

# 1 Einleitung

Am 1. April 2000 trat in der Bundesrepublik Deutschland das „Erneuerbare-Energien-Gesetz“ (EEG) in Kraft. Dieses vergütet jede Kilowattstunde Solarstrom, die in das öffentliche Netz eingespeist wird, mit 0,99,- DM. Die Zahl der Anträge im Rahmen des 100000-Dächer-Programms erhöhte sich in der Folge um ein Vielfaches. Man kann daher annehmen, daß die Nachfrage nach Solarmodulen in den nächsten Jahren weiter steigen wird [1]. Gleichzeitig sind im Rahmen der Europäischen Gemeinschaft Bestrebungen zu beobachten, durch ein Gemeinschaftsprogramm den Anteil erneuerbarer Energieträger am Bruttoenergieverbrauch der EU zu steigern [2]. Das politische Vorantreiben der Nutzung erneuerbarer Energieträger hat zudem Auswirkungen auf das Wachstum der Solarbranche. So sagt die Schweizer Privatbank Sarasin in einer Studie eine zweistellige Wachstumsrate des Wirtschaftszweigs bis 2010 voraus .

Dieser Aufwärtstrend in der Solarindustrie wird durch verstärkte Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Dünnschichtsolarzellen begleitet. Der bei der momentan vorherrschenden Siliziumtechnologie vergleichsweise hohe Materialverbrauch bedingt die Suche nach kostengünstigeren Materialien und effektiven Herstellungsmethoden. Solarzellen auf der Basis hochabsorbierender Verbindungshalbleiter besitzen laut einer EU-Studie das Potential, erneuerbare Energie auf dem momentanen Preisniveau fossiler Energieträger zu produzieren [2]. Als Absorbermaterial von Dünnschichtsolarzellen sind dünne (wenige  $\mu\text{m}$ ) und polykristalline Schichten von Verbindungshalbleitern bereits ausreichend, um einen dem Silizium vergleichbaren Anteil des Sonnenlichts zu absorbieren. Dies liegt am höheren Absorptionsvermögen dieser Materialien, die im Gegensatz zum Silizium eine direkte Bandlücke aufweisen. Die bisher höchsten Wirkungsgrade wurden dabei im Labormaßstab mit Solarzellen auf der Basis von Chalkopyritverbindungen erzielt. Mit dem Halbleiter  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  als Absorbermaterial wurde im Labormaßstab bereits mit  $\eta = 18,2\%$  ein Wirkungsgrad erreicht, der dem Wert von Si-basierten Solarzellen nahekommt [3]. Für Solarmodule, die durch die Verschaltung einzelner Solarzellen Verluste aufweisen, liegen die höchsten mit Chalkopyritverbindungen bisher erreichten Wirkungsgrade bei  $14,7\%$  [4]. Seit 1998 sind Solarmodule auf der Basis dieses Materialsystems auch kommerziell erhältlich (Siemens Solar, Kalifornien).

Vertreter dieser Materialgruppe sind auch  $\text{CuInSe}_2$  (Bandlücke  $E_g = 1,1\text{ eV}$ ) und  $\text{CuGaSe}_2$  ( $E_g = 1,7\text{ eV}$ ). Durch Substitution von In durch Ga und von Se durch S kann die Bandlücke beliebig variiert werden. Dadurch ist eine flexible Anpassung der Bandlückenenergie an das Sonnenspektrum möglich. Die hohe Strahlungsresistenz dieser Materialien ermöglicht prinzipiell auch eine extraterrestrische Anwendung [5].

Der Halbleiter  $\text{CuGaSe}_2$  weist mit seiner direkten Bandlücke von  $1,7\text{ eV}$  einen Wert am oberen Ende der Skala von Halbleitern auf, die für Solarzellen normalerweise verwendet werden. Schon 1977 berichtete Romeo über den Einsatz von kristallinem  $\text{CuGaSe}_2$  als Absorbermaterial in Solarzellen [6]. Im Jahr 1985 wurde erstmals über Dünnschichtsolarzellen mit einem Wirkungsgrad von etwa  $5\%$  berichtet [7]. Ein besonderer Interessenschwerpunkt bei der Erforschung von  $\text{CuGaSe}_2$  lag bei den hohen Ausgangsspannungen, die aufgrund der hohen Bandlücke des Materials zu erwarten sind. Daher würden wenige in Serie verschaltete Zellen dieses Materialtyps vergleichsweise geringe Stromverluste aufweisen. Schon früh findet sich in der Literatur die Vision einer Tandemsolarzelle von  $\text{CuInSe}_2$  in Kombination mit  $\text{CuGaSe}_2$  [7]. Während jedoch für  $\text{CuInSe}_2$  eine schnelle Entwicklung und Verbesserung des Wirkungsgrads durch Prozeßoptimierung zu verzeichnen ist, stagnierte für  $\text{CuGaSe}_2$  die Entwicklung für lange Zeit. Erst systematische Studien zur Verwendung von Cu- oder Ga-reichem Absorbermaterial und eine genauere Betrachtung der Grenzflächen der verwendeten Heterostrukturen brachte hier einen wesentlichen Fortschritt bei den erreichten Wirkungsgraden. So berichtete Nadenau inzwischen von einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Solarzelle auf der Basis polykristalliner Dünnschichten mit einem Wirkungsgrad von  $8,7\%$  [8].

Die bislang besten Dünnschichtsolarzellen werden durch physikalische Verdampfungsmethoden (engl.: physical vapour deposition PVD) hergestellt. Hierbei werden die Elemente für die p-leitende Absorberschicht  $\text{CuGaSe}_2$  koverdampft und in Kombination mit CdS und ZnO als n-leitendes Schichtsystem zu einer Solarzelle aufgebaut. Die so von Klenk 1993 präparierte Heterostruktur wies einen Wirkungsgrad von 6,2 % auf [9] und konnte von Nadenau durch Optimierung der Abscheidebedingungen der CdS-Schicht und Variation der Absorberstöchiometrie auf die bereits erwähnten 9,3 % gesteigert werden [10].

Die physikalischen Verdampfungsmethoden haben ihre Eignung zur industriellen Produktion von Solarmodulen jedoch noch nicht lückenlos unter Beweis gestellt. Es werden Abscheidemethoden gesucht, die eine großflächige Beschichtung von Substratmaterialien ermöglichen und einen effektiven Material – und Energieeinsatz aufweisen. Chemische Abscheidungsverfahren (engl. chemical vapour deposition CVD) unter Verwendung von Halogenen als Transportmittel bieten sich hier als Alternative an.

In der Einkristallzucht unterstützt der Einsatz von Halogenen das Kristallwachstum und führt zu Kristallgrößen, die ohne Verwendung von Halogenen nicht erreicht werden [11]. Die hohe Reaktivität der Halogene läßt die zugrunde liegenden chemischen Reaktionen nahe am Gleichgewicht ablaufen und ermöglicht zudem die Verwendung niedriger Substrattemperaturen im Vergleich zu physikalischen Verdampfungsmethoden. Die Züchtung solcher  $\text{CuGaSe}_2$ -Einkristalle erfolgt dabei stets in geschlossenen Systemen. Unter Verwendung von Jod als Transportmittel gezogene  $\text{CuGaSe}_2$ -Einkristalle erreichten als Absorber von Solarzellen bereits Wirkungsgrade von 9,7 % [12]. Die halogenunterstützte Herstellung von  $\text{CuGaSe}_2$ -Dünnschichten in einem geschlossenen System wird bisher nur von Massé berichtet. Hier wird unter Verwendung von Jod als Transportmittel und dem Verfahren des Gasphasentransports auf engem Raum (engl.: close-spaced vapour transport CSVT) die Abscheidung von  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten untersucht, deren Eignung als Absorberschichten für Solarzellen bislang noch nicht gezeigt wurde [13].

Um einen hohen Durchsatz von zu beschichtenden Substraten und die Verwendung großer Substrate zu ermöglichen, muß die chemische Gasphasenabscheidung möglichst in einem offenen System mit kontinuierlichem Gasfluß stattfinden. Bisher berichtete nur Matsumoto von der Herstellung epitaktischer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten unter Verwendung eines offenen Systems und Halogenen als Transportmittel. Die erforderlichen Gase wurden hierbei durch das Verdampfen von  $\text{CuCl}$  und  $\text{GaCl}_3$  hergestellt [14]. Offen ist also bisher, ob die für die Einkristallzucht beobachteten Vorteile bei der Herstellung von  $\text{CuGaSe}_2$  (große Kristallite und Gleichgewichtsprozesse) auch bei der Abscheidung von  $\text{CuGaSe}_2$ -Dünnschichten auftreten.

In dieser Arbeit wird daher erstmals von der Abscheidung polykristalliner  $\text{CuGaSe}_2$ -Dünnschichten mittels halogenunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung in einem offenen System berichtet. Erstmals wird eine systematische Charakterisierung dieser Schichten durchgeführt. Die chemischen, morphologischen und strukturellen Eigenschaften der Schichten sollten untersucht werden. Eine besonders wichtige Fragestellung war hierbei, ob die Stöchiometrie der Schichten durch Wahl geeigneter Prozeßparameter variabel einstellbar ist und welche strukturellen Defekte die dann abgeschiedenen Schichten aufwiesen. Auch eine spektroskopische Untersuchung dieser Defekte mit Photolumineszenz-Messungen bot sich an. Schließlich sollte die prinzipielle Eignung der so hergestellten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten als Absorber für Dünnschichtsolarzellen demonstriert werden.

Daher beschreibt der erste Teil dieser Arbeit (Kapitel 2) zunächst die bislang bekannten Eigenschaften von  $\text{CuGaSe}_2$ . Es wird auf die Chalkopyrit-Kristallstruktur eingegangen und ihre Charakterisierung mit Röntgendiffraktometrie erörtert. Raman-Spektroskopie wird als Methode zur Bestimmung von Fremdphasen vorgestellt. Das Phasenverhalten des Materials unter Berücksichtigung der auftretenden Eigendefekte und Methoden zur Bestimmung seiner chemischen Zusammensetzung werden anschließend diskutiert. Hierbei wird besonders auf energiedispersive

---

Röntgenanalyse und Atom-Absorptions-Spektroskopie und ihren Vergleich eingegangen. Abschließend werden die optischen Eigenschaften von  $\text{CuGaSe}_2$  erläutert und die Methode der Photolumineszenz-Spektroskopie zur Analyse der Defektstruktur vorgestellt. Nach diesen grundlegenden Betrachtungen folgt eine Beschreibung der chemischen Gasphasenabscheidung unter Verwendung von Halogenen in einem offenen System. Nach einer Erläuterung des Prinzips der CVD werden Betrachtungen zur Wahl der geeigneten Quellenmaterialien und Transportgase vorgenommen. Die Diskussion der theoretischen Berechnung der Gasphasenzusammensetzung schließt sich an. In einem letzten Abschnitt wird die Realisierung des CVD-Prozesses in dieser Arbeit anhand der zur Schichtabscheidung verwendeten CVD-Anlage besprochen. Hier werden die standardmäßig verwendeten Prozeßparameter vorgestellt.

Kapitel 3 stellt dann die Ergebnisse der morphologischen und strukturellen Charakterisierung der hergestellten  $\text{CuGaSe}_2$  zusammen. Zunächst wird die reproduzierbare Einstellbarkeit der Schichtzusammensetzung bei Verwendung von zwei binären  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - und  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ -Quellen demonstriert. Die Phasenbildung bei Variation der Gasphasenzusammensetzung wird diskutiert und mit theoretischen Berechnungen verglichen. Untersuchungen der Kristallitgröße und -form in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung und der Substrattemperatur verweisen auf die optimalen Abscheidebedingungen für die  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten. Eingehendere Untersuchung der Gitterkonstanten bei Variation des  $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Gehalts der Schichten gibt Aufschluß über die auftretenden Eigendefekte des Materials bei Stöchiometrieabweichungen. Auch das Auftreten von Fremdphasen bei Cu-reichen Abscheidebedingungen kann mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. In Zusammenfassung dieses Kapitels werden die Beobachtungen zum  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichtwachstum systematisiert.

Das anschließende Kapitel 4 beschäftigt sich mit Aspekten der optischen Charakterisierung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten. Es werden ausführliche Messungen zur Photolumineszenz Cu- und Ga-reicher  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten vorgestellt. Hierbei werden flache und tiefe Störstellen getrennt untersucht und mit den in Kapitel 3 abgeleiteten strukturellen Informationen korreliert. Im letzten Abschnitt wird die Eignung Ga-reicher  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten als Absorber in Dünnschichtsolarzellen demonstriert. Eine Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von beleuchteten und unbeleuchteten Solarzellen auf der Grundlage der in dieser Arbeit hergestellten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten zeigt das Potential der chemischen Gasphasenabscheidung für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen.