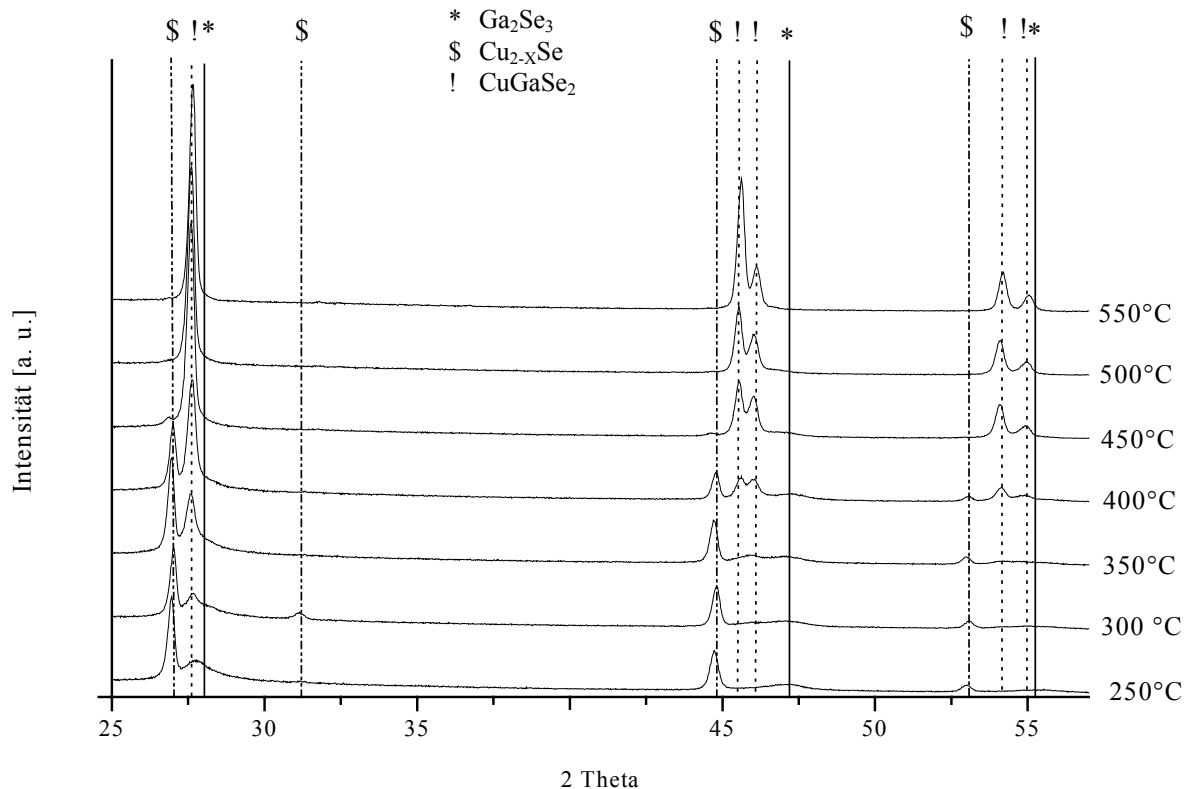


Abb. 5.6: Umwandlung einer Glas / Ga₂Se₃ / Cu_{2-x}Se Struktur nach jeweils sechs Minuten Temperung im RTP-Ofen in Ar/ Se-Umgebung bei angenähert Atmosphärendruck mit im Diagramm angegebener Temperatur. Die in der Abbildung eingezeichneten Phasen sind : * Ga₂Se₃ , \$ Cu_{2-x}Se, ! CuGaSe₂.

Ga₂Se₃-Peaks sind noch bis in hohe Temperaturbereiche um die 500 °C vorhanden, entsprechend der bereits beschriebenen Stabilität dieser Phase bei Erhitzung. Das Auftreten deutlicher Diffraktionspeaks von CuGaSe₂ korreliert mit einer Intensitätsabnahme der Cu_{2-x}Se-Peaks. Die Umwandlung der Precursorstruktur wird also durch das Verschwinden der Cu_{2-x}Se-Phase bedingt, die sich bei Temperaturen ab 400 °C merklich zurückbildet. Aufgrund des Phasendiagrammes [Chak81] scheint es wahrscheinlich, daß sich das Cu_{2-x}Se unter Ausscheidung einer selenreichen Flüssigkeit zersetzt. Dort wird für eine Temperatur von 377 °C eine entsprechende Umwandlung angegeben, was gut mit der merklichen Rückbildung des Cu_{2-x}Se bei 400 °C (Abb. 5.6) korreliert. Die genauen Vorgänge sind anhand des Phasendiagramms dennoch schwierig zu beschreiben. Bei einer Selenverarmung des Cu_{2-x}Se sind kupferreiche Phasen mit hohen Schmelzpunkten zu erwarten. Es kann jedoch festgehalten werden, daß Kupfer bereits bei Temperaturen um die 300 °C in die Ga₂Se₃-Struktur eindif-

fundiert ist, wobei ein gewisser Einfluß auf das Diffraktogramm festgestellt werden kann, eine Bildung der CuGaSe₂-Phase aber erst oberhalb von 350 °C einsetzt.

Eine Eindiffusion des Kupfers wird durch die hohe Diffusionskonstante von Kupfer begünstigt. Die Diffusionskonstante von Kupfer im verwandten CuInSe₂ wurde durch Experimente mit radioaktiven ⁶⁴Cu Isotopen im Temperaturbereich um die 400 °C zu 10⁻⁸ bis 10⁻⁹ cm²/s bestimmt [Gart97]. In [Maru96] werden die Diffusionskonstanten von Indium und Gallium in CuGaSe₂/CuInSe₂-Schichten im Bereich von 10⁻¹³ cm²/s bei 400 °C bis 10⁻¹¹ cm²/s bei 650 °C angegeben und liegen dadurch bei deutlich geringeren Werten als beim Kupfer [Maru96]. Für Selen wurde zusätzlich zur Temperaturabhängigkeit eine starke Abhängigkeit vom Partialdruck dieses Elements festgestellt. Bei 700 °C wird in [Bard84] die Diffusionskonstante von Selen in CuInSe₂-Einkristallen zu 10⁻¹³ cm²/s bis 10⁻¹² cm²/s bestimmt. Eine genaue Angabe wird durch die Abhängigkeit vom Selen-Partialdruck und den jeweils verschieden ausgeprägten Se_x-Anteilen erschwert, welche bei Temperung in Selenatmosphäre auftreten.

Der niedrige Wert der Diffusionskonstanten für Selen ist insbesondere für Mehrstufenprozesse mit Selenisierungsphase von Bedeutung da eine homogene Selenisierung durch die geringe Mobilität des Selens erschwert wird. Dies ist ein weiteres Argument für die Verwendung der Ga₂Se₃/Cu_{2-x}Se-Struktur als Precursor, da in dieser bereits die erforderliche Selenmenge zum Erreichen der stöchiometrischen Zusammensetzung vorhanden ist und nicht erst durch Eindiffusion zugeführt werden muß.

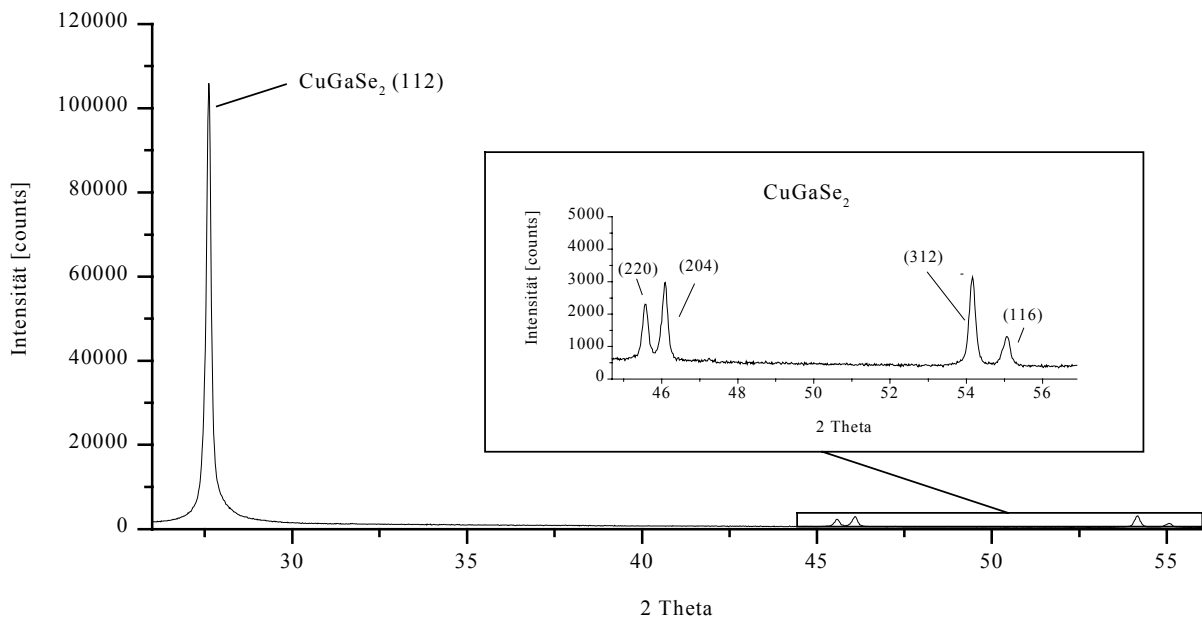


Abb. 5.7: Das Selenangebot während des Hochtemperaturschrittes hat Einfluß auf die bevorzugte Orientierung. Wird der Partialdruck des Selens erhöht ergibt sich eine verstärkte Vorzugsorientierung in <112>-Richtung. Beim dargestellten Beispiel wurde vor dem Hochtemperaturschritt zusätzliches Selen in die Graphitbox des RTP-Ofens gegeben.

Es konnte ein gewisser Zusammenhang zwischen Selenpartialdruck während der Temperung und bevorzugter Orientierung gefunden werden. Wird der Hochtemperaturschritt mit wenig oder gänzlich ohne zusätzliches Selen im RTP-Ofen durchgeführt, bildet sich die in Abb. 5.6 gezeigte bevorzugte Orientierung in $\langle 220 \rangle$ -Richtung aus. Werden hingegen größere Mengen an zusätzlichem Selen in die Graphitbox eingebracht, zeigt sich eine Tendenz zur bevorzugten $\langle 112 \rangle$ -Orientierung. In Abbildung 5.7 ist das Diffraktogramm einer entsprechenden Schicht gezeigt. Trotz hoher Intensität des (112)-Peaks von CuGaSe₂ fällt die relativ große Breite des Signals auf. Bei genauerem betrachten zeigt sich, daß diese durch eine Dehnung an der unteren rechten Flanke des Peaks verursacht wird was auf noch vorhandene Reste der Ga₂Se₃-Phase mit intensitätsstärkstem Diffraktionssignal in diesem 2-Theta Bereich hindeutet.

Generell wiesen die Diffraktogramme von thermisch verdampften und durch einen Hochtemperaturschritt bei 550 °C nachbehandelten CuGaSe₂-Schichten relativ große Halbwertsbreiten auf (siehe Abb. 5.6 und 5.7). Eine Verlängerung der Temperzeit brachte dabei keine wesentliche Verbesserung, erhöhen der Prozeßtemperatur auf über 550 °C führte zum Ablösen der Schichten vom Substrat. Um den Einfluß höherer Prozeßtemperaturen zu untersuchen, als dies mit dem Natriumkalkglas/Molybdän Substrat möglich ist, wurden auch für diesen Prozeß, (entsprechend der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Vorgehensweise), Proben auf Quarzglas hergestellt. Hierbei trat jedoch bei höheren Temperaturen ebenfalls ein Ablösen der Schichten auf, was eine weitere Untersuchung nicht ermöglichte. Somit bleibt bislang nur zu vermuten, daß wie im Falle des SEL-RTP Prozesses die Prozeßtemperatur den limitierenden Faktor zum Erreichen höherer CuGaSe₂ Kristallinität darstellt. Für thermisch verdampfte CuGaSe₂-Absorberschichten wurde ein Wirkungsgrad von 3 % nicht überschritten. Dieser war somit geringer als im Falle von flashverdampften Absorbern oder solchen aus der SEL-RTP Prozessierung. Ein Hinweis auf den Einfluß der Prozeßtemperatur auf die strukturellen Eigenschaften ergab sich beim Vergleich mit CuInSe₂- und CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-Absorberschichten, die ebenfalls durch thermisches Verdampfen der Verbindung hergestellt wurden.

Aufgrund der Einfachheit des Prozesses lag es nahe statt CuGaSe₂- auch CuInSe₂-Pulver thermisch zu verdampfen, wobei beide Materialsorten teilweise gemischt wurden. Wurde CuInSe₂ bei ca. 350 °C Substrattemperatur aufgedampft entstanden im Gegensatz zu CuGaSe₂ bereits einphasige Schichten ohne jede weitere Temperung. In Abbildung 5.8 wird das Diffraktogramm einer CuInSe₂ Schicht gezeigt, die durch thermisches Verdampfen von CuInSe₂ bei 350 °C Substrattemperatur hergestellt wurde. Die senkrechten Linien geben die Peakpositionen und Intensitäten gemäß dem JCPDS-Eintrag 40-1487 für CuInSe₂ an. Im Diffraktogramm finden sich trotz der relativ geringen Substrattemperatur keine Hinweise auf binäre Selenide oder andere Fremdphasen. Bei der Herstellung von CuGaSe₂-Filmen durch thermisches Verdampfen sind im entsprechenden Temperaturbereich binäre Selenide die dominierenden Phasen (siehe Abb. 5.4 und 5.6) und eine nennenswerte Bildung der CuGaSe₂-

Phase kann noch nicht beobachtet werden. Dies zeigt, daß für diesen Prozeß die Temperaturen die zur Bildung von CuGaSe₂ nötig sind, wesentlich höher liegen als im Falle von CuInSe₂.

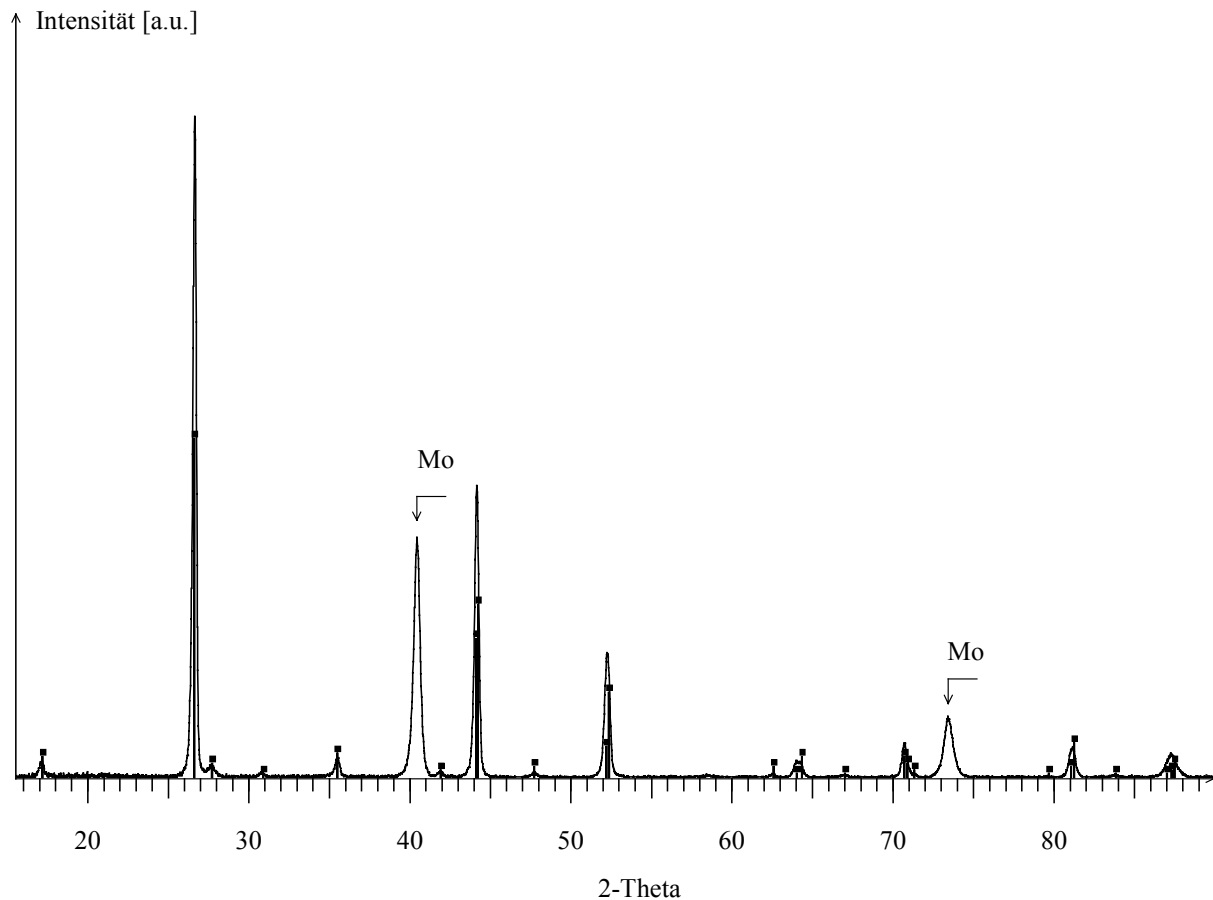


Abb. 5.8: Diffraktogramm einer CuInSe₂-Absorberschicht auf Glas/Mo-Substrat, hergestellt durch thermisches Verdampfen der Verbindung bei 350 °C Substrattemperatur. Die senkrechten Linien geben die Peakpositionen und Intensitäten gemäß dem JCPDS-Eintrag 40-1487 für CuInSe₂ an.

Mit bei 350 °C Substrattemperatur hergestellten CuInSe₂-Absorbern konnten ohne weitere thermische Behandlung Solarzellen mit Wirkungsgraden von knapp sechs Prozent hergestellt werden. Dies ist ein Hinweis darauf, daß bei diesem Prozeß die CuInSe₂-Bildung bei 350 °C Substrattemperatur bereits im wesentlichen abgeschlossen ist. Die niedrige CuInSe₂-Bildungstemperatur ist insbesondere daher erstaunlich, da bei Versuchen mit Precursoren aus binären Seleniden [Zwei00], die Bildung von einphasigem CuInSe₂ erst bei deutlich höheren Temperaturen beobachtet wurde. Es scheint daher, daß die niedrige Bildungstemperatur durch die Verwendung des ternären Chalkopyrits als Ausgangsmaterial bedingt wird.

Eine weitere thermische Behandlung derartiger CuInSe₂-Absorber führte nur zu einer geringen Verbesserung der Kristallinität der Absorberschichten bzw. der resultierenden Solarzeleigenschaften. Abbildung 5.9 ist die IV-Kennlinie einer entsprechenden Solarzelle abgebildet. Beim gezeigten Beispiel wurde eine thermische Nachbehandlung bei 550°C im

RTP-Ofen durchgeführt (gemäß dem in Kapitel 3 beschriebenen RTP-Standardprozeß). Die gezeigte Kennlinie gibt zwar den höchsten gemessenen Wirkungsgrad für CuInSe₂ wieder, dieser liegt jedoch nur ca. 0,4 Prozent oberhalb des höchsten Wertes für Absorber ohne thermische Nachbehandlung. Länger andauernde Hochtemperaturschritte brachten keine Erhöhung der erreichten Wirkungsgrade mit sich.

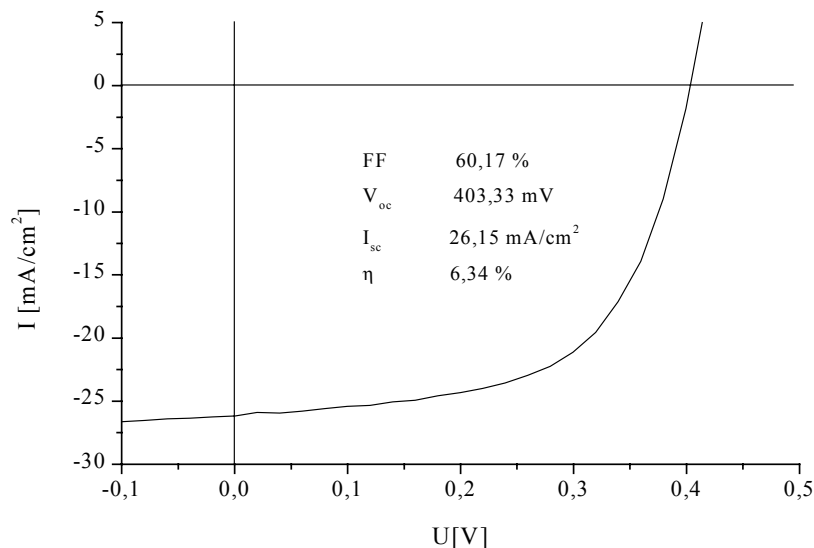


Abb. 5.9: IV-Kennlinie einer CuInSe₂-Solarzelle mit durch thermischem Verdampfen der Verbindung hergestelltem Absorber. Die Absorberschicht wurde einer thermischen Nachbehandlung unterzogen (550°C, RTP-Standardprozeß nach Kapitel 3). Bezüglich der Wirkungsgrade von Solarzellen mit thermisch verdampften CuInSe₂ Absorbern zeigten sich nur geringe Unterschiede mit und ohne thermische Nachbehandlung.

Im Gegensatz zu den Erfahrungen mit CuInSe₂ war eine Herstellung von Solarzellen mit Galliumanteil nur durch die Anwendung eines zusätzlichen Hochtemperaturschrittes möglich. Wurden Pulver von CuInSe₂ und CuGaSe₂ gemischt und thermisch verdampft zeigte sich (bei 350 °C Substrattemperatur) ab einer Galliumkonzentration von etwa drei Atomprozent in den Diffraktogrammen eine Aufspaltung in CuGaSe₂ und CuInSe₂. Lag die Konzentration darunter konnte eine geringe Verschiebung der CuInSe₂-Peaks in Richtung größerer 2-Theta Werte beobachtet werden, wie sie für CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ mit entsprechendem Galliumanteil zu erwarten waren. Für geringe Galliumkonzentrationen (bis ca. 4 at%) konnten reproduzierbar Absorberschichten mit Wirkungsgraden oberhalb von sieben Prozent erreicht werden, wobei in diesen Fällen eine thermische Nachbehandlung des Absorbers notwendig war. Der höchste erreichte Wirkungsgrad mit thermisch verdampften CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-Absorbern war 10,2 %. Nach dem Aufdampfen des Absorbers mit 4,5 at% Galliumanteil wurde ein Hochtemperaturschritt bei 550 °C durchgeführt (RTP-Standardprozeß wie in Kapitel 3 beschrieben). Die IV-Kennlinie der entsprechenden Solarzelle wird in Abbildung 5.10 gezeigt.

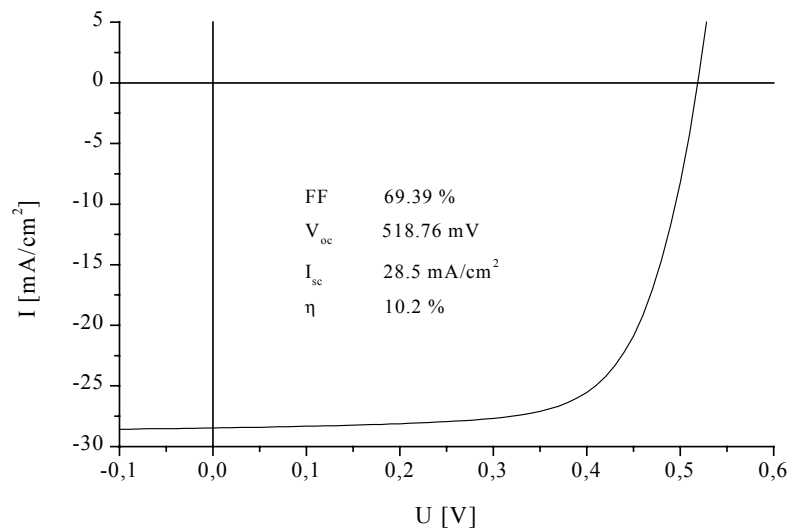


Abb. 5.10: IV-Kennlinie der besten CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-Solarzelle mit einem Galliumanteil von etwa vier Atomprozent. Die Absorberschicht wurde durch thermisches Verdampfen von CuInSe₂- und CuGaSe₂-Pulver bei einer Substrattemperatur von 350 °C und einem nachfolgendem RTP-Schritt bei 550 °C (6 Min. in Ar/Se-Umgebung) hergestellt.

5.4 Zusammenfassende Betrachtung über die Herstellung von Chalkopyrit-Absorbern durch langsames thermisches Verdampfen der Verbindung

Langsames thermisches Verdampfen von CuGaSe₂ ist ein konzeptionell sehr einfacher Prozeß. Bei langsamer Erwärmung werden Bedingungen vermieden die bei der Flashverdampfung zu schlecht reproduzierbaren Schichtmorphologien führen. Das Cu/Ga-Verhältnis der Schichten erweist sich bei vollständiger Verdampfung als identisch zu jenem des Ausgangsmaterials, jedoch kann eine Verarmung an Selen festgestellt werden. Dies kann durch zusätzliche Selenzufuhr während des Aufdampfens kompensiert werden.

Die Precursoren weisen nach dem Aufdampfen unter Selenzufuhr einen geschichteten Aufbau mit Substrat/Ga₂Se₃/Cu_{2-x}Se-Struktur auf. Es wird zwar eine Eindiffusion des Kupfers in tiefere Schichtbereiche beobachtet, eine Bildung von CuGaSe₂ bleibt jedoch im Temperaturbereich unterhalb von 350 °C aus. Erst oberhalb dieser Temperatur wird eine nennenswerte Bildung dieser Phase beobachtet, was mit der Rückbildung von Cu_{2-x}Se korreliert. Abhängig vom Selenpartialdruck während des Hochtemperaturschrittes zeigt sich eine bevorzugte <112>- oder <220>-Orientierung. Nach einer Temperung bei 550 °C wird typischerweise einphasiges CuGaSe₂ jedoch mit Diffraktionssignalen von verhältnismäßig großen Halbwertsbreiten beobachtet. Eine Untersuchung des Einflusses höherer Prozeßtemperaturen durch Verwendung von Quarzglas als Substratmaterial (wie im Falle der Elementschichtstapel) konnte nicht durchgeführt werden, da sich die Schichten vom Substrat

ablösen. Eine Verlängerung der Temperzeit erbrachte keine erhöhte Kristallinität der CuGaSe₂-Schichten. Der starke Einfluß der Prozeßtemperatur zeigte sich insbesondere im Vergleich mit CuInSe₂-Absorbern die ebenfalls durch thermisches Verdampfen hergestellt wurden.

Neben CuGaSe₂- wurde auch CuInSe₂-Pulver thermisch verdampft, wobei beide Materialsorten teilweise gemischt wurden. Wurde CuInSe₂ bei 350 °C Substrattemperatur aufgedampft entstanden im Gegensatz zur Verwendung von CuGaSe₂ bereits einphasige Schichten, die ohne weitere thermische Behandlung bereits als Absorbermaterial benutzt werden konnten. Die Anwendung von Temperschritten auf bei 350 °C Substrattemperatur aufgedampfte CuInSe₂-Absorberschichten zeigte nur geringen Einfluß auf die Kristallinität der Absorberschichten wie auch auf die Wirkungsgrade der resultierenden Solarzellen. Dies zeigt, daß die CuInSe₂ Bildung bei diesem Prozeß bereits bei 350 °C im wesentlichen abgeschlossen ist. Dabei liegt die Bildungstemperatur niedriger als im Falle anderer Studien, bei welchen Precursoren aus binären Seleniden benutzt wurden. Daher scheint die niedrige CuInSe₂-Bildungstemperatur mit der Verwendung von Chalkopyritpulver als Ausgangsmaterial verknüpft.

Die Temperaturen die zur Bildung von CuGaSe₂ nötig sind, liegen wesentlich höher als im Falle von CuInSe₂. Bei 350 °C Substrattemperatur sind noch keine CuGaSe₂-Diffraktions-signale, sondern ausschließlich binäre Selenide erkennbar. Durch anschließende Temperung konnte, bei Temperaturen welche das Substratmaterial gerade noch zuläßt (550 °C), laut Diffraktogramm einphasiges CuGaSe₂ hergestellt werden. Es ist jedoch davon auszugehen, daß die CuGaSe₂-Bildung auch dann noch nicht abgeschlossen ist.

Obwohl nur wenige Solarzellen auf der Basis von CuIn_{1-x}Ga_xSe₂- und CuInSe₂-Absorbern hergestellt wurden, ergaben sich dabei wesentlich höhere Wirkungsgrade als bei Verwendung von CuGaSe₂. Für thermisch verdampfte CuGaSe₂-Absorberschichten wurde ein Wirkungsgrad von 3 % nicht überschritten. Dieser war somit geringer als im Falle von flashverdampften Absorbern oder solchen aus der SEL-RTP Prozessierung. Hingegen konnten durch thermisches Verdampfen CuIn_{1-x}Ga_xSe₂- Absorber hergestellt werden mit welchen ein Wirkungsgrad von 10,2 % erreicht wurde.

Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der systematischen Untersuchung der Prozesse, die während der Herstellung von CuGaSe_2 Absorberschichten aus Elementschichtstapeln ablaufen. Darüber hinaus wurden aber auch weitere Möglichkeiten der Schichtdeposition angewandt und auf ihre Eignung zur Absorberherstellung hin überprüft. Zudem wurde ausführlich auf die Anwendung der Röntgenfluoreszenz auf Chalkopyrit-Absorberschichten eingegangen.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde als geeignetes und verlässliches Werkzeug zur Untersuchung von Chalkopyritsolarzellen vorgestellt. Neben der Zusammensetzung des Absorbers in Atomprozent, kann auch die Schichtdicke und die Gesamtmenge jedes Elements pro Flächeneinheit genau bestimmt werden. Durch das Hinzuziehen von Spektrallinien geringer Energie erhält man Informationen über die Zusammensetzung im oberen Absorberbereich. Andere Schichten der Solarzelle, wie Rückkontakt und Fensterschicht, können simultan zum Absorber analysiert werden, wobei sogar die Schichtdicke der sehr dünnen CdS-Zwischenschicht bestimmt werden kann. Im Vergleich zur wesentlich häufiger angewendeten EPMA, führt insbesondere die größere Anregungstiefe im Falle der XRF zu deutlich genaueren und reproduzierbareren Ergebnissen. Die gezeigten Eigenschaften der XRF-Analyse können sowohl wichtige Ergebnisse für die weitere Optimierung von Solarzellen auf Chalkopyritbasis liefern, wie auch bei einer zukünftigen industriellen Fertigung dienlich sein.

Die Ergebnisse des Kapitels über die Herstellung von CuGaSe_2 -Dünnschichten aus Elementschichtstapeln erlauben eine weitgehende Beschreibung der Vorgänge während der Prozessierung, sowie der Eigenschaften der resultierenden Absorber.

Mittels des SEL-RTP Prozesses ist es gemäß der Diffraktionsspektren möglich, einphasige CuGaSe_2 -Schichten mit sehr gut reproduzierbarer Zusammensetzung herzustellen. Auch bei moderat galliumreicher Zusammensetzung, wie sie für Absorberschichten günstig ist, bleibt die Ausbildung mittels Diffraktometrie meßbarer Fremdphasen aus. Der kurze RTP-Prozeß bringt im Vergleich zu länger andauernden Prozessen CuGaSe_2 besserer Kristallinität hervor. Zudem konnte gezeigt werden, daß beim SEL-RTP Prozeß kein Materialverlust von Gallium durch flüchtige Galliumselenidphasen stattfindet. Ein Galliumverlust setzt erst bei Temperaturen oberhalb von 650 °C ein und tritt nur bei Vakuumprozessen auf. Bezüglich des Selengehalts ist zwar eine Tendenz zur Bildung selenarmer Schichten zu beobachten, dieser kann jedoch durch Einbringen einer zusätzlichen Selenquelle in die Prozeßkammer begegnet werden. Dennoch weisen die aus Elementschichtstapeln hergestellten Filme einige, für die Verwendung als Absorbermaterial, nachteilige Eigenschaften auf.

Es zeigt sich eine deutliche Entmischung der Metalle bei Erhöhung der Prozeßtemperatur (ab ca. 300 °C), was zu einem geschichteten Aufbau der Precursorstruktur führt, bevor es zu einer

nennenswerten Bildung binärer Selenide bzw. der ternären Chalkopyritstruktur kommt. Im Gegenteil bilden sich bei niedrigen Temperaturen vorhandene Phasen bei Erwärmung sogar rasch zurück. Dies resultiert in einem geringen Einfluß des Precursoraufbaus und im Ausbleiben geeigneter Temperaturbereiche, in denen die Bildung sich evtl. günstig auswirkender binärer Selenide stattfindet. Die bessere Kristallinität im Falle der RTP-Prozessierung, im Vergleich zu längerandauernden Prozessen, ist wahrscheinlich auf das schnellere Durchlaufen des Temperaturintervalls zurückzuführen, in welchem die Entmischung stattfindet.

Der geschichtete Aufbau bleibt für galliumreiche Absorber auch nach dem RTP-Hochtemperaturschritt erhalten. Nur stöchiometrische CuGaSe_2 -Filme haben eine homogene Elementverteilung über die Schichttiefe. Zwar zeigen die Spektren von Photolumineszenzmessungen eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung, dennoch weisen Filme mit variiertem Cu/Ga-Verhältnis nur geringe Unterschiede im Kupfergehalt im oberen Schichtbereich auf. Parallel dazu zeigen die Tiefenprofile galliumreicher Filme einen starken Anstieg der Galliumkonzentration in Richtung des Substrats. Die Untersuchungen belegen, daß der Grad des Galliumeinbaus abhängig von der Prozeß-Temperatur ist. Erst bei Temperaturen um die $700\text{ }^\circ\text{C}$ wird bei galliumreichen Filmen eine homogene Verteilung der Elemente über die Schichttiefe erreicht, wobei simultan zur Homogenisierung der Elementverteilung bei Erhöhung der Prozeßtemperatur eine stetige Zunahme der Kristallinität beobachtet wird. Eine Temperatur von $700\text{ }^\circ\text{C}$ ist jedoch zu hoch, als daß die Kombination von Natriumkalkglas und Molybdän als Substrat noch eingesetzt werden kann. Bei den Temperaturen welche die erwähnte Substratmaterial/Rückkontakt Struktur erlaubt, ist die Bildung von CuGaSe_2 aus Elementschichtstapeln noch nicht abgeschlossen. Dies kann nicht durch eine verlängerte Prozeßdauer oder veränderte Prozeßbedingungen ausgeglichen werden. Es ist evident, daß sich ein geschichteter Aufbau, mit relativ hohem Kupferanteil (und evtl. geringen Mengen an Kupferseleniden) im oberen Schichtbereich und hohem Galliumanteil im Bereich des Rückkontaktes, negativ auf die Solarzeleigenschaften auswirken wird. Photolumineszenzmessungen selbst integral galliumreicher Schichten aus dem SEL-RTP Prozeß zeigen tiefe Störstellen, die einem auf Kupferüberschuß basierenden Defekt zuzuordnen sind.

Als weitere ungünstige Eigenschaft ist die Probenmorphologie zu nennen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß kein kolumnares Wachstum stattfindet, wie z.B. bei der Coverdampfung, sondern statt dessen eine Anhäufung sehr vieler und sehr kleiner Kristallite vorliegt. Es ist zudem wahrscheinlich, daß die nicht abgeschlossene Chalkopyritbildung das Vorkommen von Kupferselenid an den Korngrenzen begünstigt. Zwar ist mittels Pulverdiffraktometrie kein Kupferselenid meßbar, jedoch können schon geringste Mengen zu Kurzschlüssen bei fertiggestellten Solarzellen führen. EBIC-Messungen von Solarzellen zeigten einen Zusammenhang zwischen den Signalintensitäten und den Korngrenzen der

CuGaSe₂ Absorberschicht.

Der Wirkungsgrad von Solarzellen auf der Basis von durch den SEL-RTP Prozeß hergestellten CuGaSe₂ Absorbern blieb auf 3,8 % beschränkt. Die beste Zelle hatte dabei eine offene Klemmenspannung von 604 mV, einen Kurzschlußstrom von 9,43 mA/cm² und einen Füllfaktor von knapp 57 %. Die erreichten Wirkungsgrade liegen somit deutlich unterhalb jener welche mit coverdampften CuGaSe₂-Absorberschichten erzielt wurden (9,3 %). Daß in dieser Arbeit mit der gleichen Puffer-Fensterschicht hergestellte CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-Solarzellen wesentlich höhere Wirkungsgrade (10,25 %) erreichten, zeigt, daß die Ursache der geringen Wirkungsgrade tatsächlich im wesentlichen im Absorbermaterial zu suchen sind. Die Vielzahl der aufgeführten negativen Absorbereigenschaften macht eine Eingrenzung der Einzeleffekte schwierig. Aufgrund der Untersuchungen scheint es jedoch wahrscheinlich, daß erst eine Anhebung der Plateautemperatur beim SEL-RTP Prozeß auf rund 700 °C zu einer wesentlichen Verbesserung der Wirkungsgrade führen wird. Bislang war es jedoch nicht möglich Kombinationen aus Substrat- und Rückkontaktmaterialien zu finden die der entsprechenden Temperatur standhielten bzw. nicht mit Selen durchreagierten oder zu einem Ablösen der einzelnen Schichten führten.

Um die Nachteile bei Verwendung von Elementschichtstapeln zu umgehen wurden aus Selenverbindungen bestehende Precursoren durch Flash- bzw. thermische Verdampfung hergestellt. Durch Flashverdampfung hergestellte Absorberschichten unterschieden sich in einigen Punkten wesentlich von jenen aus dem SEL-RTP Prozeß. Es war möglich auch galliumreiche Schichten, mit homogenem Verlauf der Zusammensetzung über die Probentiefe zu erhalten. Je nach Substrattemperatur waren die flashverdampften Filme amorph bzw. von geringer Kristallinität, was eine weitere thermische Behandlung notwendig machte. Das Cu/Ga-Verhältnis entsprach unter geeigneten Bedingungen dem des Ausgangsmaterials, jedoch zeigte sich immer ein Selenmangel, falls keine zusätzliche Selenquelle während des Aufdampfvorgangs benutzt wurde. Erst dieser Selenmangel erlaubte dabei die nachträgliche Verbesserung der Kristallinität in einem Hochtemperaturschritt. Die insgesamt homogenere Elementverteilung im Falle der flashverdampften Schichten dürfte die generell beobachteten höheren offenen Klemmenspannungen als im Falle der SEL-RTP prozessierten Absorber begründen.

Trotz einiger günstiger Eigenschaften weisen die flashverdampften Schichten auch nach einer thermischen Nachbehandlung eine hohe Defektdichte auf, was insbesondere an den typischen PL-Spektren deutlich wird. Ein Hochtemperaturschritt kann zwar die Kristallinität verbessern, jedoch liegt auch nach diesem noch eine, für das amorphe Ausgangsmaterial typische hohe Defektdichte vor. Problematisch ist zudem die Gewährleistung einer kontinuierlichen Zufuhr von Verdampfungsgut. Abweichungen von einer kontinuierlichen und gleichmäßigen Zufuhr resultieren in einer Materialanhäufung auf dem Verdampferschiffchen.

Die negativen Auswirkungen einer derartigen Materialanhäufung reichen von Verschiebungen der Zusammensetzung bis zu Spritzern auf der Absorberschicht und führen daher zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen. Insgesamt konnte durch flashverdampfte CuGaSe_2 -Absorber, im Vergleich zu den aus dem SEL-RTP Prozeß gewonnen, keine Verbesserung des Wirkungsgrades erreicht werden. Der höchste Wirkungsgrad blieb auf 4,0 Prozent beschränkt.

Langsames thermisches Verdampfen von CuGaSe_2 ist ein konzeptionell sehr einfacher Prozeß. Bei langsamer Erwärmung werden Bedingungen vermieden, die bei der Flashverdampfung zu schlecht reproduzierbaren Schichtmorphologien führen. Die Filme weisen nach dem Aufdampfen unter zusätzlicher Selenzufuhr einen geschichteten Aufbau mit Substrat/ Ga_2Se_3 / Cu_{2-x}Se Struktur auf. Bei Substrattemperaturen ab 300 °C wird zwar eine Eindiffusion des Kupfers in tiefere Schichtbereiche beobachtet, eine Bildung von CuGaSe_2 bleibt jedoch noch aus. Erst bei einem anschließenden Hochtemperaturschritt erfolgt ab ca. 400 °C eine nennenswerte Bildung dieser Phase, was mit der Rückbildung von Cu_{2-x}Se korreliert. Nach dem Hochtemperaturschritt wird typischerweise einphasiges CuGaSe_2 von allerdings geringer Kristallinität beobachtet. Eine Untersuchung des Einflusses höherer Prozeßtemperaturen durch Verwendung von Quarzglas als Substratmaterial (wie im Falle der Elementschichtstapel) konnte nicht durchgeführt werden, da sich die Schichten vom Substrat ablösen. Der Einfluß der Prozeßtemperatur wird jedoch insbesondere beim Vergleich mit thermisch verdampften CuInSe_2 -Absorbern deutlich.

Aufgrund der Einfachheit des Prozesses lag es nahe, neben CuGaSe_2 auch CuInSe_2 Pulver thermisch zu verdampfen, wobei beide Materialsorten teilweise gemischt wurden. Wurde CuInSe_2 bei ca. 350 °C Substrattemperatur aufgedampft, entstanden im Gegensatz zu CuGaSe_2 bereits einphasige Schichten, aus welchen direkt Solarzellen hergestellt werden konnten. Eine thermische Nachbehandlung bis 550 °C erbrachte unabhängig von der Prozeßdauer nur geringe Änderungen in Bezug auf Absorbermorphologie bzw. Wirkungsgrade. Dies zeigt, daß die Temperaturen die zur Bildung von CuGaSe_2 nötig sind, deutlich höher liegen als im Falle von CuInSe_2 .

Obwohl nur wenige Solarzellen auf der Basis von $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ - und CuInSe_2 -Absorbern hergestellt wurden, ergaben sich durchweg wesentlich höhere Wirkungsgrade als bei Verwendung von CuGaSe_2 . Für thermisch verdampfte CuGaSe_2 Absorberschichten wurde ein Wirkungsgrad von 3 % nicht überschritten. Dieser war somit geringer als im Falle von flashverdampften Absorbern oder solchen aus der SEL-RTP Prozessierung. Hingegen konnte bei Solarzellen auf der Basis von $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Absorbern 10,25 Prozent Wirkungsgrad erreicht werden.

Literaturverzeichnis

- [Abou88] F. Abou-Elfotouh, R. Noufi, D.J. Dunlavy, L.L. Kazmerski, D. Albin, K. J. Bachmann, Renner, J. Vac. Sci. Technol., A6, 1988, 1515
- [Abra74] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, J. Chem. Phys., 61, 1974, 1140
- [Albe00a] V. Alberts, M. Klenk, E. Bucher, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 64, 2000, 371
- [Albe00b] V. Alberts, M. Klenk and E. Bucher, Jap. J. Appl. Physics, 39, 2000, 1099
- [Albe00c] V. Alberts, M. Klenk and E. Bucher, In Press: Thin Solid Films, 2000,
- [Albe00d] V. Alberts, M. Klenk and E. Bucher, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf., 2000, 678
- [Albi91] D. S. Albin, G.D. Mooney, A. Duda, J. Tuttle, R. Matson, R. Noufi, Solar Cells, 30, 1991, 47
- [Apam96] Y. Apama, P. S. Reddy, B. Srinivasulu, P. J. Reddy, Thin Solid Films, 236, 1996, 32
- [Arnd85] W. Arndt, H. Dittrich, H. W. Schock, Thin Solid Films, 130, 1985, 209
- [Ashc76] N. W. Ashcroft, I. Mermin, N. David, Solid State Physics, W. B. Saunders Company, 1976
- [Bard84] H. J. von Bardeleben, J. Appl. Phys., 56, 1984, 312
- [Bauk00] A. Bauknecht, S. Siebentritt, A. Gerhard, W. Harneit, S. Brehme, J. Albert, S. Rushworth, M. C. Lux-Steiner, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 426
- [Bekk99] J. Bekker, M.J. Witcomb, V. Alberts, J.H. Schön, M. Klenk, E. Bucher, Proc. MSSA, 29, 1999, 84
- [Bish73] H.E. Bishop, D. M. Poole, J. Phys. D, Appl. Phys. 6, 1973, 1142
- [Bodn84] I.V. Bodnar, I.T. Bodnar, A.A. Vaipolin, Cryst. Res. Technol., 19, 1984, 1553
- [Böer92] K. W. Böer, Survey of Semiconductor Physics, Volume 2, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992
- [Börn00] F. Börner, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000
- [Bonn00] D. Bonnet, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 547

- [Boyd72] G. D. Boyd, H.M. Kaspar, J.H. McFee, F.G. Storz, IEEE J. Quant. Electr. QE-8, 1972, 900
- [Brun96] D. Brundle, Y. Uritsky, D. Chernoff, Solid State Technology, Vol. 39, No.3, PennyWell Publications, 1996
- [Buns94] R. F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publications, Park Ridge, N. J., 1994
- [Cahe91] D. Cahen, R. Noufi, Solar Cells, 30, 53, 1991
- [Cahe89] D. Cahen, R. Noufi, Appl. Phys. Let., 54, 1989, 558
- [Chak81] D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin, Bull. Alloy Phase Diagrams, 2, 1981, 305
- [Chan98] C. H. Chang, B. Stanberry, A. Morrone, A. Davydov, T. Anderson, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 485, 1998, 163
- [Cast00] S.I. Castañeda, F. Rueda, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 145
- [Chic94] S. Chichibu, Y. Harada, M. Uchida, T. Wakiyama, S. Matsumoto, S. Shirakata, S. Isomura, H. Higuchi, J. Appl. Phys., 76, 1994, 3009
- [Chic96] S. Chichibu, S. Shirakata, J. Appl. Phys., 79, 1996, 2043
- [Chiz68] D.M. Chizkov, V.P. Shchastlivy, Selenium and Selenides, Collet's, London and Wellingborough, 1968
- [Cont99] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Haason, R. Noufi, Prog. Photov. Ras. Appl. 7, 1999, 311
- [Cont97] M. A. Contreras, T. J. Gillespie, C. H. Marshall, T. Berens, R. N. Bhattacharya, D. L. Schulz, C. J. Curtis, D. S. Ginley, K. Ramanathan, R. Noufi, Proceedings of the 14th EPVSEC, 1997, 2354
- [Cont94] M. A. Contreras, A. M. Gabor, A. L. Tennant, A. Asher, J. R. Tuttle, R. Noufi, Prog. Photovol., 2, 1994, 278
- [Cout86] T. J. Coutts, L. L. Kazmerski, S. Wagner, Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications, Elsevier, Amsterdam, 1986
- [Dela98] A. E. Delahoy, J. S. Britt, Z. J. Kiss, Final Technical Report, 1998, <http://www.nrel.gov/ncpv/pdfs/25713.pdf>
- [Dimm87] B. Dimmler, H. Dittrich, R. Menner, H. W. Schock, Proceedings of the 19th IEEE PVSC, 1987, 1454
- [Dirn98] I. Dirnstorfer, M.T. Wagner, D.M. Hofmann, M.D. Lampert, F. Karg, B.K. Meyer, phys. stat. sol. (a) 168, 1999, 163

- [Dirn99] I. Dirnstorfer, D. M. Hofmann, D. Meiser, B. K. Meyer, W. Riedl, F. Karg, J. Appl. Phys., 85, 1999, 1423
- [Dirn00] I. Dirnstorfer, W. Burkhardt, W. Kriegseis, I. Österreicher, H. Alves, D. M. Hofmann, O. Ka, A. Polity, B. K. Meyer, D. Braunger, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 400
- [Ditt89] H. Dittrich, Dissertation, Universität Konstanz, 1989
- [Eche84] R. W Echeverria, A. J. Mejias, A. B. Vincent, N. V. Joshi, Prog. in Cryst. Growth and Charac., 10, 1984, 271
- [El93] M. A. El-Hagary, M. Sc. Thesis, Helwan University, Kairo, Ägypten, 1993
- [Fair93] R.B. Fair, Rapid Thermal Processing, Academic Press, San Diego, 1993
- [Gart97] K. Gartsman, L. Chernyak, V. Lyahovitkaya, D. Cahen, V. Didik, V. Kozlovsky, R. Malkovich, E. Skoryatina, V. Usacheva, J. Appl. Phys., 82, 1997, 4282
- [Gat78] A. Gat, L. Gerzberg, J.F. Gibbons, T.J. Magee, J. Peng, J.D. Hong, Appl. Phys. Lett., 33, (8), 1978, 775
- [Gibb79] J.F. Gibbons, K.F. Lee, T.J. Magee, J. Peng, R. Ormond, Appl. Phys, Lett., 34, (12), 1979, 831
- [Grim26] H. G. Grimm, A. Sommerfeld, Z. Phys., 36, 1926, 36
- [Gro94] Grovenor, C. R. M. Microelectronic Materials, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1994
- [Grze80] B. Grzeta- Plenkovic, J. Appl. Crystallogr., 13, 1980, 311
- [Guil00] J. F. Guillemoles, L. Kronik, D. Cahen, U. Rau, A. Jasenek, H. W. Schock, J. Phys. Chem. B, 104, 2000, 4849
- [Hahn84] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach, Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse, Braunschweig; Wiesbaden, Vieweg, 1984
- [Hahn53] H. Hahn, Z. anorg. Allgem. Chem., 271, 1953, 153
- [Hahn49] H. Hahn, W. Klinger, Z. anorg. Allgem. Chem. 259, 1949, 135
- [Hall89] H. Hallak, D. Albin and R. Noufi, Appl. Phys. Lett. 55, 1989, 981
- [Harr63] W. A. Harrison, Phys. Rev., 131, 1963, 2433

- [Haug00] F. J. Haug, M. Krejci, H. Zogg, A. N. Tiwari, M. Kirsch, S. Siebentritt, *Thin Solid Films*, 361-362, 2000, 239
- [Heds93] J. Hedström, H. Ohlsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, H. W. Schock, *Proceedings of the 23rd IEEE PVSC*, 1993, 364
- [Hein81] K. F. Heinrich, *Electron probe x-ray microanalysis*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1981
- [Herb97] R. Herberholz, V. Nadenau, U. Rühle, C. Köble, H- W. Schock, B. Dimmler, *Sol Energy Mat. and Solar Cells*, 49, 1997, 227
- [Heur86] F. d'Heurle, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 52, 1986, 261
- [Hwan80] H. L. Hwang, C. C. Tu, J. S. Maa, C. Y. Sun, *Solar Energy Mat.*, 2, 1980, 433
- [Igal00] M. Igalson, P. Zabierowski, *Thin Solid Films*, 361-362, 2000. 371
- [Jack96] K. A. Jackson, G. H. Gilmer, D. E. Temkin, K. M. Beatty, *Journal. of Crystal Growth*, 163, 1996, 461
- [Jaff83] J. E. Jaffe, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 28, 1983, 5822
- [Jase00] A. Jasenek, U. Rau, V. Nadenau, D. Thiess, H. W. Schock, *Thin Solid Films*, 361-362, 2000, 415
- [Jenk95] R. Jenkins, R.W. Gould, D. Gedcke, *Quantitative X-ray spectrometry*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1995
- [Ka00] O. Ka, A. Yamada, *Thin Solid Films*, 361-362, 2000, 509
- [Kahn77] M. Kahn, *J. Appl. Crystallogr.* 10, 1977, 70
- [Kand00] D. Kandel, E. Kaxiras, *Solid State Physics*, 54, 2000, 219
- [Karg01] F. H. Karg, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, 66, 2001, 645
- [Karg93] F. H. Karg, V. Probst, H. Harms, J. Rimmasch, W. Riedl, J. Kotschy, J. Holz, R. Treichler, O. Eibl, A. Mitwalsky, A. Kiendl, *Proc. IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, 1993, 441
- [Kasb90] C. Kasberger, *Diplomarbeit*, Universität Konstanz, 1990
- [Kata90] Y. Kataoka, T. Arai, *Advances in X-ray Analysis*, Vol.33, p. 213, Plenum Press, New York, 1990
- [Kazm80] L. L. Kazmerski, *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*, Materials Science Series, Academic Press, New York, 1980

- [Kess92] J. Kessler, H. Dittrich, F. Grunwald, H. W. Schock, Proceedings of the 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Lisbon, 1992, 879
- [Kimu01] R. Kimura, T. Nakada, P. Fons, A. Yamada, S. Niki, T. Matsuzawa, K. Takahashi, A. Kunioka, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 67, 2001, 289
- [Klai98] J. Klais, H. J. Möller, R. Krause- Rehberg, D. Cahen, V. Lyakhovitskaya, Proc. ICTMC-11, Salford, Inst. Phys. Conf. Ser., No. 152, 1998, 741
- [Klai00] J. Klais, H. J. Möller, D. Cahen, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 446
- [Klen01] M. Klenk, O. Schenker, E. Bucher, Thin Solid Films, 387, 2001, 47
- [Klen01b] M. Klenk, V. Alberts, O. Schenker and E. Bucher, Applied Surface Science, 173, 2001, 62
- [Klen00a] M. Klenk, O. Schenker, V. Alberts and E. Bucher, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Glasgow, 2000, 871
- [Klen00b] M. Klenk, O. Schenker, E. Bucher, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 229
- [Klen99] M. Klenk, O. Schenker, U. Probst, E. Bucher, Sol. Energy Mat., 58, 1999, 299
- [Klen93] R. Klenk; Dissertation, Universität Stuttgart, 1993
- [Klen91] R. Klenk, H. W. Schock, D. Cahen, T. Engelhard, E. Moons, 10th EC PVSEC, Lissabon, 1991, 927
- [Koha99] N. Kohara et al., Technical Digest of Int'l PVSEC 11, 1999, 471
- [Kris88] R. D. L. Kristensen, S. N. Sahu, D. Haneman, Solar Energy Mat., 17, 1988, 329
- [Kron00] L. Kronik, U. Rau, J. F. Guillemoles, D. Braunger, H. W. Schock, D. Cahen, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 353
- [Krus00] J. Krustok, J. Raudoja, J. H. Schön, M. Yakushev, H. Collan, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 406
- [Krus99] J. Krustok, J. Raudoja, M. Yakushev, R.D. Pilkington, H. Collan, phys. stat. sol. (a) 173, 1999, 483
- [Kush95] K. Kushiya, A. Shimizu, A. Yamada, M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys. 34., 1995, 54.
- [Lam98] W.W. Lam, L.S. Yip, J.E. Greenspan, I. Shih, Solar Energy Mat. and Solar Cells 50, 1998, 57

- [Lenu95] C. Lenuzza, M. Hyland, M. J. Carter, Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Nice, 1995, 1949
- [Lern66] L.S. Lerner, J. Phys. Chem. Solids, 27, 1966, 1
- [Löwe90] H. Löwe, P. Keppel, D. Zach, Halbleiterätzverfahren, Akademieverlag, Berlin, 1990
- [Lubb82] D. Lubbers, V. Leute, J. Solid State Chem. 43, 1982, 339
- [Mand79] L. Mandel, R. D. Tomlinson, M. J. Hampshire, H. Neumann, Solid State Comm., 32, 1979, 201
- [Mand77] L. Mandel, R. D. Tomlinson, M. J. Hampshire, J. Appl., Crystallogr. 10, 1977, 130
- [Mans95] B. A. Mansour, M. A. El- Hagary, Thin Solid Films, 256, 1995, 165
- [Mans94] B. A. Mansour, M. A. El- Hagary, Phys. Stat. Sol. A, 146, 1994, 669
- [Mant87] M. Mantler, Prog. Crystal Growth and Charact. Vol. 14, Pergamon Journals, 1987, 213
- [Mart98] T. Martin, J. M. Merino, J. L. Martin de Vidales, M. León, F. Rueda, R. Díaz, Adv. Mat. Opt. Electron., 8, 1998, 147
- [Mart90] I. Mártil, J. Santamaria, D. G. Dias, S. Queseda, J. Appl. Phys. 68, 1990, 189
- [Maru96] M. Marudachalam, H. Hichri, R. W. Birkmire, J. M. Schultz, A. B. Swartzlander, M. M. Al-Jassim, Proceedings of the 25th PVSC, 1996, 805
- [Maru94] M. Marudachalam, R. Birkmire, J. M. Schultz, T. Yokimcus, Proceedings of the 1st World Conference on PV Solar Energy, Hawaii, 1994, 234
- [Mass90] G. Massé, J. Appl. Phys., 68, 1990, 2206
- [Mats98] H. Matsubura, T. Tanabe, A. Moto, Y. Mine, S. Takagishi, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 50, 1998, 177
- [Meri00a] J. M. Merino, R. Díaz, M. León, Phys. Rev. B, 61, 2000, 10211
- [Meri00] J. M. Merino, M. León, F. Rueda, R. Díaz, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 22
- [Meri96] J. M. Merino, J. L. Martin de Vidales, S. Mahanty, R. Díaz, F. Rueda, M. León, J. Appl. Phys. 80, 1996, 5610
- [Meye00] N. Meyer, Dissertation, Hahn-Meitner-Institut, Berlin, 2000
- [Mick80] R. A. Mickelsen, W. S. Chen, Appl. Phys. Lett., 36, 1980, 371

- [Mikk81] J. C. Mikkelsen, J. Electron. Mater. 10, 1981, 541.
- [Mosl83] M.M Moslehi, K.C. Saraswat, S.C. Shatas, Appl. Phys. Lett., 47, (10), 1985, 1113
- [Mrwa00] A. Mrwa, G. Ebest, M. Rennau, A. Beyer, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 61, (2000), 127
- [Mudr98] A.V. Mudryi, I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, I.A. Victorov, A.I. Patuk, I.A. Shakin, Solar Energy Mat. and Solar Cells 53, 1998, 247
- [Mura86] K. R. Murali, B. S. V. Gopalam, J. Sobhanandri, J. Mat. Sci. Lett., 5, 1986, 421
- [Nade00] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, H. W. Schock, J. of Appl. Phys., 87, 2000, 584
- [Nade99] V. Nadenau, H. W. Schock, M. Krejci, F. J.Haug, A. N. Tiwari, H. Zogg, Solid State Phenomena, 67-68, 1999, 397
- [Nade98] V. Nadenau, D. Braunger, H. W. Schock, Inst. Phys. Conf. Ser., 152, 1998, 955
- [Nade97] V. Nadenau, D. Hariskos, H. W. Schock, 14th Europ. PVSEC, Barcelona, 1997, 1250
- [Naka97] S. Nakagawa, H. Ishihara, N. Mochizuki, T. Kamiya, K. Toyoda, T. Ikeya, K. Sato, M. Ishida, Proceedings of the 14th EPVSEC, 1997, 1216
- [Naka94] T. Nakada, R. Onishi, A. Kunioka, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 35, 1994, 209
- [Neum86] Verbindungshalbleiter, Autorenkollektiv, Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig, Leipzig, 1986
- [Niki98] S. Niki, R. Suzuki, S. Ishibashi, Proc. Of the 2nd World Conf. on PVSEC, Wien, 1998, 614
- [Nish01] T. Nishi, Y. Katsumata, K. Sato, H. Miyake, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 67, 2001, 273
- [Nish99] S. Nishiwaki, T. Satoh, S. Hayashi, Y. Hashimoto, T. Negami, T. Wada, J. Mater. Res., 14, 1999, 4514
- [Nish98] S. Nishiwaki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 485, 1990, 139
- [Nouf84] R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, S. K. Deb, Appl. Phys. Lett., 45, 1984, 668
- [Orsa00] G. Orsal, F. Mailly, N. Romain, M. C. Artaud, S. Rushworth, S. Duchemin, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 135

- [Oumu89] H. Oumus, A. Knowles, M.H. Badawi, M.J. Carter, R. Hill, Proc. 9th E.C. Solar Energy Conf., Freiburg, 1989, p.153
- [Pala65] L. S. Palatnik, E. K. Belova, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater., 1, 1965, 1883 (Engl. Übers.: Inorg. Mater., 1, 1965, 1703)
- [Pala67] L. S. Palatnik, E. K. Belova; Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 3, 1967, 967
- [Pamp79] B. R. Pamplin, T. Kyiosawa, K. Masumoto, Progr. Cryst. Growth Charac., 1, 1979, 331
- [Part64] E. Parthé, Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures, Gordon and Breach Science Publ., New York, 1964
- [Popl76] A. S. Poplavnoi, Y. I. Polygalov, A. M. Ratner, Sov. Phys. J., 19, 1976, 689
- [Powa01] M. Powalla, B. Dimmler, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 67, 2001, 337
- [Powa00] M. Powalla, B. Dimmler, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 540
- [Powa98] M. Powalla, A. Eicke, K. K. Pross, B. Dimmler, Proceedings of the 2nd World Conference on PV Solar Energy, Vienna, 1998, 1129
- [Powe85] R. C. Powell, R. Noufi, C. Herrington, T. Coutts, Proceedings of the 18th IEEE PVSC, 1985, 1050
- [Prob00] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K.-D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva, F.H. Karg, Proc. E-MRS Conf. 2000
- [Prob96] V. Probst, F. Karg, J. Rimmasch, W. Riedl, W. Stetter, H. Harms, O. Eibl, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 426, 1996, 165
- [Quin89] M. Quintero, C. Rincon, P. Grimma, J. Appl. Phys., 65, 1989, 2739
- [Rais97] F. Raiser, Diplomarbeit Universität Konstanz, 1997
- [Rami92] F. J. Ramirez, C. Rincon, Solid State Comm., 84, 1992, 551
- [Redd92] K. T. Reddy, H. Gopaldaswamy, P. J. Reddy, Vacuum, 43, 1992, 811
- [Reid96] K.G. Reid, A.R. Sitaram, Solid State Technology, (2), 39, 1996, 63
- [Reit94] R. Reitano, P. M. Smith, M. J. Aziz, J. Appl. Phys., 76, 1994, 2359
- [Rock00] A. Rockett, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 330
- [Rome80] N. Romeo, V. Canevari, G. Sberveglieri, O. Vigil, L. Zanoti, Solar Energy Mat., 3, 1980, 367

- [Rome77] N. Romeo, G. Sperveglieri, L. Tarricone, C. Paorici, Appl. Phys. Lett., 30, 1977, 108
- [Saad96] M. Saad, H. Riazi, E. Bucher, M. C. Lux-Steiner, Appl. Phys. A, 62, 1996, 181
- [Saad95] M. Saad, Dissertation, Universität Konstanz, 1995
- [Saka00] H. Sakata, H. Ogawa, Solar Energy Mat. and Solar Cells 63, 2000, 259
- [Sang00] Sang, Deok Kim, Hyeong Joon Kim, Kyung Hoon Yoon, Jinsoo Song, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 62, 2000, 357
- [Sche01] O. Schenker, Dissertation Universität Konstanz, 2001
- [Sche00a] O. Schenker, M. Klenk, E. Bucher, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 454
- [Sche00b] O. Schenker, M. Klenk, E. Bucher, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Glasgow, 2000, 721
- [Sche97] O. Schenker, J.H. Schön, F. Raiser, K. Friemelt, V. Alberts, E. Bucher, 14th Europ. PVSEC, 1997, 1311
- [Sche96] O. Schenker, Diplomarbeit Universität Konstanz, 1996
- [Schi75] F. Schiller, U. Heisig, Bedampfungstechnik, VEB Verlag Technik, Berlin, 1975
- [Schm93] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunewald, H. W. Schock, J. Appl. Phys., 73, 1993, 2902
- [Schö00a] J. H. Schön, E. Arushanov, N. Fabre, E. Bucher, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 61, 2000, 417
- [Schö00b] J. H. Schön, Ch. Kloc, E. Arushanov, G. A. Thomas, E. Bucher, J. Phys. Cond. Matter, 12, 2000, 4603
- [Schö00c] J. H. Schön, M. Klenk, O. Schenker, and E. Bucher, Applied Physics Letters, 77, 2000, 3657
- [Schö00] J. H. Schön, C. Kloc, E. Bucher, Thin Solid Films, 361-362, 2000, 411
- [Schö99] J. H. Schön, N. Fabre, J. Oestreich, O. Schenker, H. Riazi-Nejad, M. Klenk, E. Arushanov, E. Bucher, Appl. Phys. Lett., 75, 1999, 2969
- [Schö98a] J. H. Schön, E. Arushanov, L. L. Kulyuk, A. Micu, D. Shaban, V. Tezlevan, N. Fabre, E. Bucher, J. Appl. Phys., 84, 1998, 1274

- [Schö98] J.H. Schön, O. Schenker, L.L. Kulyuk, K. Friemelt, E. Bucher, Sol. Energy Mat., 51, 1998, 371
- [Schö97a] J. H. Schön, H. Riazi-Nejad, Ch. Kloc, F. P. Baumgartner, E. Bucher, Journal of Luminescence, 72-74, 1997, 118
- [Schö97b] J. H. Schön, O. Schenker, H. Riazi Nejad, K. Friemelt, Ch. Kloc, E. Bucher, Phys. Stat. Sol. A161, 1997, 301
- [Schö97c] J. H. Schön, Dissertation, Universität Konstanz, UFO-Dissertationen, Bd. 329, 1997
- [Schö96] J. H. Schön, F. P. Baumgartner, E. Arushanov, H. Riazi-Nejad, Ch. Kloc, E. Bucher, J. Appl. Phys., 79, 1996, 6961
- [Schu55] K. Schubert, E. Dörre, M. Kluge, Z. anorg. allgem. Chem., 46(3), 1955, 216
- [Sedg83] T.O. Sedgwick, J. Electrochem. Soc., 130, 1983, 484
- [Shay74] J. L. Shay, J. H. Wernick, Ternary Chalkopyritr Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications, Pergamon, Oxford, 1974
- [Shay73] J. L. Shay, B. Tell, Surf. Sci., 37, 1973, 748
- [Shay72] J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, L. M. Schiavone, Phys. Rev. B, 5, 1972, 5003
- [Shev74] N. J. Shevchik, W. Paul, J. Non-Cryst. Solids, 16, 1974, 55
- [Shih98] I. Shih, W.W. Lam, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 50, 1998, 111
- [Sieb00] S. Siebentritt, A. Bauknecht, A. Gerhardt, U. Fiedler, T. Kampschulte, S. Schuler, W. Harneit, S. Brehme, J. Albert, M. C. Lux-Steiner, Proceedings of the 11th PVSEC, 2000
- [Siem01] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, D. Bräunig, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 67, (2001), 166
- [Silv95] J. H. Dias da Silva, J. I. Cisneros, M. M. Guraya, G. Zampieri, Phys. Rev. B, 51, 10, 1995, 6272
- [Simo94] W. Simon, Dissertation Universität Konstanz, Konstanzer Dissertationen 424, Hartung Gorre Verlag, Konstanz, 1994
- [Sing87] R. Singh, F. Radpour, S. Anandakugan, P. Chou, H.S. Ullal, S. Asher, L.L. Kazmerski, Proc. 19th IEEE Photovoltaic Spe. Conf., IEEE, New York, 1987, 1279

- [Sing87] R.Singh, F. Radpour, P. Chou, Q. Nguyen, S.P. Joshi, H.S. Ullal, R.J. Matsom, S. Asher, J. Vac. Sci. Technol. A, 5, (4), 1987, 1819
- [Stan98] B.J. Stanbery, C.H. Huang, C.H. Chang, S.S. Li, T.J. Anderson, Proc. of the 2nd World Conf. on Photov. Energy Conv. Vienna, 1998
- [Stan79] J. Stankiewicz, W. Girat, J. Ramos, M. P. Vecchi, Sol. Energy Mat., 1, 1979, 369
- [Susa78] M. Susaki, T. Miyauchi, H. Horinaka, N. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 17, 1978, 1555
- [Suzu98] R. Suzuki, T. Ohdaira, S. Ishibashi, Proc. Of the 2nd World Conf. on PVSEC, Wien, 1998, 620
- [Suzu83] T. Suzuki, H. Sakurai, M.Arai, Appl. Phys. Lett., 43, (10), 1983, 951
- [Sze81] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd edition, Willey, New York, 1981
- [Tagi80] V. I. Tagirov, , N. F. Gakhramanov, A. G. Guseinov, F. M. Aliev, G. G. Guseinov, Sov. Phys. Cryst., 25, 1980, 237
- [Tats84] S. Tatsuta, T. Inata, S. Okamura, S. Hiyamizu, Jpn. J. Appl. Phys., 23, 1984, L147
- [Tell75] B. Tell, P. M. Bridenbaugh, Phys. Rev., B, 3, 1971, 451
- [Temp79] A. Tempel, B. Schuhmann, Thin Solid Films, 59, 1979, 99
- [Toml86] R. D. Tomlinson, Proceedings of the 7th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, 1986
- [Turo83] M. Turowski, A. Kisiel, R. D. Tomlinson, Il Nuovo Cim., 2, 1983, 43
- [Wada97] T. Wada, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 49, 1997, 249
- [Wada00] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiawaki, T. Negami, Proceedings of the E-MRS Spring Meeting 2000
- [Wagn74] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato, H. M. Kasper, Appl. Phys. Lett., 25, 1974, 434
- [Wasi83] S. M. Wasim, G. Sánchez Porras, Phys. Stat. Sol. A, 79, 1983, K65
- [Wemp75] S. H. Wemple, J. D. Gabbe, G. D. Boyd, J. Appl. Phys, 46, 1975
- [Yako76] H. Yakowitz, D.E. Newbury, Scanning Electron Microscopy, Proc. of the 9th Ann. Scanning Electron Microscopy, Symp., Yohari, O., Ed., IITRI, Chicago, 1976

- [Yood84] K. Yoodee, J. C. Wooley, V. Sayaknit, Phys. Rev. B, 30, 1984, 5904
- [Zelai00] K. Zeaiter, Y. Llinares, C. Llinarès, Solar Energy Mat. and Solar Cells, 61, 2000, 313
- [Zhan98] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B, 57, 1998, 9642
- [Zung97] A. Zunger, S. B. Zhang, S. H. Wei, Proceedings of the 26th PVSC, 1997, 313
- [Zung80] A. Zunger, J. Perdew, G. Oliver, Solid State Commun., 34, 1980, 933
- [Zung77] A. Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B, 15, 1977, 4716
- [Zwei00] S. Zweigart, Dissertation Universität Stuttgart, 2000