

Kapitel 3

Chemical Close-Spaced Vapour Transport Verfahren (CCSVT)

3. Chemical Close-Spaced Vapour Transport-Verfahren (CCSVT)

Zur Herstellung von polykristallinen und epitaktischen CuGaSe_2 -Dünnschichten wird eine Vielzahl von Beschichtungstechniken eingesetzt. Für alle Verfahren, sowohl auf physikalischen als auch chemischen Methoden basierend, gelten die gleichen Kriterien, um letztlich für die industrielle Produktion von Solarzellen-Absorbermaterial eingesetzt zu werden. Dazu zählen hohe Wachstumsraten bei gleich bleibender Reproduzierbarkeit der Schichtqualität, eine hohe Materialausbeute, niedrige Prozesstemperaturen und hohe Durchsatzraten. Auch unter diesen Aspekten müssen Laborprozesse hinsichtlich ihrer potentiellen Industrierelevanz betrachtet werden. Der in diesem Kapitel vorgestellte CCSVT-Prozess ist ein möglicher Anwärter für die industrielle Fertigung von Chalkopyritabsorbermaterial.

In Abschnitt 3.1 werden zunächst die üblicherweise eingesetzten Abscheideverfahren für Chalkopyritabsorberschichten vorgestellt und hinsichtlich ihrer Prozesscharakteristika kurz miteinander verglichen, um die Vorteile des in dieser Arbeit verwendeten CCSVT-Verfahrens hervorzuheben. Im sich anschließenden Abschnitt 3.2 wird der Reaktoraufbau beschrieben. Für die Herstellung von hocheffizienten CuGaSe_2 -Solarzellen-Absorberschichten wurde ein Zwei-Stufen-Prozess entwickelt [Rusu04], der in Abschnitt 3.3 vorgestellt wird. Dabei werden die einzelnen Prozessschritte vorgestellt, die ablaufenden Reaktionen erläutert sowie strukturelle und kompositionelle Einflüsse der Prozessparameter auf das Schichtmaterial beschrieben.

Die für die vorliegende Arbeit relevanten Proben lagen, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erwähnt, im Kompositionsbereich CuGaSe_2 - CuGa_5Se_8 vor. Für die Herstellung dieser Proben in Form von Dünnschichten wurde der in Abschnitt 3.3 vorgestellte Standardprozess verändert und auf die erwünschten kompositionellen Schichteigenschaften angepasst. In Abschnitt 3.4 werden sowohl die veränderten Prozessparameter beschrieben, als auch die Proben vorgestellt, deren Untersuchung in Kapitel 4 ausführlich vorgestellt wird.

3.1 Herstellungsverfahren für Chalkopyrit-Dünnschichten

Für die Herstellung von Chalkopyrit-Dünnschichten für die Solarzellenanwendungen wird eine Vielzahl von Verfahren eingesetzt [Lux00]. Dazu gehören unter anderem die physikalische Ko-Verdampfung (PVD), die Molekularstrahlepitaxie (MBE), die chemische Gasphasendeposition (CVD), ionengestützte Ablationsprozesse (Sputtern), Lasergestützte Deposition (PLD), metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE).

Die gegenwärtig höchsten Wirkungsgrade von Dünnschicht-Solarzellen werden mit Absorberschichten erzielt, die mittels PVD hergestellt werden. Bei diesem Verfahren werden die entsprechenden Elemente einzeln, bei Quellentemperaturen im Bereich von 1000°C , verdampft. Durch die gezielte Variation der Verdampfungsraten ist eine sehr gute Prozesskontrolle hinsichtlich der kompositionellen Anforderungen möglich. Nachteile dieser Verfahrenstechnik sind neben der hohen Quellentemperatur die an das System gestellten Vakuumanforderungen, geringe Wachstumsraten und geringe Materialausbeuten. Vorteile sind die hohe Qualität und die präzise, kompositionelle Kontrolle der hergestellten Schichtproben.

Bei sequentiellen Prozessen werden die benötigten metallischen Legierungen mittels Kathodenerstäubung (Sputtern) auf den nicht vorgeheizten Substraten aufgebracht und in einem anschließenden Heizvorgang zu

den entsprechenden ternären Verbindungen umgesetzt. Um den Verlust an Selen oder Schwefel zu minimieren, wurde der Prozess dahingehend variiert, diese beiden Elemente in Form von Chalkogenwasserstoffen während des Heizvorgangs anzubieten (Siemens Prozess). Schwefel und Selen können aber auch in elementarer Form in einem geschlossenen Reaktionsvolumen zusammen mit den metallischen Vorläuferschichten erhitzt werden, sodass die Chalkogene aus der Gasphase angeboten werden und sich die gewünschte Schicht bilden kann [Siem01]. Diese Prozesse werden als „Rapid Thermal Process“ (RTP) bezeichnet und zeichnen sich durch hohe Wachstumsraten und Materialausbeuten aus.

Material hoher Qualität in Form epitaktischer Schichten kann mittels der metallorganischen Gasphasenabscheidung (MOCVD) hergestellt werden, wobei durch thermische Zersetzung der metallorganischen Edukte die entsprechenden Elemente auf den geheizten Substraten abgeschieden werden und es zur Bildung der Verbindungen kommt. Diese Schichten finden jedoch nur in Spezialanwendungen Verwendung, da ihre Herstellung aufgrund der geringen Depositionsraten und teuren Ausgangsstoffe für die großindustrielle Produktion ungeeignet ist.

Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) basiert auf dem üblicherweise für die Einkristallherstellung verwendeten chemischen Gasphasentransport (CVT). Für letzteres werden die entsprechenden vorsynthetisierten Endverbindungen unter Zugabe eines Transportmittels (z.B. Jod) in einer Quarzglasampulle zu den entsprechenden Einkristallen umgesetzt. Der Transport erfolgt in geschlossenen Systemen unter Konvektion und Diffusion und die Abscheidung durch Einstellung eines Temperaturprofils. Das Ergebnis dieser Methode sind Einkristalle von hoher Qualität, eine hohe Materialausbeute aber geringe Wachstumsrate. Die CVD unterscheidet sich vom CVT unter anderem durch die Verwendung eines offenen Systems, das auch für die Herstellung von Dünnschichten genutzt werden kann. In [Meye00] ist der Aufbau und das Funktionsprinzip der CVD ausführlich beschrieben.

Bei der chemischen Gasphasenabscheidungen (CVD) werden binäre, feste Ausgangsmaterialien verwendet, die durch das Anbieten von Halogenwasserstoffen bei erhöhten Temperaturen in flüchtige Bestandteile umgewandelt und mittels eines Transportgases zum Substrat transportiert werden, wo sie zu den entsprechenden Verbindungen umgesetzt werden. Diese Prozesse stellen nicht so hohe Vakuum- und Temperaturanforderungen, wie das z.B. für die PVD der Fall ist (Prozesstemperatur $\approx 600^\circ\text{C}$ und Prozessdruck $\approx 100\text{mbar}$) und erreichen ein ausgeglichenes Verhältnis von Schichtqualität zu Depositionsraten.

Der chemischen Gasphasentransport über kurze Distanzen (CSVT) gehört ebenfalls zur halogenunterstützten Gasphasenabscheidung. Bei diesem Prozess wird in einem geschlossenen System das Ausgangsmaterial tablettenförmig angeboten und durch Zugabe eines Halogens (z.B. Jod) und Einstellung eines Temperaturgradienten zwischen der Quellen- und der Substratseite ein Transport induziert. Dieser Prozess zeichnet sich durch hohe Wachstumsraten ($1\mu\text{m}/\text{min}$ – wegen des kurzen Transportweges) und nahezu vollständige Umsetzung des Quellenmaterials aus und wurde bereits für die Herstellung von Dünnschicht-Absorbermaterial eingesetzt [Djes93, Mass93, Mass97].

Am HMI wurde zusammen mit der Firma AIXTRON ein CCSVT-Verfahren entwickelt [Pat], das Prozesseigenschaften von CVD, CSVT und RTP kombiniert. Das binäre Quellmaterial (Ga_2Se_3) liegt pulverförmig vor und wird mittels des halogenunterstützten Transports unter Verwendung eines $\text{HCl}:\text{H}_2$ Gasgemisches in einem offenen System in gasförmige Komponenten umgesetzt (CVD). Dabei werden, je nach Konzentrationsverhältnis der beiden Gase (HCl und H_2) zueinander, Galliummono- und -polychloride sowie Selenwasserstoff gebildet. Diese gelangen über kurze Distanz (CSV T) zu einem Substrat und werden dort mit der Kupfervorläuferschicht zu den entsprechenden binären und ternären Verbindungen umgesetzt (RTP). (Über die erfolgreiche Herstellung ternärer Chalkopyrit-Dünnschichten mittels CVD, basierend auf dem halogenunterstützten Transport von Ga_2Se_3 in Kombination mit Kupfervorläuferschichten, wurde in [Fuer02] berichtet.) Wie bereits für den CSV T-Prozess beschrieben, wird der Transport der gasförmigen Komponenten durch die Einstellung eines Temperaturgradienten zwischen der Quell- und Substratseite des Reaktorvolumens induziert. Der Aufbau des verwendeten CCSVT-Systems sowie die exakten Prozesscharakteristika und -abläufe für die Herstellung von CuGaSe_2 -Dünnschichtmaterial werden in den folgenden Abschnitten 3.2 und 3.3 näher beschrieben.

Durch die Kombination von Eigenschaften der unterschiedliche Prozesse (CVD, CSV T, RTP) konnte ein neues Verfahren entwickelt werden, mit dem hohe Wachstumsraten, hohe Materialausbeuten, gute Reproduzierbarkeit, hohe Schichtqualität und ein hoher Durchsatz erreicht werden konnten. Diese Faktoren ermöglichen eine unkomplizierte Implementierung in die industrielle Produktion.

3.2 Aufbau des CCSVT-Reaktors

In Abbildung 3.1 ist eine Skizze des CCSVT-Reaktors dargestellt, der für die Herstellung des in der vorliegenden Arbeit verwendeten Schichtmaterials eingesetzt worden ist. Dieser besteht aus einem Reaktor, in dem der eigentliche Prozess abläuft und einer Quarzummantelung, die es ermöglicht den Reaktionsraum zu evakuieren oder mit den entsprechenden Inert- oder Prozessgasen zu fluten. Letztere werden durch den Gaseinlass in den Reaktor eingeleitet und die Flussraten über Massenflussregler gesteuert. In diesem liegt das binäre Quellmaterial Ga_2Se_3 pulverförmig (Korngrößenverteilung zwischen 30 - 500 μm) in einem Quellboot aus Graphit vor. Die Substrate (Standard-Fensterglas/ Molybdän/ Kupfer) befinden sich in einem Substrathalter, mit der Kupferseite zum Quellmaterial gerichtet. Dabei können pro Durchlauf 9 Substrate mit den Abmessungen 2.54 x 2.54 cm^2 oder jeweils 1 Substrat der Größe 5 x 5 cm^2 oder 10 x 10 cm^2 im bestehenden Aufbau prozessiert werden. Mittels der Abstandshalter kann die Höhendifferenz zwischen Substraten und Quellmaterial, mit Werten zwischen 8 und 18 Millimetern, verändert werden.

Oberhalb und unterhalb der Quarzummantelung sind Heizstrahler so angeordnet, dass diese entweder die Substrat- (oben) oder die Quellseite (unten) des Reaktors heizen. Die Temperaturkontrolle bzw. -regelung wird über zwei Thermoelemente gesteuert, die sich in den Graphitblöcken oberhalb des Substrathalters und unterhalb des Quellbootes befinden. Dadurch können die Temperaturen von Substrat- und Quellseite unabhängig voneinander gesteuert werden.

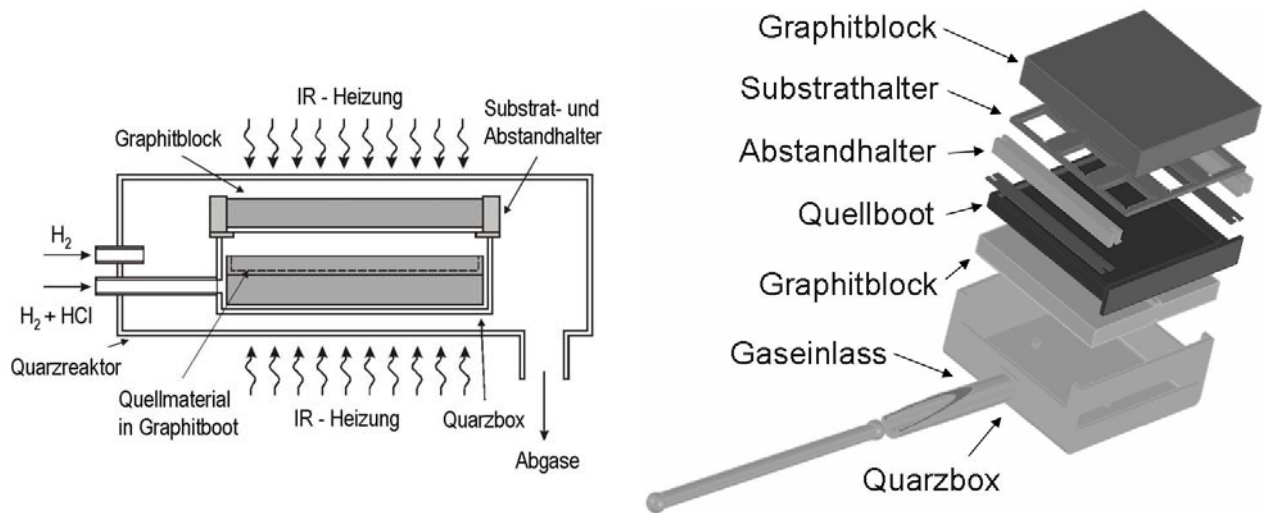


Abbildung 3.1. Skizze des CCSVT-Systems (links) und des Reaktors (rechts) (Grafik zur Verfügung gestellt von S. Wiesner).

3.3 CCSVT-Standardprozess für $CuGaSe_2$ -Dünnschichtherstellung

Mit dem CCSVT Verfahren konnten bereits hocheffiziente $CuGaSe_2$ -Solarzellenabsorber hergestellt werden. Für die Prozessierung dieser Schichten wurde ein Zwei-Stufen Prozess entwickelt [Rusu04], der im Folgenden erläutert wird und als Standardprozess beschrieben ist. Zunächst werden allerdings die vorbereitenden Schritte näher beschrieben, die zwar nicht charakteristisch für den Standardprozess, jedoch unerlässlich für die Herstellung (bezüglich der Komposition) homogener Dünnschichten waren.

Vor jedem Prozess musste überprüft werden, dass das Ga_2Se_3 -Quellmaterial homogen im Quellboot verteilt war und keine Höhendifferenzen vorlagen oder Teile des Quellbootbodens unbedeckt waren. Beides führte zu inhomogenen Schichteigenschaften, wie aus eigenen Experimenten geschlossen werden konnte. Üblicherweise wurden pro Prozess 1-3 Schichtproben auf $2.54 \times 2.54 \text{ cm}^2$ Substraten hergestellt. Die übrigen Positionen des Substrathalters wurden mit unbeschichteten Glassubstraten belegt. Der Reaktor wurde in einer unter N_2 -Inertgasatmosphäre befindlichen Handschuhbox beladen.

Nach diesen vorbereitenden Schritten wurde der Reaktor geschlossen und mit H_2 gespült, bevor der gesamte Kern des Reaktors unter der reduzierenden H_2 -Atmosphäre bei 800 mbar, bei konstantem Wasserstoffzufluss, auf 520°C aufgeheizt wurde und bei dieser Temperatur für 60 min verblieb. Dieser Schritt diente hauptsächlich zur Entfernung der nativen Kupferoxide auf der Substratoberfläche und wurde als Tempersschritt 1 bezeichnet. Diese Oberflächenoxide bildeten sich aus, da die verwendeten Substrate in anderen Anlagen mittels Kathodenzerstäubung (Sputtern) oder durch thermisches Aufdampfen hergestellt worden sind und über einen Zwischenschritt an Umgebungsatmosphäre in die Inertgas-Handschuhbox des CCSVT-Systems eingeschleust wurden.

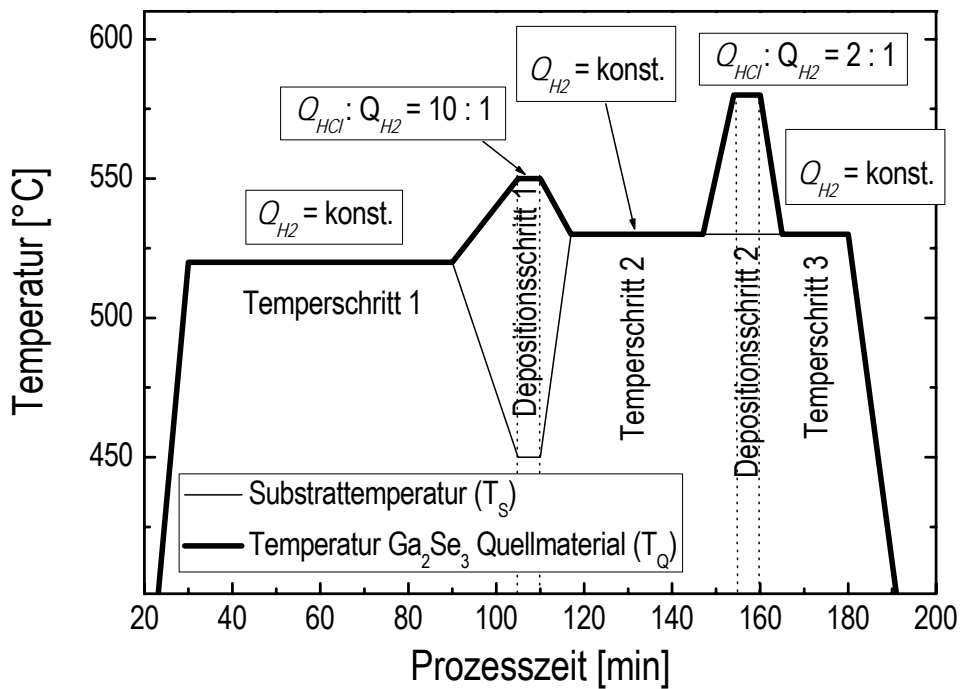


Abbildung 3.2. Standardprozesscharakteristika des CCSVT Prozesses für die Herstellung von CuGaSe_2 -Dünnschichten (Grafik zur Verfügung gestellt von M. Rusu).

Im sich anschließenden Abschnitt, der als Depositionsschritt 1 (t_1) bezeichnet wurde, betragen die Substrat- und Quelltemperaturen $T_s = 450^\circ\text{C}$ und $T_Q = 550^\circ\text{C}$, die Gasmengen $Q_{\text{HCl}} = 110 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ und $Q_{\text{H}_2} = 10 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Das binäre Quellmaterial wird durch die Trägergase in die gasförmigen Galliummono- und -polychloride sowie Selenwasserstoff umgesetzt, die mit dem elementaren Kupfer auf den Substraten reagieren und eine feste Lösung aus Kupferseleniden und CuGaSe_2 bilden. Die durchschnittliche Wachstumsgeschwindigkeit während dieses Schrittes betrug $230\text{-}240 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$.

Der Versuch, qualitativ hochwertiges CuGaSe_2 für Solarzellenanwendungen mit einem Ein-Stufen-Prozess, basierend auf dem ersten Depositionsschritt, herzustellen, schlug fehl. Diese Schichten enthielten Sekundärphasen in Form von Kupferseleniden und wiesen somit inhomogene Kompositionsverteilungen auf. Durch die Einführung des Zwei-Stufen-Prozesses konnte dieses Problem gelöst werden. Zunächst wurde zu diesem Zweck ein weiterer Tempersschritt (2) bei $T_s = T_Q = 530^\circ\text{C}$ und konstantem Wasserstoffgasfluss (Q_{H_2}) nach der Deposition durchgeführt, bevor der zweite Depositionsschritt (t_2) begann. Bei diesem betrug das Verhältnis der Gasmengen von HCl zu H_2 (2:1) ($Q_{\text{HCl}} = 70 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ und $Q_{\text{H}_2} = 35 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$) und die Substrat- bzw. Quelltemperaturen $T_s = 530^\circ\text{C}$ bzw. $T_Q = 580^\circ\text{C}$. Bei einer Temperatur von 530°C liegen die Kupferselenide quasi-flüssig vor [Jitsu98, Klen93a] und bilden eine hochreaktive Schichtoberfläche, an der das Gallium und Selen, das über die Gasphase angeliefert wird, direkt umgesetzt wird.

Durch die geringere Transportgaskonzentration und die geringere Temperaturdifferenz zwischen Substraten und Quellmaterial kann eine kompositionelle Feinabstimmung durch die Wahl der Prozessdauer des Depositionsschrittes 2 (t_2) durchgeführt werden, da die Depositionsrate geringer war. Dies äußert sich direkt in der geringeren Wachstumsrate von $60 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$, bis die Kupferselenide komplett umgesetzt sind und $10 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$, wenn das Schichtmaterial einphasig in der Chalkopyritphase vorliegt [Rusu04].

Abschließend wird wieder unter konstantem Wasserstoffzufluss bei $T_S = T_Q = 530^\circ\text{C}$ der Temperschnitt 3 für 15 min durchgeführt, bevor der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Das Ergebnis dieses Standardprozessregimes waren CuGaSe_2 -Dünnschichten mit Schichtdicken im Bereich von 1.8-2.0 μm in einem Kompositionsbereich von CuGaSe_2 - $\text{CuGa}_{1.4}\text{Se}_{2.6}$.

3.4 (CuGaSe_2 - CuGa_5Se_8)-Schichtmaterialherstellung mittels CCSVT

Die reproduzierbare Herstellung, der für die Untersuchung notwendigen galliumreichen CuGa_xSe_y -Schichten (Abschnitt 3) machte es erforderlich, das auf die Synthese von leicht galliumreichen CuGaSe_2 -Absorberschichten optimierte Standard-Prozessregime (Abschnitt 3.3) zu verändern. Dabei sind die Depositionszeiten als variable Prozessparameter behandelt und entsprechend der gewünschten gallium- und selenreicheren Endzusammensetzung der Schichten verändert worden. Durch diese Prozessvariationen konnte erfolgreich Schichtmaterial im Kompositionsbereich von CuGaSe_2 bis CuGa_5Se_8 hergestellt werden.

Die Gesamtdpositionszeit setzt sich aus der Dauer der zwei Depositionsschritte t_1 und t_2 zusammen (Abschnitt 3.3) und musste für die Herstellung der gallium- und selenreicheren Schichtzusammensetzungen verlängert werden. Eine weitere Veränderung im Gegensatz zum Standardprozess war die Verringerung der Kupfervorläuferschichtdicke von $d_{\text{Kupfer}} \approx 250\text{nm}$ auf $d_{\text{Kupfer}} \approx 125\text{nm}$. Diese wurde vorgenommen um erstens den Materialverbrauch nicht unnötig zu erhöhen und zweitens Schichtdicken in einem Bereich unterhalb von $4\mu\text{m}$ zu erhalten (Tabelle A.3 Anhang III). Hierzu wurden zwei variierte Prozessregime verwendet, die im Folgenden beschrieben werden und in Abbildung 3.3 skizziert sind:

- Um die Konzentration von Gallium und Selen in der Schicht zu erhöhen, waren in einer ersten Versuchsreihe (Probenserie 1, Tabelle A.3, Anhang III), bei gleichzeitiger Verlängerung der Gesamtdpositionszeit, die Depositionszeiten t_1 und t_2 identisch. Dieses Prozessregime wird infolge als Regime 1 bezeichnet. Durch Wahl dieser Prozessparameter sollte die Gesamtprozessdauer, verglichen mit verlängertem t_2 des Standardregimes, verkürzt werden, weil über höhere Wachstumsraten während des ersten Depositionsschrittes berichtet wurde (Abschnitt 3.3).

Die erste Serie gallium- und selenreicher CuGa_xSe_y -Schichten ist, basierend auf den Prozessparametern $t_1 = t_2$ und $d_{\text{Kupfer}} \approx 125\text{ nm}$, hergestellt worden (Tabelle A.3, Anhang III). Aufgrund der veränderten Dauer des ersten Depositionsschrittes (t_1), variierten auch die Schichtkompositionen nach diesem, bei unterschiedlicher Gesamtdpositionszeit. Es traten bei der Wahl dieses Prozessregimes Kompositionsabweichungen zwischen experimentell bestimmten und erwarteten $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnissen auf, worüber bereits bei der Herstellung von CuGaSe_2 -Dünnschichten mittels des Ein-Stufen-Prozesses berichtet wurde [Rusu05].

- Um eine bessere Kontrolle über die Endzusammensetzung der Schichten zu erlangen, wurde auf eine Eigenschaft des Standardprozesses zurückgegriffen. Bei diesem lagen die Proben, aufgrund der konstanten Depositionszeit t_1 , mit annähernd gleichen Kompositionen nach dem ersten Depositionsschritt vor. [Für die im Vergleich zum Standardsubstrat geringere Schichtdicke der Kupfer-Vorläuferschicht ($d_{\text{Kupfer}} \approx 125\text{nm}$ anstatt $d_{\text{Kupfer}} \approx 250\text{nm}$) ist die Depositionszeit $t_1 = 2.5\text{ min}$ gewählt worden.] Für dieses Syntheseregime

konnte eine Korrelation zwischen t_2 und der Schichtzusammensetzung bestimmt werden (Abbildung 3.4), die es ermöglichte, die Prozesszeiten entsprechend der gewünschten Zusammensetzung von Proben gezielt zu wählen. Im weiteren Verlauf kam dieses aufgrund der besseren Prozesskontrolle zur Anwendung, wird als Regime 2 bezeichnet und konnte ohne Probleme auch auf unterschiedlichen Ausgangskupfer-schichtdicken angewandt werden. So wurden z.B. für optische Untersuchungen (Abschnitt 4.4.1) semi-transparente, gallium- und selenreiche CuGa_xSe_y -Schichten aus dünnen ($d_{\text{Kupfer}} \approx 32\text{nm}$) Kupferschichten auf Glas hergestellt (Probenserie 4, Tabelle A.3, Anhang III). Unproblematisch war dabei die Anpassung von t_1 und t_2 auf die verringerten Schichtdicken der Kupfer-Vorläuferschichten. Die Prozessparameter Substrat- (T_s) und Quellmaterialtemperatur (T_Q) sowie t_1 und t_2 sind in Abbildung 3.3 für die Regime 1 und 2 skizziert.

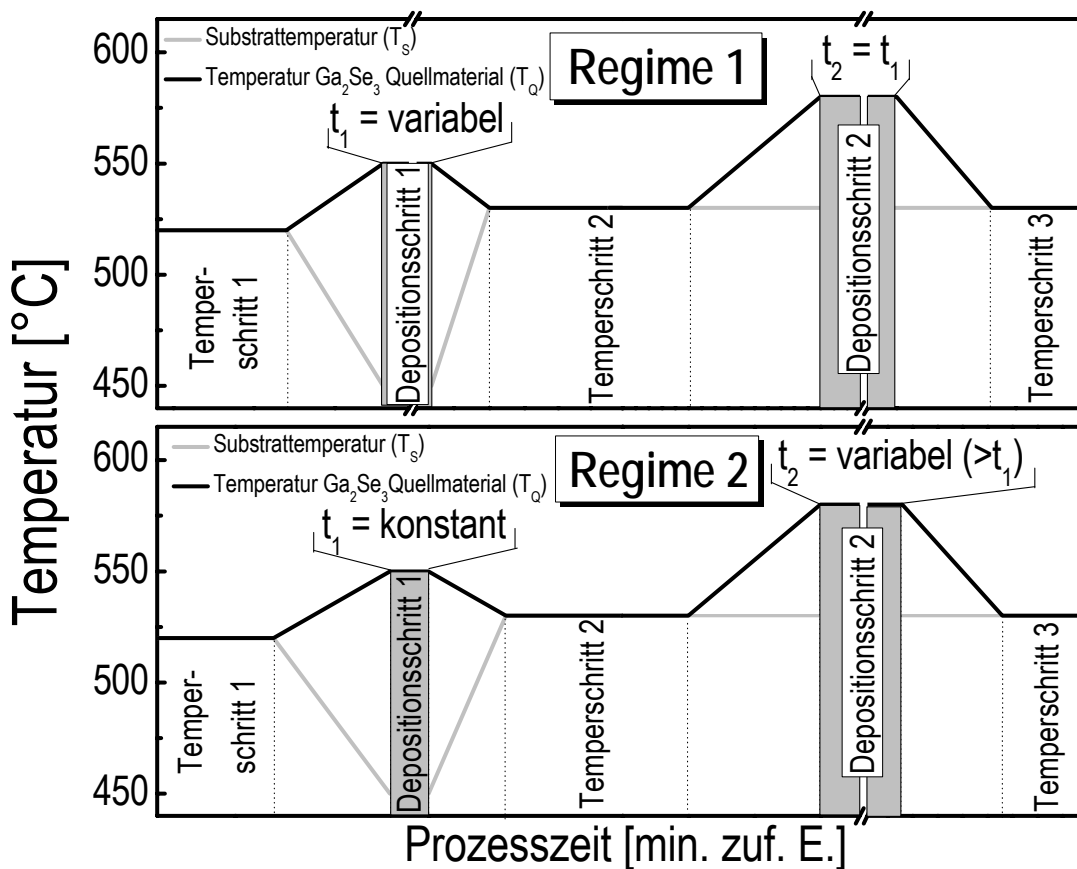


Abbildung 3.3. Darstellung der Temperaturen von Quellmaterial (schwarz) und Substrat (grau) in Abhängigkeit von der Prozesszeit für die Regime 1 (unten) und 2 (oben) zur Herstellung von galliumreichen CuGa_xSe_y Schichten mittels CCSVT. Letztere unterschieden sich vom Standard-Prozessregime durch variable Depositionszeiten 1 (t_1) und 2 (t_2) (unten) bzw. durch eine kürzere Depositionszeit 1 (t_1) und eine variable Depositionszeit 2 (t_2) (oben).

Die Abhängigkeit der Schichteigenschaften Komposition und Schichtdicke vom variierten Prozessparameter, der Depositionszeit 2 (t_2), ist in Abbildung 3.4 für die Proben der Serien 2, 3 und 4 gezeigt. Der Zusammenhang zwischen der Komposition, dargestellt durch das $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis bzw. der mittleren Schichtdicke, und der Depositionszeit 2 (t_2) kann für dünne Schichten auf Glas (Probenserie 4) durch eine lineare Abhängigkeit und für Probenserien 2 und 3 durch eine quadratische Abhängigkeit von t_2 dargestellt werden. Letztere Abhängigkeit weist auf eine diffusionslimitierte Reaktion hin, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht worden ist.

Die Schichtkomposition entwickelt sich in Abhängigkeit von t_2 entlang des pseudobinären Schnittes $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$. Aus diesem Grund ist das $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis für die Beschreibung der kompositionellen Eigenschaften der Schichten hinreichend genau. (Der Beweis für diese Behauptung wird in Kapitel 4, Abschnitt 4.1.1 geliefert.)

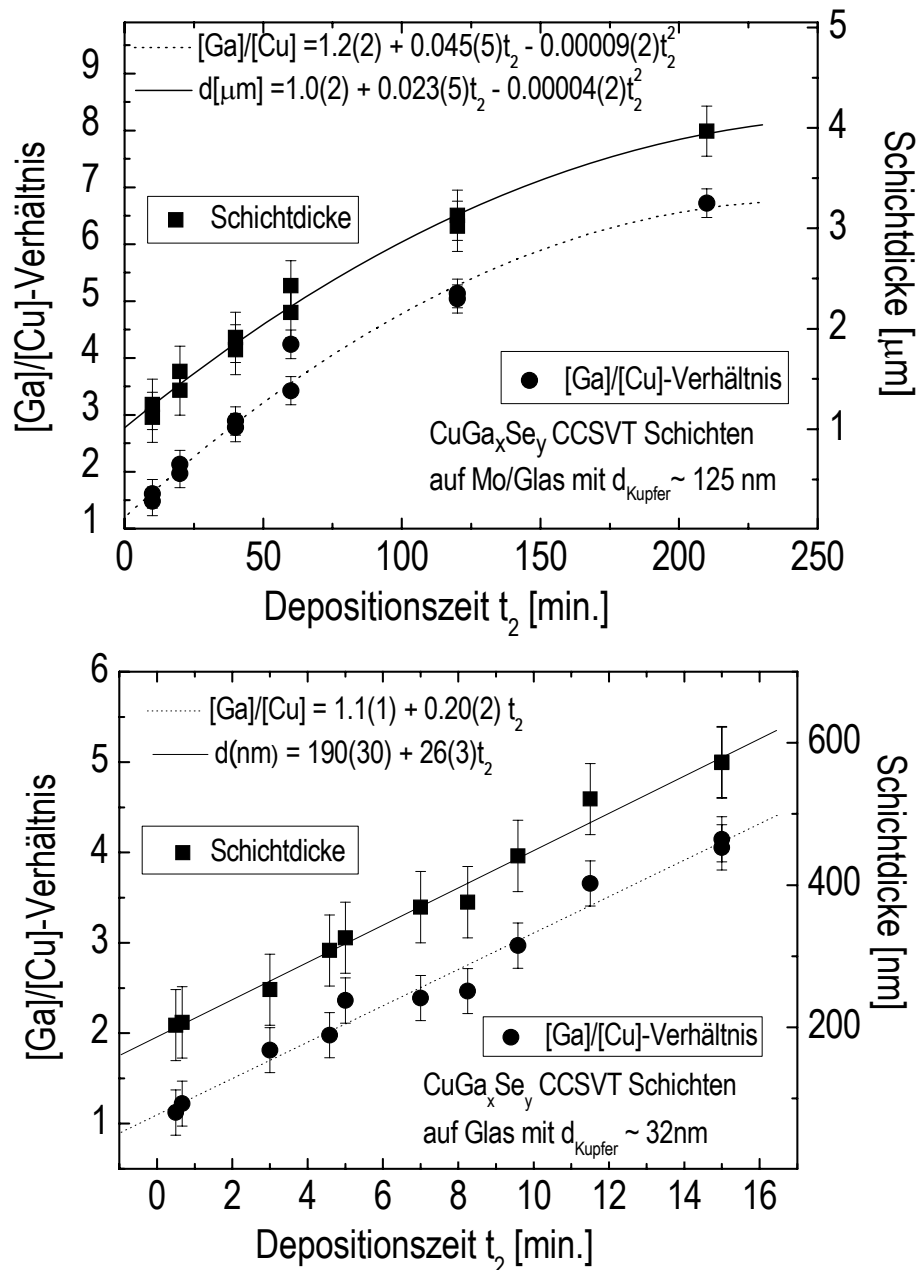


Abbildung 3.4. (oben) Zusammenhang zwischen t_2 und der mittleren Schichtdicke sowie dem integralen $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis der mittels CCSVT gewachsenen CuGa_xSe_y Schichten. Dargestellt sind die ermittelten Daten für Proben der Serien 2 und 3 ($d_{\text{Kupfer}} \approx 125 \text{ nm}$ Kupfer auf Mo/Glas Substraten) (oben), der Serie 4 ($d_{\text{Kupfer}} \approx 32 \text{ nm}$ Kupfer auf Glassubstraten) (unten) sowie in beiden Darstellungen die entsprechenden Fits.

3.5 Zusammenfassung Kapitel 3

Das standardmäßig für die Herstellung hocheffizienter CuGaSe_2 -basierter Solarzellen verwendete Chemical Close-Spaced Vapour Transport (CCSVT) Verfahren konnte erfolgreich für die Synthese von Dünnschichtmaterial im gesamten Kompositionsbereich CuGaSe_2 - CuGa_5Se_8 eingesetzt werden. Zunächst fand in diesem Kapitel ein Vergleich mit anderen Abscheidetechniken, die ebenfalls für die Synthese von Chalkopyrit-Dünnschichten zum Einsatz kommen, statt, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Vorteile des CCSVT-Verfahrens gelegt wurde (hohe Wachstumsrate $t_1 \approx 230 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$, hohe Materialausbeute, geringere Vakuumanforderungen $p_{\text{Prozess}} = 800 \text{ mbar}$ und niedrigere Prozesstemperaturen $T < 600^\circ\text{C}$). Anschließend wurde das Standardrezept für die Herstellung der hocheffizienten CuGaSe_2 -Dünnschichten beschrieben.

Der letzte Abschnitt dieses Kapitels befasst sich mit der Variation des Standardprozessregimes für die Herstellung von gallium- und selenreichen Dünnschichten im Kompositionsbereich CuGaSe_2 - CuGa_5Se_8 . Zwei Prozessregime sind dafür überprüft worden: Das Regime 1, charakterisiert durch identische Depositionszeiten t_1 und t_2 bei gleichzeitiger Variabilität der Gesamtdepositionszeit ($t_G = t_1 + t_2$) und das Regime 2 mit einer auf die Dicke der Kupfervorläuferschicht angepasste feste Depositionszeit 1 (z.B. 2.5min für $d_{\text{Kupfer}} \approx 125\text{nm}$ und 0.66 min für $d_{\text{Kupfer}} \approx 32 \text{ nm}$) und einer variablen Depositionszeit t_2 . Aufgrund einer besseren Kontrolle über die kompositionellen Schichteigenschaften wurde das Regime 2 für die Herstellung der Probenserien, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausführlich untersucht worden sind (Kapitel 4), verwendet.