

Kapitel 2

Material und Bauelemente

Die Chalkopyrite bilden eine Klasse von Halbleiterkristallen mit einer direkten Bandlücke. Die energetische Breite der Bandlücke liegt im Bereich vom nahen Infrarot bis zu dem des sichtbaren Lichts, was sie für optoelektronische Bauelemente besonders interessant macht.

Dabei gibt es zwei Untergruppen, die in ihrer elektronischen Struktur den III-V Halbleitern wie GaAs, oder den II-VI-Halbleitern wie ZnSe ähneln. Bei ersteren wird das Element aus der III. Hauptgruppe zahlenmäßig je zur Hälfte durch eines aus der II. und eines aus der IV. ersetzt [29]. Zur zweiten Untergruppe zählen die Kupfer-Chalkopyrite. Sie enthalten im Verhältnis 2:1:1 ein Chalkogen (VI. Hauptgruppe) und je ein Element der I. und III. Hauptgruppe des Periodensystems.

Darüber hinaus gibt es eine ganze Reihe von Mischkristallen mit Chalkopyritstruktur, bei denen mehrere Elemente aus den jeweiligen Hauptgruppen in nahezu beliebigen Mischungsverhältnissen vorliegen. Zu Ihnen gehören das $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ und $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

Ihre Energielücke entspricht in erster Näherung der linearen Interpolation zwischen den entsprechenden ternären Grenzfällen, kann demnach vom nahen Infrarot bis ins Ultraviolett kontinuierlich variiert werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde CuGaSe_2 als Vertreter der „Weitbandlücken-

halbleiter“ aus dieser Gruppe wegen seiner technologischen Bedeutung herausgegriffen, um an ihm grundlegende Materialparameter zu studieren und ihren Einfluß auf Bauteile wie Solarzellen zu verstehen.

2.1 Kristall- und Bandstruktur

Die Kristallstruktur von CuGaSe_2 in Abbildung 2.1 leitet sich wie bei allen Chalkopyriten von der Diamantstruktur ab, basiert also auf einem tetraedrischen Grundgerüst. Dabei werden

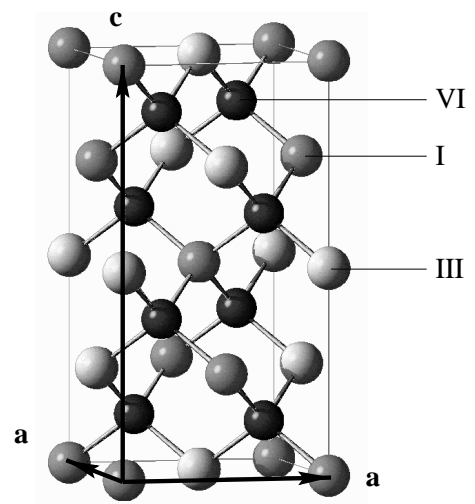


Abbildung 2.1: Chalkopyrit Struktur [58]

die Valenzelektronen der beteiligten Elemente rechnerisch gleichmäßig auf die vier Bindungen jedes einzelnen Atoms aufgeteilt, so daß jedes kovalent an vier Nachbaratome gebunden ist [29]. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration der einzelnen Elemente, sind die Ruhepositionen gegenüber der Diamantstruktur leicht verschoben, das Gitter ist insgesamt leicht verzerrt.

Führt das bei binären Verbindungen noch zu einer kubischen Einheitszelle in der sogenannten Zinkblendestruktur, so ist bei Chalkopyriten die Symmetrie in einer Raumrichtung insofern gebrochen, als die Metallatome in zwei aufeinanderfolgenden Einheitszellen des vergleichbaren Zinkblendegitters ihre Plätze vertauschen. Diese „c“-Achse ist demnach in erster Näherung doppelt so lang wie die übrigen beiden, konventionell mit „a“ bezeichneten Kristallachsen. Ihre Länge wird für CuGaSe₂ mit $a = 5.62 \text{ \AA}$ angegeben [61]. Durch die oben genannte Verzerrung gilt allerdings für CuGaSe₂

$$c = 2 \cdot 0.98a = 11.0 \text{ \AA}, \quad (2.1)$$

die Struktur ist also in c-Richtung leicht gestaucht.

Dies ist auch für die Aufhebung der Entartung der Valenzbandkante mit verantwortlich: Für die Zinkblendestruktur ergibt sich zunächst durch die Zusammenlegung der bindenden Atomorbitale ein p-artiges und deshalb am Γ -Punkt dreifach entartetes Valenzband. Die Spin-Bahnkopplung spaltet das Valenzband bei allen Halbleitern in zwei energetisch verschiedene Subbänder [37] auf, von denen das tieferliegende im Chalkopyrit durch das verzerrte Kristallfeld nochmals aufgespalten wird [15, 105]. Das Leitungsband ist dagegen s-artig und demnach bis auf den Elektronenspin nicht entartet.

Damit ist die Entartung an der Valenzbandkante vollständig aufgehoben und alle Entar-

tungsfaktoren bis auf die des Elektronenspins sind 1.

2.2 Herstellungsverfahren

Zur Herstellung von CuGaSe₂-Dünnschichten wurden in der Vergangenheit vor allem zwei Klassen von Verfahren eingesetzt:

1. Im Hochvakuum¹ werden bei der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD)² die elementaren Bestandteile thermisch verdampft oder durch Ionenzerstäuben³ auf ein Substrat transferiert. Die Abscheidung kann nacheinander, schichtweise oder aber gleichzeitig erfolgen. Bei der gleichzeitigen Abscheidung kann das Substrat zusätzlich geheizt werden, wodurch noch während der Abscheidung die Kristallisation stattfindet⁴. Bei der schichtweisen Abscheidung wird in einem nachfolgenden Schritt unter Inertgas und einem Chalkogendampfdruck, der den gegenüber den Metallen nur etwa ein hundertstel betragenden Haftkoeffizienten der Chalkogene ausgleichen muß, getempert und damit die Kristallisation vollzogen.
2. Bei einem Druck von wenigen hPa bis zu mehreren MPa eines Transportgases wie Stickstoff oder Wasserstoff, dem ein reaktives Gas wie Iod oder Chlor beigemischt ist, wird das in pulveriger Form vorliegende Material von der Quelle zum Substrat transportiert (CVD/CVT)⁵. Ein entsprechender Temperaturunterschied sorgt

¹ $p = 10^{-5}$ hPa oder geringer

² engl. physical vapour deposition

³ engl. Sputtering

⁴ Gegen Ende der Bearbeitungszeit vorliegender Schrift wurde eine derartige Anlage am HMI in Betrieb genommen. Erste Messungen an damit gewonnenen Schichten werden in Kapitel 6 und 5 vorgestellt

⁵ Chemische Gasphasenabscheidung bzw. chemischer

dafür, daß am Ort der Quellmaterialien das chemische Gleichgewicht auf der Seite der Halogenverbindung, am Ort des Substrates jedoch auf der Seite der reinen Elemente liegt, und somit ein Stofftransport zustande kommt.

Einen Spezialfall letztgenannter Methode stellt die Metallorganische Gasphasenabscheidung (MOCVD)⁶, deren prinzipielle Komponenten in Abbildung 2.2 skizziert sind, dar: Bei dieser Methode werden die Elemente als Verbindung mit einem organischen Molekülrest als sogenannte *Precursor* zur Verfügung gestellt, die sich bei Raumtemperatur leicht verflüchtigen und mittels eines Transportgases in den Reaktor befördern lassen.

Dort wird das Molekül pyrolytisch an der heißen Substratoberfläche zersetzt und das jeweilige Element freigesetzt. Das Trägergas Wasserstoff kann die dabei an den organischen Molekülbruchstücken nach der Pyrolyse entstandenen Radikale neutralisieren. Durch entsprechende Steuerungselemente sind vielfältige Möglichkeiten der Prozeßkontrolle gegeben: Die molaren Flüsse der am Wachstumsprozeß beteiligten Verbindungen, ihre Verdünnung mit Wasserstoff, die Substrattemperatur und der Gasdruck im Reaktor sind die wichtigsten Parameter. Eine genaue Beschreibung der Anlage und der Probenherstellung findet sich in [7, 8].

Die MOCVD ist außerdem in der Lage, auf entsprechenden Substraten epitaktische Schichten abzuscheiden, was mit MOVPE⁷ bezeichnet wird. Dies hat sich für die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Messungen als wesentlicher Vorteil herausgestellt.

Polykristalline Solarzellen wurden außerdem sowohl aus CuGaSe₂-Schichten herge-

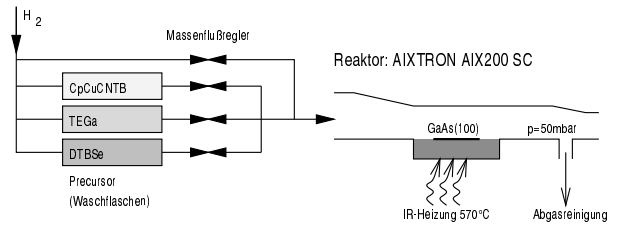


Abbildung 2.2: MOCVD Anlage, Prinzip

Die grau unterlegten Rechtecke links symbolisieren die Behälter für die metallorganischen Verbindungen (Precursor) von Kupfer Cyclopentadienyl-Cu-Tertiärbutylisocyanid (CpCuCNTB) und Gallium Triethylgallium (TEGa) und die organische Verbindung mit Selen Ditertiärbutylselenid (DTBSe). Diese werden durch einen Wasserstoffstrom in den Reaktor befördert, wobei zusätzlicher Wasserstoff beigemischt wird. Der Reaktor ist in diesem Sinne ein offenes System, aber gasdynamisch gegenüber der Umgebungsluft abgeschlossen und steht unter vermindertem Druck von 50 hPa. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben war die Temperatur des Substrates bei der Herstellung stets 570°C.

stellt, die in einer PVD-Anlage am HMI simultan aufgedampft wurden, als auch aus CuInSe₂-Absorbern von Siemens Solar⁸. Bei den am HMI hergestellten Schichten konnte ein Cu-Ga-Gradient durch unterschiedliche Ausrichtung der Verdampferquellen eingebracht werden, so daß in derselben Charge Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung zur Verfügung stehen, was sich für vergleichende Messungen als hilfreich erwiesen hat (Kapitel 5 und 6).

Gasphasentransport, engl. chemical vapour deposition (CVD) bzw. transport (CVT)

⁶metal organic chemical vapour deposition

⁷engl. Metall Organic Vapour Phase Epitaxy

⁸Carmarillo/Kalifornien und München

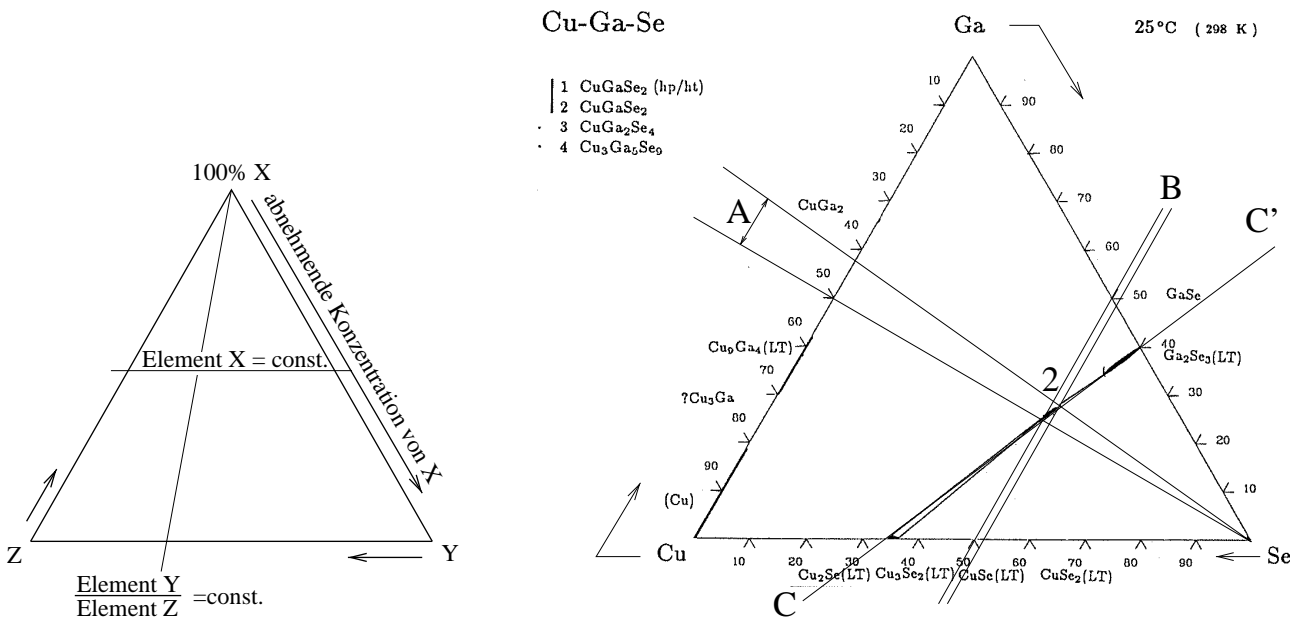


Abbildung 2.3: Ternäres Phasendiagramm von CuGaSe_2 bei 298 K nach [110]

Zur Erläuterung des Diagramms dient das Schema links: An den Eckpunkten liegt jeweils das bezeichnete Element X, Y oder Z rein vor, Parallelen zur gegenüberliegenden Seite entsprechen einer konstanten Konzentration (im Beispiel X), Winkelteilende konstanten Konzentrationsverhältnissen (hier $\frac{Y}{Z}$). Die zu dem jeweils an den Ecken angegebenen Element gehörende Skala folgt im Uhrzeigersinn und ist mit einem Pfeil zugeordnet.

Im rechten Teilbild:

Einphasiges CuGaSe_2 kann nur in dem mit „2“ bezeichneten reiskornförmigen Zusammensetzungsbereich existieren. A kennzeichnet das damit vereinbare $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis zwischen 0.72 und 1, B den $[\text{Se}]$ -Anteil von 0.5 bis 0.52.

Die Linie C-C' deutet die Lage des in Abbildung 2.4 dargestellten pseudobinären Schnitts an.

2.3 Stöchiometrieabweichungen bei CuGaSe₂

Abweichungen von der idealen Zusammensetzung sind bei Verbindungshalbleitern in gewissem Umfang möglich, ohne gleichzeitig die Kristallstruktur zu ändern. Der Zusammensetzungsbereich, in dem dies möglich ist, kann dem *Phasendiagramm* entnommen werden.

In Abbildung 2.3 ist das ternäre Phasendiagramm eines Gemischs aus Cu, Ga und Se bei Raumtemperatur (298 K) nach [110] dargestellt. Es weist im rechten unteren Drittel einen kleinen Bereich von Mischungsverhältnissen aus, bei denen CuGaSe₂ als thermodynamisch stabile und reine Phase vorliegt. Abbildung 2.4 zeigt einen Schnitt entlang der in 2.3 mit C-C' gekennzeichneten Linie, der von Cu₂Se links über CuGaSe₂ und andere Zwischenphasen nach Ga₂Se₃ führt [110].

Die Metalle können danach in der CuGaSe₂-Phase in einem Mischungsverhältnis von [Cu]:[Ga]=0.5:0.5 bis 0.42:0.58 vorliegen. Gallium wird also bis zu einem erheblichen Überschuß von 58:42 noch in phasenreinem CuGaSe₂ untergebracht. Ein auch nur minimaler Kupferüberschuß [Cu]:[Ga] > 1 führt dagegen sofort zur Bildung von Fremdphasen. Beide Effekte werden bei der elektrischen Charakterisierung Kapitel 6 noch eine wichtige Rolle spielen.

Selen kann bis zu einem Gesamtanteil von 52 Atom-% noch im phasenreinen CuGaSe₂ untergebracht werden.

Derart große Stöchiometrieabweichungen unter Beibehaltung der kristallinen Phase führen zwangsläufig zu entsprechend hohen Defektdichten. Tabelle 2.1 [68] gibt für die Bildung der 12 Eigendefekte die Bildungsenthalpien an. Dies muß sich auch in den elektrischen Eigenschaften, insbesondere in der Dotierung wiederfinden, wie sich in Kapitel 6 zeigen wird.

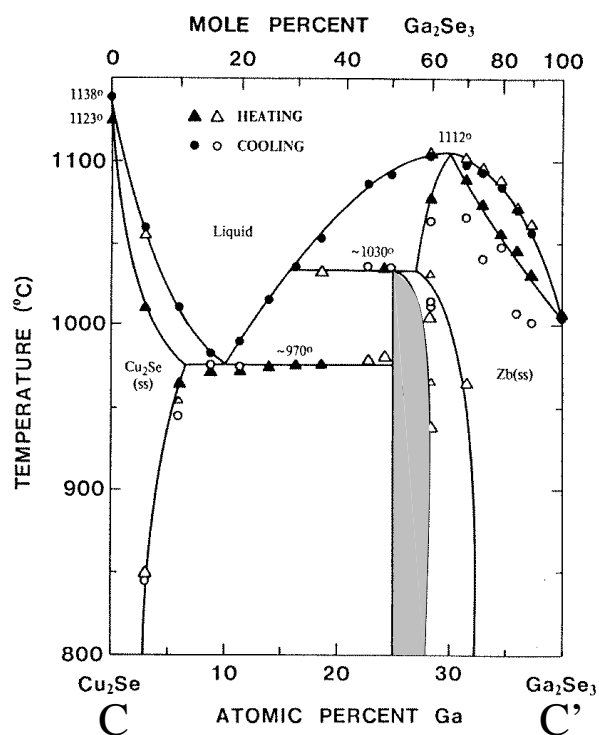


Abbildung 2.4: Pseudobinäarer Schnitt aus Abb. 2.3 zwischen CuSe₂ und Ga₂Se₃ nach [62]. Der Existenzbereich der CuGaSe₂-Chalkopyritphase ist grau unterlegt

2.3.1 Fremdphasen

Sobald also ein Element in größerem Überschuß angeboten und eingebaut wird, als es das Phasendiagramm für CuGaSe₂ zuläßt, erfolgt die Bildung von anderen Kristallphasen, die in diesem Zusammenhang als Fremdphasen bezeichnet werden und deren Eigenschaften meist unerwünscht sind.

Bei der Herstellung in der MOCVD werden die Elemente in einem Mengenverhältnis angeboten, so daß sich bevorzugt CuGaSe₂ bildet, also die drei Elemente ungefähr im Verhältnis 1:1:2 vorliegen. Dazu ist ein Mengenverhältnis in der Gasphase von [Ga]:[Cu]:[Se] wie 1:10:100 notwendig. Das [Ga]:[Cu]-Verhältnis wird darin in einem Bereich von 1:6 bis 1:26 va-

Defekt $\Delta H/eV$	Leerstelle V			Zwischengitter X_i			Fehlbesetzung Element X auf Platz y					
	V_{Cu}	V_{Ga}	V_{Se}	Cu_i	Ga_i	Se_i	Cu_{Ga}	Ga_{Cu}	Cu_{Se}	Se_{Cu}	Ga_{Se}	Se_{Ga}
	2.7	2.5	2.6	4.6	9.9	23.7	2.1	2.3	7.4	8.1	3.7	3.4

Tabelle 2.1: Bildungsenthalpien von Punktdefekten in $CuGaSe_2$ nach [8, 68]

riert [8], um den Einfluß auf die optischen ([8] und Abschnitt 2.3.2) und elektrischen (diese Arbeit, Kapitel 5 und 6) Eigenschaften zu studieren.

Ein Galliumüberschuß von mehr als 8 % absolut führt dem Phasendiagramm 2.3 zufolge zunächst zur Bildung von Galliumselenid, das jedoch bei der Prozeßtemperatur von typischerweise $550^\circ C$ flüchtig ist [49] und daher den Wachstumsprozeß nicht weiter stört. Bei sequentiellen Verfahren kann daher die Bildung dieser Phase zu einem empfindlichen Galliumverlust in der Schicht führen, der durch eine geeignete Schichtung oder durch ein Überangebot von Gallium ausgeglichen werden muß.

Bei unter Kupferüberschuß hergestellten Schichten nimmt eine Kupferselenidphase das überschüssige Metall auf. Da Selen bei den üblichen Prozessen wegen seines hohen Dampfdrucks von etwa 0.5 hPa bei einer typischen Prozeßtemperatur von 550 K [49] immer im Überschuß angeboten werden muß, ist zur Bildung von Fremdphasen Cu_xSe immer genügend verfügbar. Diese Phase ist bei der üblichen Wachstumstemperatur flüssig und schwimmt in der Regel auf der Wachstumsoberfläche auf. Nach [64, 74] findet daher bei Anwesenheit dieser Phase ein Wachstumsmodus statt, bei dem sich die Elemente aus der Gas- oder Dampfphase zunächst in der Flüssigkeit lösen, um schließlich einen Phasenübergang von flüssig nach fest zu durchlaufen. Dies wird als Erklärung für die in der Regel höhere kristalline Materialqualität kupferreich präparierter Schichten angesehen. Sie wird jedoch mit der Koexistenz einer

hochleitfähigen Fremdphase erkaufte [57], die für die weitere Prozessierung, aber auch, wie sich in Kapitel 6 noch herausstellen wird, für diverse Charakterisierungsmethoden hinderlich ist und deshalb entfernt werden muß.

Dies kann entweder durch eine geschickte Prozeßführung geschehen [65], bei der am Schluß des Kristallwachstums gerade soviel zusätzliches Gallium angeboten wird, daß die Kupferselenidphase zur Kristallisation von $CuGaSe_2$ gerade aufgebraucht wird. Oder die Schicht wird nach dem Wachstum in Kaliumcyanid (KCN) geätzt, das selektiv Kupferselenide angreift [53, 87, 116].

Derartig behandelte Proben lassen sich mit energiedispersiver Röntgenstrahlungsanalyse (EDX) nicht mehr von stöchiometrisch präparierten unterscheiden, was ein Hinweis dafür ist, daß nach der Behandlung phasenreines $CuGaSe_2$ vorliegt. Trotzdem unterscheiden sich die Proben abhängig vom Angebot der Ausgangsstoffe derart signifikant in ihren elektrischen Eigenschaften, wie in Kapitel 6 gezeigt, daß auch nach der Behandlung die Unterscheidung in diese Kategorien beibehalten wird. Wenn also weiterhin die Rede von „kupferreichen“ oder „galliumreichen“ Proben sein wird, ist jeweils der Zustand zum Zeitpunkt der Prozessierung gemeint, unabhängig von der nachfolgenden Behandlung.

2.3.2 Stöchiometriebedingte Defekte

A. Bauknecht [7, 8] konnte an epitaktischen Dünnschichten zeigen, daß Kupferüber-

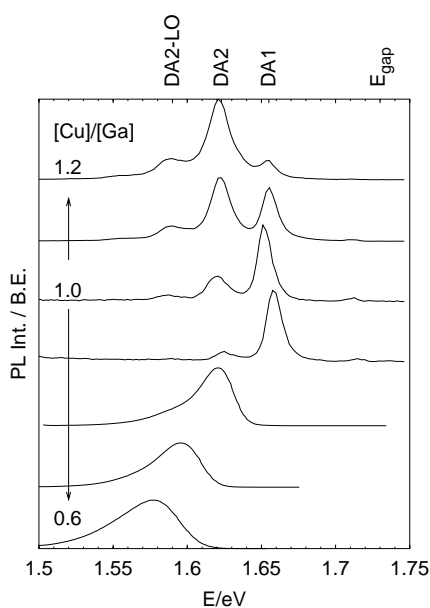


Abbildung 2.5: PhotoLumineszenzspektren verschieden kupferreicher Filme

Das integrale Kupfer-zu-Gallium-Verhältnis der unbehandelten Filme nimmt von oben nach unten ab. Die eingetragenen Verhältnisse sind nicht an den PL-Proben, sondern direkt benachbarten Stücken desselben Wafers mit EDX bestimmt worden, können also geringfügig abweichen.

DA2 und DA1 bezeichnen jeweils einen Donator-Akzeptorübergang, DA1-LO die Replik von DA1 an einem longitudinal-optischen Phonon [8]. E_{gap} bezeichnet die Valenzbandkante bei 10 K.

schuß während der Herstellung zur Ausbildung starker Lumineszenz führt, die auf Donator-Akzeptorübergängen zurückgeführt wird. Es wurden zwei Donator-Akzeptor-Übergänge beobachtet, deren relative Intensität eng mit dem Grad des Kupferüberschusses verknüpft war.

Abbildung 2.5 zeigt im oberen Teil beispielhaft vier derartige Spektren: Die Abszisse bezeichnet hierbei die Energie des optischen Überganges zwischen Donator und Akzeptor und liegt daher in der Größenordnung der Bandlücke. Sie liegt in dieser Auftragung

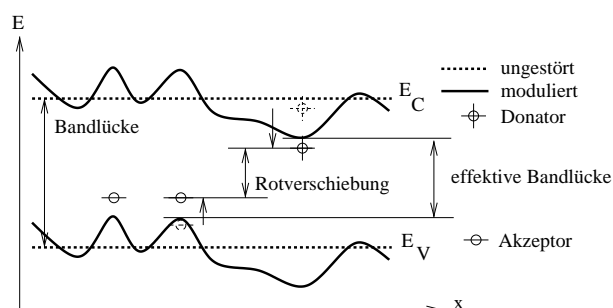


Abbildung 2.6: Durch ionisierte Defekte modulierter Bandverlauf

Gestrichelt sind der ungestörte Verlauf der Bandkanten im Ortsraum und die ursprünglichen Lagen der Defektzustände eingezeichnet.

Durchgezogen der modulierte Verlauf und die neuen Lagen der Defektzustände. Einfache Pfeile kennzeichnen die Verschiebung der Defekte und die daraus resultierende Rotverschiebung der Übergänge zwischen Donator und Akzeptor.

Der energetische Abstand benachbarter Extrema der Bandverläufe ergibt eine verringerte effektive Bandlücke.

mit etwa 1.73 eV (E_{gap}) etwas höher als die Energielücke von 1.68 eV bei Raumtemperatur, was auf die Elektron-Phonon-Kopplung und die thermische Volumenänderung des Kristallgitters aufgrund der niedrigen Temperatur von 10 K, bei der die Spektren aufgenommen wurden, zurückzuführen ist [8, 69].

In der unteren Hälfte von Abbildung 2.5 sind drei Spektren mit von oben nach unten zunehmendem Galliumüberschuß wiedergegeben. Schon bei leichtem Galliumüberschuß verschwindet die oben genannte Form der Lumineszenz mit klar getrennten Beiträgen einzelner Akzeptor- und Donatorniveaus zugunsten einer spektral breiten, die sich mit steigendem Galliumüberschuß zu niedrigeren Energien hin verschiebt. Sie wird mit einer hohen Dichte geladener Defekte begründet, die durch ihr lokales Potential die Bandstruktur räumlich modulieren, wie in Abbildung 2.6 skiz-

ziert ist, und damit auch die energetische Lage der Defekte über einen größeren Bereich hin zur Bandmitte verteilen. Damit werden die an sich scharfen Lumineszenzmaxima verbreitert und zu niedrigeren Energien rotverschoben. Elektrisch führt die erhöhte Defektkonzentration zu einer Verminderung der freien Ladungsträger durch die Kompensation der von den Akzeptoren freigesetzten Löcher mit Elektronen aus den Donatoren. Die damit in großer Zahl vorhandenen ionisierten Defekte bedingen eine erhöhte Streuwahrscheinlichkeit der verbliebenen Löcher und damit eine Abnahme ihrer Beweglichkeit.

2.4 Modellsysteme und die Realität

Elektronische Halbleiterbauteile bestehen notwendigerweise aus mehreren Bereichen unterschiedlicher Materialeigenschaften. Solarzellen zum Beispiel aus mindestens zwei entgegengesetzt dotierten Halbleiterschichten und jeweils einem metallischen Kontakt auf der Vorder- und Rückseite.

Zu ihrer Herstellung bedarf es demzufolge einer Vielzahl von einzelnen Prozessschritten, die sich mitunter gegenseitig und das Endergebnis beeinflussen. Ein Weg, Bauteile zu verbessern ist daher, Korrelationen zwischen Veränderung der Prozeßführung und dem Endergebnis zu finden. Dieser Weg ist mit einem hohen Materialaufwand verbunden und bedarf einer soliden Prozeßkontrolle, um überhaupt zu eindeutigen Kausalzusammenhängen zu führen.

Das grundsätzliche Verständnis möglichst vieler Teilschritte im Herstellungsprozeß und deren Auswirkungen auf das weitere Verfahren und auf das fertige Bauteil sollte dagegen deutliche ökonomische Vorteile bergen: Anstatt langer Parameterstudien kann durch wenige ge-

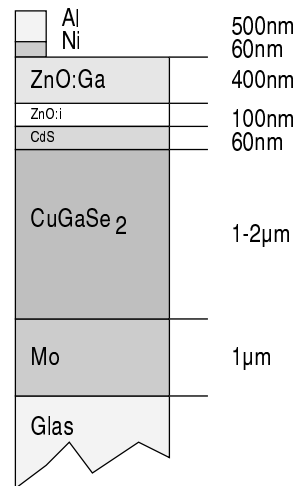


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau einer CuGaSe₂-Dünnschichtzelle

zielte Experimente das Optimum der betreffenden Größe ermittelt werden.

Häufig ist zu diesem Zweck jedoch die Entwicklung von *Modellsystemen* notwendig, bei denen ein mehr oder minder großer Teil der Prozessierung weggelassen wird. Damit steht zwar kein funktionsfähiges Bauteil mehr zur Verfügung, bestimmte Messungen können jedoch erst dann sinnvoll durchgeführt werden.

Ausgehend von dem Aufbau einer auf CuGaSe₂ basierenden Dünnschicht solarzelle werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Modellsysteme und die jeweils an ihnen durchgeführten Messungen vorgestellt.

2.4.1 Solarzellen – das fertige Bauteil

Eine Dünnschicht solarzelle basierend auf CuGaSe₂, wie sie in Abbildung 2.8 dargestellt ist, besteht im wesentlichen aus fünf Schichten. Wie in Abbildung 2.7 schematisch gezeigt, sind dies auf dem Weg des Lichtes in die Zelle

- die Fensterschicht meist aus gesputter-

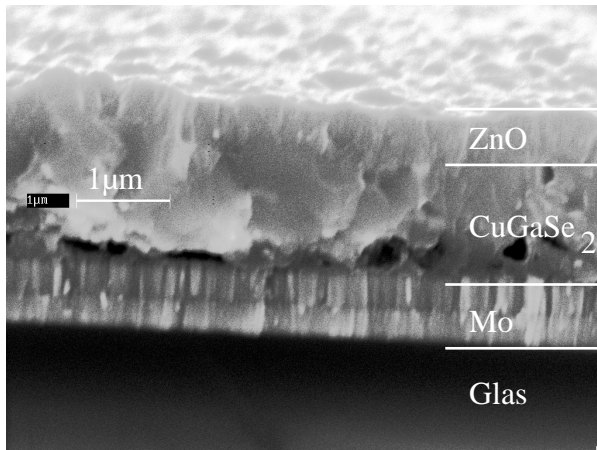


Abbildung 2.8: Polykristalline ZnO/CdS/CuGaSe₂ Solarzelle. REM-Bild einer Bruchkante.

tem mit Gallium oder Aluminium hoch (10^{20} cm^{-3}) [4] n-dotiertem Zinkoxid (ZnO:Ga/Al), das für das sichtbare Licht durchlässig ist, weshalb es auch als Fensterschicht bezeichnet wird und gleichzeitig die n-Seite der Solarzelle darstellt,

- eine undotierte ZnO-Pufferschicht, die einen definierteren Beschichtungsstart der dotierten ZnO-Schicht gewährleistet [45],
- ein weiterer Puffer, der bisher in der Regel aus Cadmiumsulfid (CdS) im chemischen Tauchbad hergestellt wird und unter anderem für eine geeignete Ausrichtung der Bänder sorgt [64]; beide Puffer sind im allgemeinen mit 60-100 nm zu dünn, um im REM-Bild, wie Abbildung 2.8, erkennbar zu sein.
- der eigentliche Absorber aus CuGaSe₂
- ein metallischer Rückkontakt, meist aus aufgedampftem Molybdän (Mo), der außerdem die wenigen bis dort noch nicht absorbierten Lichtquanten in den Absorber zurückwirft [64].

Bei Laborzellen kommt noch ein Frontkontaktgitter aus Nickel (Ni) und Aluminium (Al) auf dem Zinkoxid hinzu, um die Zelle möglichst verlustarm zu kontaktieren.

Während das Fenstermaterial aus ZnO als ausgereift – wenn auch im Detail Verbesserungen berichtet werden [40, 86] – und unbedenklich auch in der Massenverarbeitung gilt, werden einige Anstrengungen unternommen, das Schwermetall Cadmium in der Pufferschicht durch weniger bedenkliche Elemente zu ersetzen [102]. So wurde die Abscheidung im chemischen Tauchbad von ZnO [22], ZnS [21] und ZnSe [20, 54, 55] untersucht. Die Bedeutung der Pufferschicht sowie des intrinsischen ZnO ist nach wie vor umstritten [64, 80, 111, 82]. Der Einfluß unterschiedlicher Puffermaterialien kann auch mit Kapazitätsmethoden (Kapitel 5) nachgewiesen werden.

Der Rückkontakt aus Molybdän stellt den Stand der Forschung dar. Im Kontakt mit Chalkogenen bildet es einen Schichtgitterkristall, der die elektrischen Eigenschaften des Rückkontaktes verbessert [75].

2.4.2 Einzelschichten

Wie eingangs erwähnt, können an solchen Solarzellen nicht alle für die Charakterisierung des Materialsystems notwendigen Messungen durchgeführt werden, sondern es ist die Herstellung von Teil- oder Modellsystemen notwendig.

Im einfachsten Fall besteht ein solches Modellsystem aus einer einzelnen Schicht, bei dünnen Schichten kann jedoch selten auf eine geeignete Unterlage verzichtet werden, deren möglicher Einfluß auf die Messung berücksichtigt werden muß. Nur an Einzelschichten kann zum Beispiel sinnvoll die elektrische Leitfähigkeit und die Ladungsträgerdichte durch Ausnutzung des Hall-Effektes bestimmt werden (Kapitel 6).

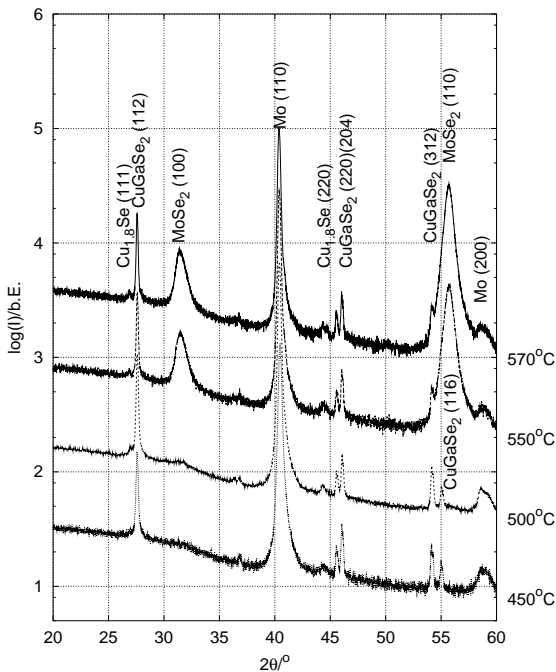


Abbildung 2.9: Röntgenbeugungsdiagramme. Die Schichten wurden bei unterschiedlichen Temperaturen in der MOCVD hergestellt und weisen ab 550°C einen deutlichen breiten MoSe₂ Reflex auf, bei niedrigeren Temperaturen deutet er sich allenfalls an.

2.4.2.1 Kristalline Qualität

An einzelnen Schichten kann die kristalline Struktur und anhand charakteristischer Reflexe auch chemische Verbindungen mit Röntgenbeugung bestimmt werden.

In Abbildung 2.9 ist ein Satz Röntgenbeugungsdiagramme von polykristallinen CuGaSe₂-Schichten auf Molybdän abgebildet, die bei unterschiedlichen Prozeßtemperaturen unter ansonsten identischen Bedingungen in der MOCVD hergestellt wurden. Deutlich ist ab einer Substrattemperatur von 550°C die Ausbildung von Molybdändiselenid festzustellen, bei niedrigeren Temperaturen deutet sich der Reflex dieser Verbindung allenfalls an. Molybdändiselenid ist ein Schichtgitterkristall [57], dessen z-Achse hier offenbar in der

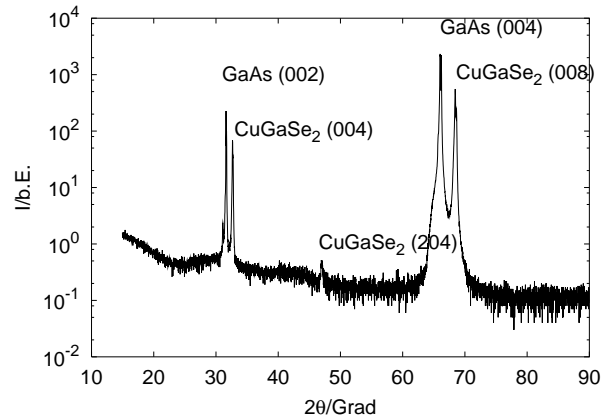


Abbildung 2.10: Röntgenbeugungsdiagramm einer epitaktischen Schicht auf GaAs

Schichtebene liegt, da im betrachteten Winkelbereich ausschließlich die mit $(hk0)$ indizierten Reflexe sichtbar sind. Bei Kontakt von reaktivem Selen mit einer Molybdänschicht, die bei der Herstellung von CuGaSe₂-Filmen auf isolierenden Substraten wie Glas als Rückkontakt notwendig ist, bildet sich diese Verbindung [75]. Durch die vorzugsweise Anordnung der Kristallschichten *senkrecht* zur Substratoberfläche und damit parallel zum Stromfluß in der Solarzelle, bildet sie einen vergleichsweise gut leitenden Rückkontakt zwischen dem Chalkopyrit und dem Metall.

Wie in Abschnitt 2.3.1 dargestellt, ist bei Kupferüberschuß während der Präparation mit der Ausbildung einer Cu_xSe Phase zu rechnen, die hier an den charakteristischen Reflexen von Cu_{1,8}Se deutlich zu erkennen ist.

Abbildung 2.10 zeigt ein ähnliches Diagramm einer epitaktischen Schicht. Deutlich ist der GaAs-(002)- und -(004)-Reflex zu erkennen. Da CuGaSe₂ epitaktisch geordnet auf dem GaAs aufwächst, sind im Gegensatz zum polykristallinen Material mit seiner zufälligen Anordnung der Kristallite hier nur der (004)- und (008)-Reflex sichtbar.

Obwohl diese Schicht wie die polykristal-

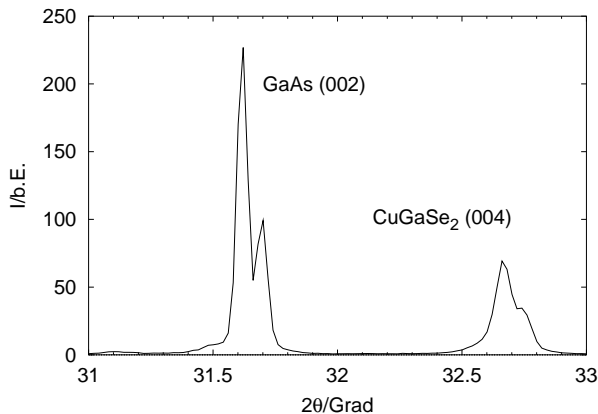


Abbildung 2.11: Röntgenbeugungsdiagramm einer epitaktischen Schicht auf GaAs – Charakteristische Reflexe von CuGaSe_2 und GaAs. Die Doppelstruktur der Reflexe rührt von der Strahlungscharakteristik der verwendeten Röntgenquelle her. Es handelt sich dabei um die K_α und K_β -Linie des Kupfers. Zur Benennung charakteristischer Röntgenstrahlung siehe 2.4.2.2 und [27].

linen in Abbildung 2.9 kupferreich präpariert wurde, fehlen die typischen Reflexe der Cu_xSe -Phase, was deren Existenz jedoch nicht vollständig ausschließt, wie in Kapitel 4 und 6 noch gezeigt wird: Wenn die Verbindung in fein verteilter oder quasi amorpher Form vorliegt, so daß die mittlere ungestörte Gitterausdehnung nur noch wenige Gitterkonstanten weit reicht, kann keine kohärente Beugung mehr stattfinden und die Reflexe werden so stark verbreitert, daß sie sich nicht mehr vom Untergrund abheben. In Abbildung 2.11 ist ein hochaufgelöster Ausschnitt von Abbildung 2.10 dargestellt, in dem sich die Halbwertsbreite des CuGaSe_2 -(004)-Reflexes mit 0.09° ablesen läßt. Die Halbwertsbreite ist ein Maß für die Versetzungsdichte einer kristallinen Schicht. Je geringer die Halbwertsbreite des Reflexes ist, desto weniger Versetzungen und Kristallfehler enthält die Schicht. Schon der Vergleich mit dem nur wenig schmalen (002)-Reflex

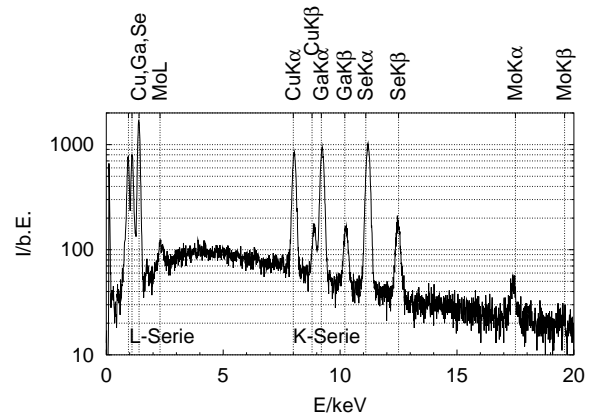


Abbildung 2.12: Typisches Röntgen-Spektrum (EDX) einer CuGaSe_2 -Probe

des GaAs-Substrates zeigt, daß die CuGaSe_2 -Schicht eine ähnlich hohe kristalline Qualität aufweist, die sogar über der von Einkristallen liegt.

2.4.2.2 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung kann mit energiedispersiver Röntgenstrahlungsanalyse (EDX)⁹ bestimmt werden (Abschnitt 4.1).

Abbildung 2.12 zeigt ein typisches Spektrum einer CuGaSe_2 -Schicht auf einem molybdänbeschichteten Glassubstrat. Die Anregungsenergie liegt bei 30 keV, der Untergrund zeigt das für Bremsstrahlung dieser Grenzenergie typische Spektrum [27].

Neben Elektronen aus der L-Schale werden auch noch solche aus der K-Schale der vorliegenden Elemente herausgeschlagen und lösen die gleichbenannten Serien charakteristischer Röntgenstrahlung aus. Dabei werden die Linien einer Serie, die durch Übergänge von den höheren Schalen in das betreffende K- oder L-Niveau entstehen, der Energie nach mit griechischen Buchstaben bezeichnet. Die Strahlung

⁹energy dispersive X-ray analysis

aus Übergängen in höhere Schalen ist zu niederenergetisch, als daß sie von üblichen Detektoren noch erfaßt werden kann.

Sowohl die Röntgenbeugung als auch die energiedispersive Röntgenstrahlungsanalyse sind wichtige Hilfsmittel, um überhaupt geeignete Prozeßbedingungen zu finden, in denen sich CuGaSe_2 bildet, denn das Phasendiagramm (Abb. 2.3) von CuGaSe_2 weist für die Kristallisation der beteiligten Elemente noch andere chemische Möglichkeiten auf, die der Funktion des Bauteils abträglich wären.

Gleichwohl muß immer berücksichtigt werden, daß durch das Weglassen einzelner Prozeßschritte die verbleibenden mitunter anders ablaufen, als im Komplettprozeß: So bedingt eine andere Unterlage andere Anwuchsbedingungen, ein fehlender Tempersschritt kann zu signifikanten Änderungen der Materialbeschaffenheit führen.

2.4.2.3 Epitaxie

Eine hervorragend geeignete Methode zur Erstellung von Modellsystemen bietet die Epitaxie auf einkristallinen Substraten. Für CuGaSe_2 eignet sich dazu wegen seiner bei Raumtemperatur nur um 0.7 % abweichenden Gitterkonstanten GaAs, das für die Fertigung von Hochfrequenzbauteilen in außerordentlich hoher Qualität verfügbar ist. Dabei kann zwischen semiisolierendem und unterschiedlich stark p- bzw. n-dotiertem Material gewählt werden, je nach dem angestrebten Untersuchungsziel.

Die Epitaxie selbst kann im Ultrahochvakuum durch Aufdampfen der elementaren Bestandteile¹⁰ oder durch die Metall-Organische Gasphasenepitaxie (MOVPE)¹¹ erfolgen. Letz-

¹⁰Molekularstrahlepitaxie, engl. MBE

¹¹engl. Metall Organic Vapour Phase Epitaxy; sie kann auch zur Herstellung polykristalliner Schichten herangezogen werden, was mit MOCVD, engl. Metall Organic Chemical Vapour Deposition bezeichnet wird

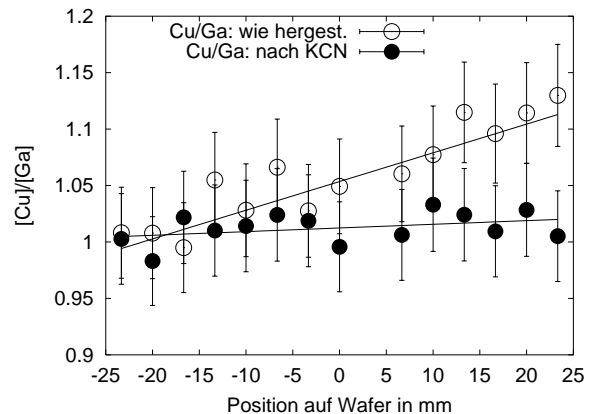


Abbildung 2.13: Kupfergradient entlang der Gasflußrichtung. EDX-Messung vor und nach einer Ätzbehandlung mit KCN. Die Fehlerbalken bezeichnen den relativen Fehler gegenüber dem Kalibrierstandard von $\pm 1\%$ (Abschnitt 2.4.2.2)

tere Methode wurde zur Herstellung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben benutzt.

Epitaktische Proben eignen sich aufgrund der geringen Dichte struktureller Defekte (wie in Abschnitt 2.4.2.1 gezeigt) hervorragend für optische Messungen wie Photolumineszenz und für elektrische Transportmessungen im Magnetfeld. Sie wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung der zur Dotierung beitragenden Defekte, der Ladungsträgerbeweglichkeit und -konzentration herangezogen.

Bei der Herstellung von Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung wurde ein Nachteil der MOVPE-Anlage ausgenutzt: Da die Kupferverbindung schon bei sehr niedrigen Temperaturen pyrolysiert, nimmt ihr Partialdruck entlang des Substratdurchmessers merklich ab, womit ein lateral inhomogener Kupferanteil in der Schicht verbunden ist, der mit EDX (Abb. 2.13) nachgewiesen werden kann. Wie in Abschnitt 2.3.1 diskutiert, findet sich der Kupferüberschuß dabei in einer Cu_xSe

Fremdphase, die durch KCN entfernt werden kann. Die Änderung in der integralen Zusammensetzung ist in 2.13 augenscheinlich: Nach der Ätzbehandlung besitzen alle Proben im Rahmen der Meßgenauigkeit dasselbe Metallverhältnis $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$.

Normalerweise wird durch Rotation des Substrates dieser Gradient weitgehend vermieden, worauf bei der Herstellung der untersuchten Proben absichtlich verzichtet wurde. So konnten durch den Kupfergradienten in einem Prozeßlauf zirka 10 Proben mit unterschiedlichem Kupfer-zu-Galliumverhältnis gewonnen werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden sowohl diese Schichten als auch unter Rotation hergestellte, ansonsten aber identische Proben für Hall-Messungen (Kapitel 6) herangezogen. So konnte der Einfluß der Inhomogenität der einzelnen Probe auf die Messung separat untersucht werden.

Die nominelle Schichtdicke betrug stets 400 nm. Die Schichtdicke wird zunächst über die Wachstumszeit festgelegt. Schichtdickenmessungen erfolgen an Bruchkanten im Rasterelektronenmikroskop, wie zum Beispiel in Abbildung 2.16 gezeigt, wurden aber nicht an allen Schichten durchgeführt. Da die MOVPE-Anlage jedoch sehr reproduzierbar die gleichen Schichtdicken liefert, wie stichprobenartige Messungen ergeben haben, kann von einer im Rahmen der Meßgenauigkeit gleichen Schichtdicke aller Proben ausgegangen werden.

2.4.2.4 Polykristallines Material

Durch Wahl eines amorphen oder mikrokristallinen Substrates wie Glas oder Molybdän auf Glas können in derselben MOVPE-Anlage polykristalline Schichten abgeschieden werden, was mit MOCVD¹² bezeichnet wird. Dies ermöglicht den Vergleich epitaktischer Modell-

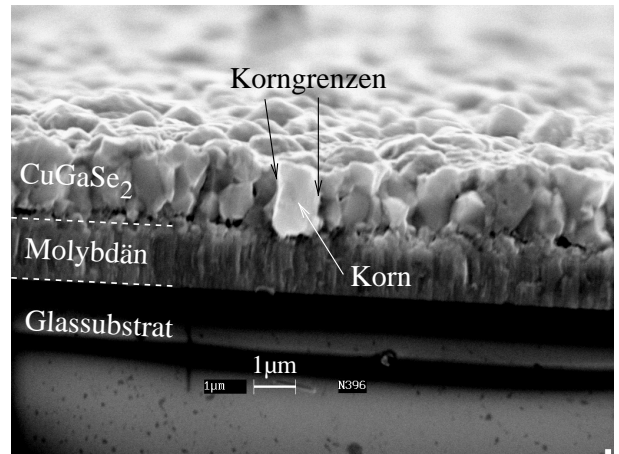


Abbildung 2.14: Polykristalline Schicht auf einem mit Molybdän beschichteten Glassubstrat. REM-Bild an einer Bruchkante

schichten mit polykristallinen Schichten, wie sie auch für die Herstellung ganzer Solarzellen Verwendung finden und vornehmlich mittels Hochvakuumabscheidungsverfahren, wie thermisches Aufdampfen oder Sputtern (Abschnitt 2.2) hergestellt werden. Der namensgebende Unterschied zu den epitaktischen Filmen ist die Ausbildung von meist mikroskopisch kleinen *Kristalliten* oder „Körnern“ (vgl. Abb. 2.14). Innerhalb eines Kristallits liegt das Material zwar in hochgeordneter Form vor, diese Ordnung ist jedoch spätestens nach wenigen μm durch eine *Korngrenze* unterbrochen und wird im nächstgelegenen Korn in meist anderer Ausrichtung fortgesetzt.

Demzufolge wird einem Strom im Gegensatz zur epitaktischen Schicht immer wieder eine Barriere in den Weg gestellt, an der der Verlauf der Bänder gestört ist. Streuung und Rekombination sind hier um ein Vielfaches wahrscheinlicher als im ungestörten Kristall. Für den in einer Solarzelle vorherrschenden Strom senkrecht zum Substrat und damit parallel zu den (meisten) Korngrenzen, spielt diese Tatsache eine untergeordnete Rolle. Bei lateralen Messungen

¹²engl. Metall Organic Chemical Vapour Deposition

in der Schicht, wie zum Beispiel zur Ausnutzung des Hall-Effektes, müssen viele tausend Korngrenzen überwunden werden, so daß diese Effekte das Verhalten dominieren und damit die Messung zur Charakterisierung der Schicht im Hinblick auf deren Funktion im Bauteil unbrauchbar machen.

Zumindest zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration kann mit Einschränkungen die Spannungsabhängigkeit der Kapazität von Hetero-p-n-Übergängen ausgenutzt werden. Polykristalline Einzelschichten wurden deshalb im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht für elektrische Messungen herangezogen, wohl aber für die strukturellen Untersuchungen in Kapitel 4.

2.4.3 Heterostrukturen

Der nächste Schritt auf dem Weg von dem Modellsystem der Einzelschicht zur vollständigen Solarzelle ist die Heterostruktur. Durch abruptes Wechseln der Ausgangsverbindungen kann in der MOVPE ein Materialwechsel in die Schicht integriert werden. Der Wechsel erfolgt im Idealfall schneller als die Abscheidung einer Monolage, so daß die Grenzfläche atomar scharf ausgebildet wird. Auf diese Art wurden epitaktische CuGaSe_2 -ZnSe-Heteroübergänge in der MOVPE auf p-leitendem GaAs hergestellt, die sich durch Aufputtern von n-dotiertem ZnO als Fensterschicht und metallischer Front- und Rückseitenkontakte zu Solarzellen weiterverarbeiten ließen, wie in Abbildung 2.15 schematisch dargestellt ist.

Das ZnSe ersetzt dabei das sonst nachträglich im chemischen Bad abgeschiedene CdS als Pufferschicht. In einem MOCVD-Prozeß abgeschiedenes ZnSe ist sowohl wegen der geringeren Giftigkeit seiner Bestandteile als auch wegen des monolithischen Prozesses von industriellem Interesse.

Laterale Transportmessungen sind an Hete-

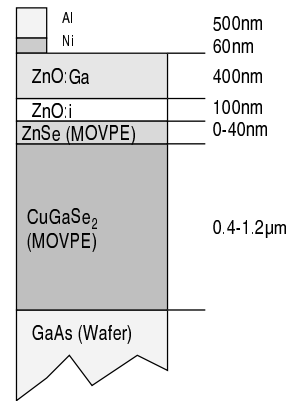


Abbildung 2.15: Schematischer Aufbau einer epitaktischen Solarzelle, die auf einer CuGaSe_2 -ZnSe Heterostruktur basiert

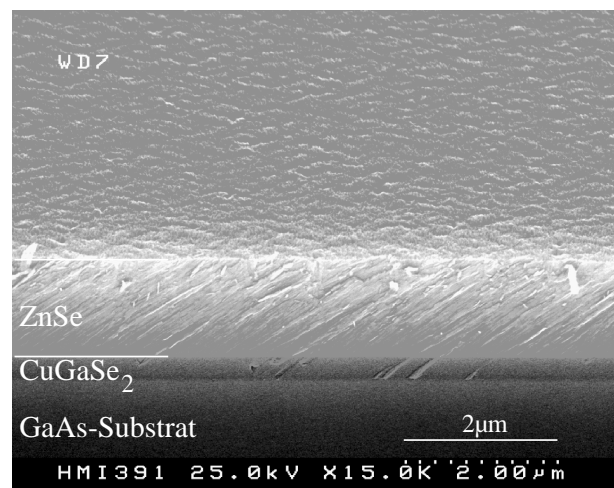


Abbildung 2.16: Epitaktische CuGaSe_2 -ZnSe Heterostruktur (noch ohne ZnO). REM-Aufnahme an einer Spaltkante

rostrukturen nicht mehr möglich, dafür können jedoch Kennlinien- und Kapazitätsmessungen diese wenigstens zum Teil ersetzen und zudem zusätzliche Informationen liefern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine ganze Reihe derartiger Heterostrukturen untersucht. Die CuGaSe_2 -Schicht entsprach dabei den schon für die Hall-Messungen verwendeten Schichten, ihre Dicke betrug entweder 400 nm oder in einzelnen Strukturen 1.2 μm . Die daran anschließende ZnSe -Schicht wurde unterschiedlich lange, zwischen einer und vier Minuten, aufgewachsen.

Hauptaugenmerk im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird auf den Absorber gelegt. Dabei wird das CuGaSe_2 im Vordergrund stehen, einzelne Aspekte der Weiterprozessierung werden jedoch an verwandten Chalkopyritdünnschichten diskutiert. Zu seiner elektrischen Charakterisierung sind folgende Proben typen verwendet worden (s.a. Tab. B):

- Für Hall-Messungen 400 nm dicke epitaktische Schichten auf GaAs (001)
- Für Kapazitätsspektroskopie
 1. epitaktische Solarzellen, basierend auf 400 nm bzw. 1.2 μm CuGaSe_2 - ZnSe -Heterostrukturen.
 2. polykristalline Solarzellen auf Molybdän/Glas-Substraten aus der MOCVD und der PVD mit einer Dicke des CuGaSe_2 -Absorbers zwischen 400 nm und 2 μm , die mit einem Standard-CdS-Puffer aus dem chemischen Bad versehen wurden.
 3. polykristalline Solarzellen auf Molybdän/Glas-Substraten, deren Absorber von Siemens Solar Industries hergestellt wurde. An ihnen wurde der Einfluß unterschiedlicher Prozessierungsverfahren für die Pufferschicht untersucht, die auch bei

den am HMI hergestellten Absorbern zum Einsatz kommen sollen.

4. polykristalline Solarzellen auf Molybdän/Glas-Substraten, deren Absorber aus CuInS_2 besteht. An diesen Zellen wurden verschiedene Oberflächenbehandlungen der freien Absorberoberfläche vor der Pufferabscheidung erprobt.