

3 Morphologische und strukturelle Charakterisierung

3.1 Chemische Zusammensetzung der Schichten und Abscheideraten

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung der CuGaSe₂-Schichten vorgestellt. Zunächst erfolgt ein Vergleich zwischen der Verwendung ternärer CuGaSe₂- und binärer Cu₂Se- und Ga₂Se₃-Quellenmaterialien bezüglich der Abscheidemenge und der Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten (Kapitel 3.1.1).

Für die Verwendung von zwei binären Quellen wird gezeigt, daß die Schichtkomposition durch geeignete Wahl der Gasphasenzusammensetzung reproduzierbar eingestellt werden kann und die Abscheidung sowohl Ga- als auch Cu-reicher CuGaSe₂-Schichten möglich ist (Kapitel 3.1.2.).

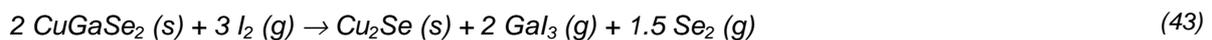
Schließlich werden tiefenaufgelöste Untersuchungen mit Auger- und Röntgenphotoemissions-Spektroskopie vorgestellt, die zeigen, daß keine Verunreinigung der Schichten durch das Transportgas auftritt (Kapitel 3.1.3.).

3.1.1 Reproduzierbarkeit der Abscheidung

Für die Deposition von Dünnschichten ist die Reproduzierbarkeit der Abscheidemengen und somit der morphologischen Eigenschaften der Schichten von besonderer Bedeutung. Auch die chemische Zusammensetzung der Schichten sollte unter Verwendung der gleichen Abscheideparameter stets konstant bleiben. Die Verflüchtigung des Quellenmaterials muß dabei so erfolgen, daß stets ein konstantes [Cu(g)]/[Ga(g)]-Verhältnis in der Gasphase herrscht. Daher sind an das Quellenmaterial folgende Bedingungen zu stellen:

1. Das Quellenmaterial verflüchtigt sich während einer Deposition in reproduzierbaren Mengen.
2. Die Zusammensetzung und Einphasigkeit des Quellenmaterials bleibt während einer Deposition und auch nach mehreren Depositionen konstant.
3. Die abgetragene Menge des Quellenmaterials ist unabhängig von der Oberfläche oder der Einfüllmenge.

Bei Verwendung der ternären CuGaSe₂-Quelle sind Bedingungen 1. und 2. nicht erfüllt (siehe Kapitel 2.2.2). Während der Verflüchtigungsreaktion kommt es zur Ausbildung einer Cu₂Se-Sekundärphase auf dem Quellenmaterial, so daß die Elemente Cu, Ga und Se nur in astöchiometrischem Verhältnis in die Gasphase gelangen (schematische Darstellung in Abbildung 16). Vernachlässigt man den Einfluß des Trägergases H₂, so läßt sich die Nettoreaktion der Verflüchtigung wie folgt formulieren:



Die gebildete Festphase Cu₂Se (s) verbleibt zum größten Teil als Feststoff auf der Oberfläche des Quellenmaterials und lediglich ein kleiner Teil verflüchtigt sich, so daß z.B. bei einer Temperatur von $T_{\text{Quelle}} = 600^\circ\text{C}$ ein theoretisches Verhältnis von Cu(g):Ga(g):Se(g) = 1:15:23 in der Gasphase vorliegt [65]. Dieses Verhältnis steigt bei Verwendung von H₂ als Trägergas und der entsprechenden Bildung von HI als transportrelevante Spezies noch weiter an.

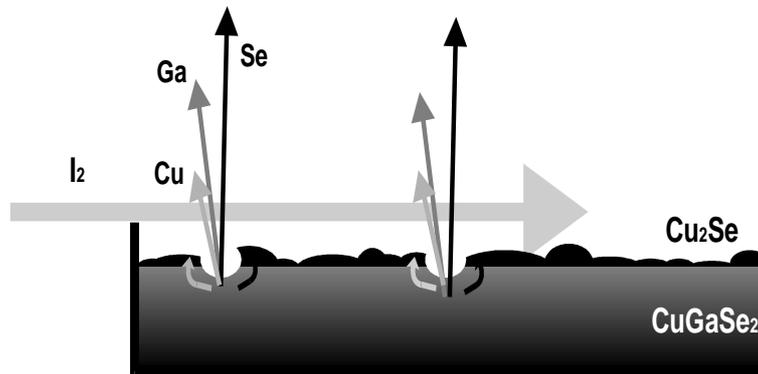


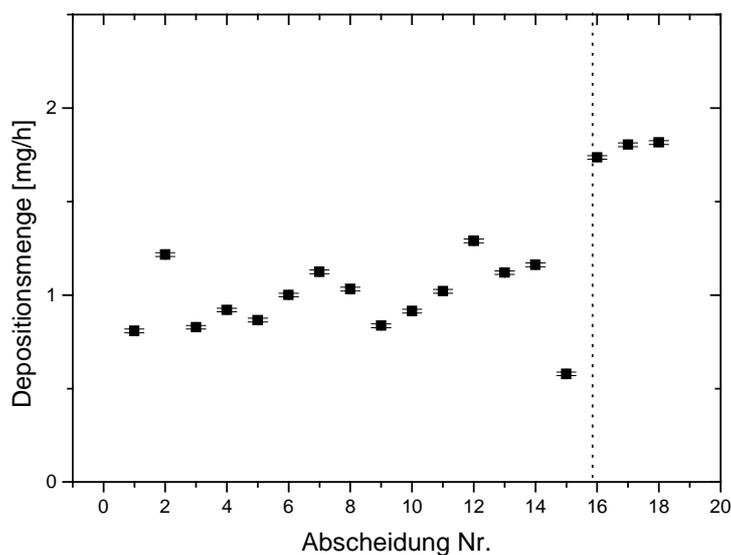
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Quellenabtrags bei der Verwendung von CuGaSe_2 -Pulver. Das Transportgas verflüchtigt besonders Ga und Se in die Gasphase. Cu verbleibt zum größten Teil in Form einer festen Cu_2Se -Phase an der Oberfläche, ein kleinerer Teil des Kupfers wird verflüchtigt.

Die mit der Zeit zunehmende Bildung der Cu_2Se -Schicht auf der Oberfläche des Quellenmaterials führt zu einer nicht konstanten Zusammensetzung der Gasphase hinsichtlich der gasförmigen Verbindungen von Cu und Ga. Dies beeinflusst sowohl die Abscheidemenge als auch die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten. Die abgeschiedene Materialmenge wurde durch Wiegen des Substrats vor und nach der Abscheidung bestimmt. Hierzu wurde eine Analysenwaage der Firma Mettler (Typ AT201) verwendet. Der Fehler einer Wägung lag bei jeweils etwa 0,3 %. In Abbildung 17 a ist die Depositionsmenge für insgesamt 18 unter gleichen Bedingungen durchgeführte Depositionen bei Verwendung einer ternären CuGaSe_2 -Quelle dargestellt. Das Quellenmaterial wurde von Weiss aus der stöchiometrischen Einwaage der Elemente Cu, Ga und Se synthetisiert [73]. Erkennbar ist die große Schwankung der abgeschiedenen Materialmengen. Diese sind bedingt durch die ebenfalls stark schwankende Abtragsmenge der Quelle. Die poröse Cu_2Se -Deckschicht verhindert einen gleichmäßigen Abtrag des darunterliegenden CuGaSe_2 -Quellenmaterials und damit auch konstante Mengen gasförmiger Verbindungen von Cu und Ga im Substratbereich. Dies führt zu einer nicht konstanten Abscheidemenge auf dem Substrat. Die Beobachtung stimmt mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen überein, die eine Variation der Abscheidemenge mit dem Cu-Gehalt der Gasphase vorhersagen (siehe Kapitel 3.2.1.2, Abbildung 30). Ferner ist nach dem vollständigen Verbrauch des CuGaSe_2 -Quellenmaterials ein sprunghafter Übergang zur Deposition von Cu_2Se zu erkennen, der sich an der geänderten Effizienz des Materialtransports zeigt. Diese ist am sprunghaften Anstieg der Depositionsmenge erkennbar. Die Cu_2Se -Abscheidung wird auch durch Elementaranalysen (EDX) der abgeschiedenen Schichten bestätigt [68].

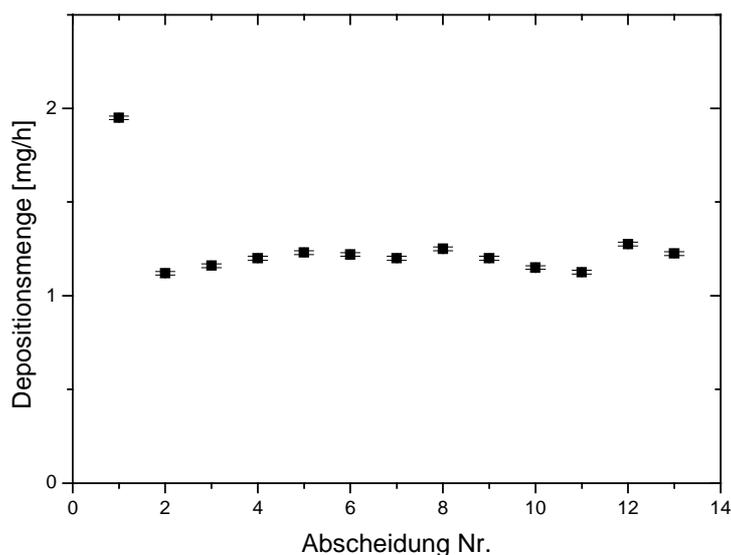
Ein weiterer Grund für die starke Schwankung der Depositionsmengen bei Verwendung einer ternären CuGaSe_2 -Quelle könnte die Empfindlichkeit des Materials gegenüber Lagerung an Luft oder Feuchtigkeit sein. Obwohl während Aus- und Einbau des Quellenmaterials möglichst immer gleiche Kontaktzeiten mit der Laboratmosphäre eingehalten wurden, könnte die Oxidation des Materials oder sein hygroskopisches Verhalten zu einem stets veränderten Zustand der Quelle bei Einbau in den Reaktor führen.

Bei Verwendung von Cu_2Se und Ga_2Se_3 als binäre Quellenmaterialien stellt sich nach einer kurzen Initialisierungsphase eine konstante Depositionsmenge ein (Abbildung 17(b)). Die zunächst größere Depositionsmenge ist auf den erhöhten Quellenabtrag zurückzuführen. Dieser wird durch die Mörserung des Materials vor Einbau in den Reaktor verursacht. Die dadurch zunächst vergrößerte Oberfläche des Quellenmaterials stabilisiert sich nach einer kurzen Depositionsdauer (weniger als 1 Stunde) auf einen konstanten Wert. Dies kann mit der Minimierung der Oberflächenenergie der gemörserten Kristalle des Quellenmaterials erklärt werden [74]. Eventuelle Fremdphasen in den

Quellenmaterialien, die anfangs zu einem veränderten Abtragsverhalten führen könnten, wurden durch strukturelle Analyse der Materialien ausgeschlossen (siehe Kapitel 2.2.2).



(a)



(b)

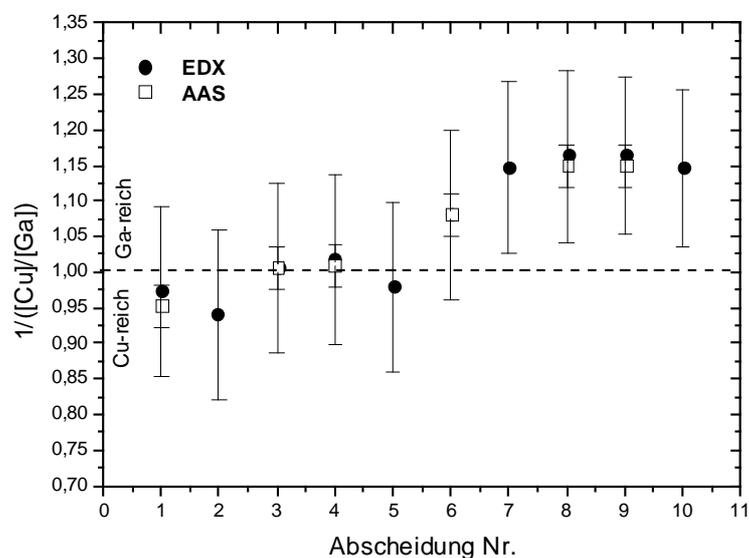
Abbildung 17: (a) Depositionsmenge für mehrere Abscheidungen bei Verwendung einer ternären CuGaSe_2 -Quelle ($T_{\text{Quelle}} = 570^\circ\text{C}$, $T_{\text{Sub}} = 480^\circ\text{C}$, $p_{\text{Reaktor}} = 100 \text{ mbar}$). Der sprunghafte Anstieg der Depositionsmenge bei den Runs 16-18 ist auf die einsetzende Abscheidung von Cu_2Se zurückzuführen; (b) Depositionsmenge für mehrere Abscheidungen bei Verwendung von zwei binären Cu_2Se - und Ga_2Se_3 -Quellen ($T_{\text{Quelle}} = 600^\circ\text{C}$, $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$, $p_{\text{Reaktor}} = 100 \text{ mbar}$)

Mittelwert $\overline{m_{\text{dep}}}$ und Fehler des Mittelwerts $\Delta \overline{m_{\text{dep}}}$ der Depositionsmengen bei Verwendung von ternärem und binären Quellenmaterialien sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

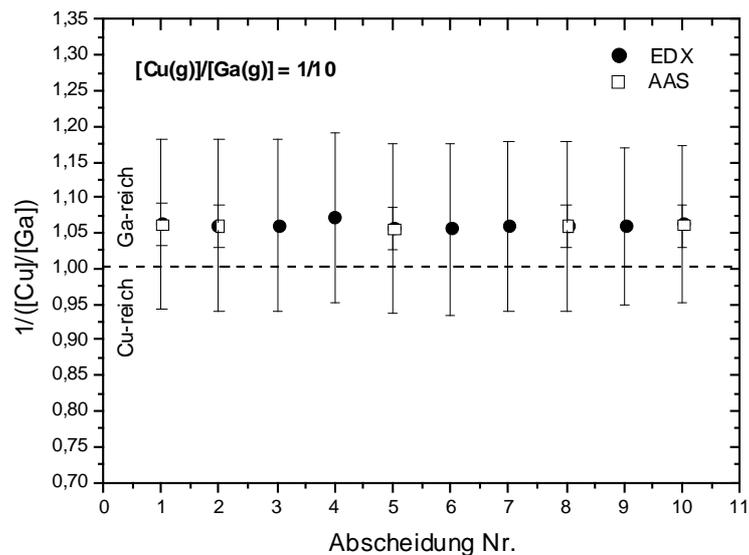
Tabelle 9: Mittelwert und Standardabweichung für die Depositionsmengen bei Verwendung der ternären CuGaSe_2 - und zwei binären Cu_2Se - und Ga_2Se_3 -Quellen.

| Quellenmaterial | $\overline{m_{dep}}$ [mg/h] | $\overline{\Delta m_{dep}}$ [mg/h] | Zahl der Abscheidungen N |
|-----------------|-----------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| ternär | 0,98 | 0,19 | 15 |
| binär | 1,19 | 0,02 | 12 |

Bei Verwendung von ternärem Quellenmaterial führt die schwankende Zusammensetzung der Gasphase auch zu einem nicht systematisch schwankenden $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis der abgeschiedenen Schichten (Abbildung 18 a). Hierbei werden sowohl Cu-reiche als auch Ga-reiche CuGaSe_2 -Schichten abgeschieden.



(a)



(b)

Abbildung 18: $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis für unter Standardbedingungen in mehreren Depositionen abgeschiedene CuGaSe_2 -Schichten bei Verwendung einer ternären CuGaSe_2 -Quelle (a) und von zwei binären Cu_2Se - und Ga_2Se_3 -Quellen (b). Verglichen werden Ergebnisse der EDX- und der AAS-Untersuchungen.

Innerhalb der Fehlergrenzen der AAS-Untersuchungen kann der sprunghafte Wechsel zwischen Schichten mit Ga- bzw. Cu-reicher Komposition innerhalb einer Serie von Depositionen eindeutig nachgewiesen werden. Die in der Abbildung erkennbare Änderung der Schichtkomposition von Cu- zu Ga-reich konnte nicht systematisch beobachtet werden.

Bei Präparation von Schichten unter Verwendung von zwei binären Quellen ist die reproduzierbare Einstellung der Schichtstöchiometrie ohne weiteres möglich (Abbildung 18 b). Für ein beispielhaft gewähltes Verhältnis von $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/10$ werden über mehrere Abscheidungen hinweg Schichten mit einer konstanten Zusammensetzung von $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,07$ abgeschieden. Auch hier bestätigen die AAS-Messungen die konstante Schichtzusammensetzung.

Die Untersuchungen zur Abscheidemenge und Schichtkomposition bestätigen die gute Eignung von Cu_2Se und Ga_2Se_3 als binäre Quellenmaterialien. Durch die kongruente Verflüchtigung der Materialien ohne Entstehung fester Fremdphasen ist ein reproduzierbarer Quellenabtrag und eine reproduzierbare Zusammensetzung der Gasphase erreichbar [65]. Diese schlagen sich sowohl in der Reproduzierbarkeit der Depositionsmenge als auch der chemischen Zusammensetzung der Schichten nieder.

Von Bedeutung ist ferner, daß die mittels EDX und AAS ermittelten Werte der Elementkonzentrationen sich lediglich in ihren Fehlern, aber nicht deutlich in den gemessenen Werten der jeweiligen Elementkonzentrationen unterscheiden. Die unterschiedlichen Aspekte der Tiefenauflösung beider Methoden (Kapitel 2.1.2.3) spielen also bei den hier untersuchten Schichten einer Dicke von jeweils etwa 1-2 μm keine Rolle.

3.1.2 Verwendung von zwei binären Quellen

3.1.2.1 Abscheideraten

Um zu untersuchen, ob der Transport der Cu- und Ga-haltigen Verbindungen zum Substratbereich bei Verwendung von zwei binären Cu_2Se - bzw. Ga_2Se_3 -Quellen der wachstumslimitierende Faktor ist (siehe Kapitel 2.2.1), wurde die Depositionsrates der CuGaSe_2 -Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_{sub} und der Gasphasenzusammensetzung $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]$ untersucht.

Innerhalb der Meßgenauigkeit ist keine Abhängigkeit der Depositionsrates von der Substrattemperatur feststellbar (Abbildung 19). Hierbei wurde die Gasphasenkomposition konstant gehalten ($[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/10$).

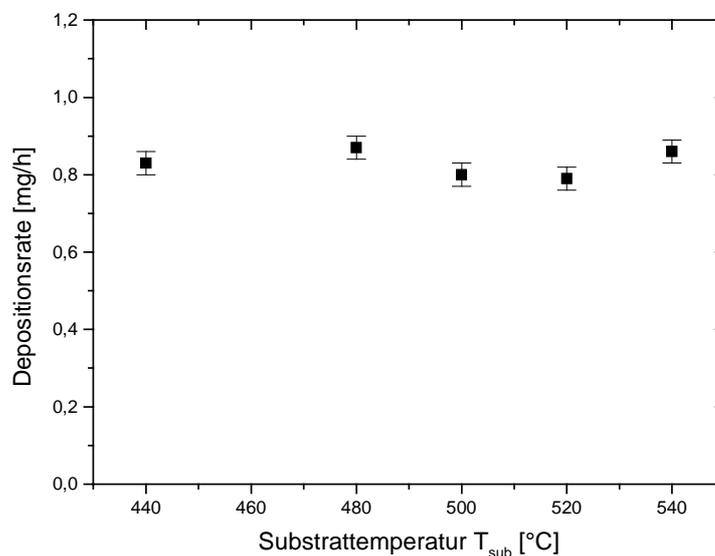


Abbildung 19: Depositionsrates der CuGaSe_2 -Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_{sub} ($[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/10$).

Für die Variation der Gasphasenzusammensetzung $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]$ ergibt sich näherungsweise eine lineare Abhängigkeit der Depositionsrates (Abbildung 20).

Dies belegt, daß das Schichtwachstum innerhalb des verwendeten Parameterbereichs durch den Transport der gasförmigen Verbindungen von Ga und Cu in den Substratbereich limitiert ist. Eine kinetische Limitierung des Schichtwachstums hätte eine deutliche Abhängigkeit von der Substrattemperatur aufweisen müssen, die hier nicht beobachtet wird.

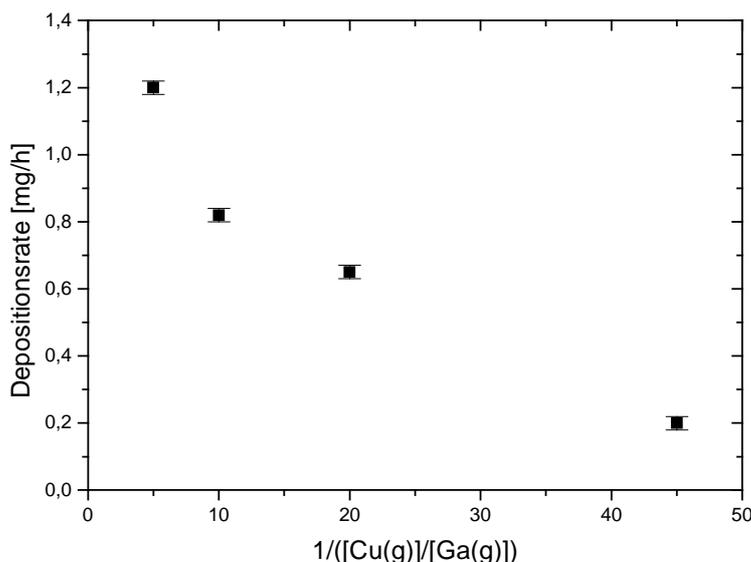


Abbildung 20: Depositionsraten bei Variation des $[Cu(g)]/[Ga(g)]$ -Verhältnisses in der Gasphase bei Verwendung von Glassubstraten ($T_{sub} = 500^{\circ}C$).

3.1.2.2 [Cu]/[Ga]-Zusammensetzung der Schichten

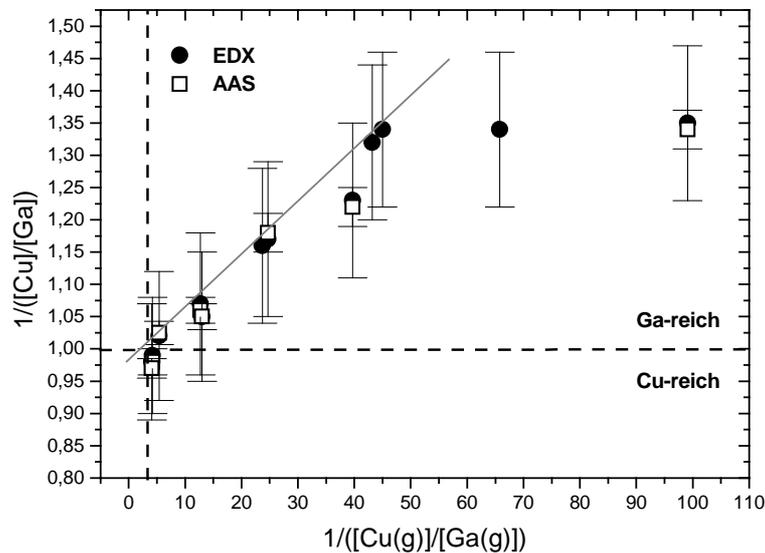
Für die Präparation von $CuGaSe_2$ -Schichten ist von Bedeutung, ob mit einem variierenden Verhältnis von Cu und Ga in der Gasphase auch die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schichten eingestellt werden kann.

Für das epitaktische Wachstum von $CuGaSe_2$ -Schichten mittels CVD und Verwendung von Chlor als Transportgas (Verdampfung von $CuCl$) wurde von Matsumoto et al. [14] bereits gezeigt, daß ein variierendes Verhältnis der Elemente in der Gasphase auch das $[Cu]/[Ga]$ -Verhältnis der Schichten beeinflusst. Hierbei konnten Cu- und Ga-reiche Schichten abgeschieden werden.

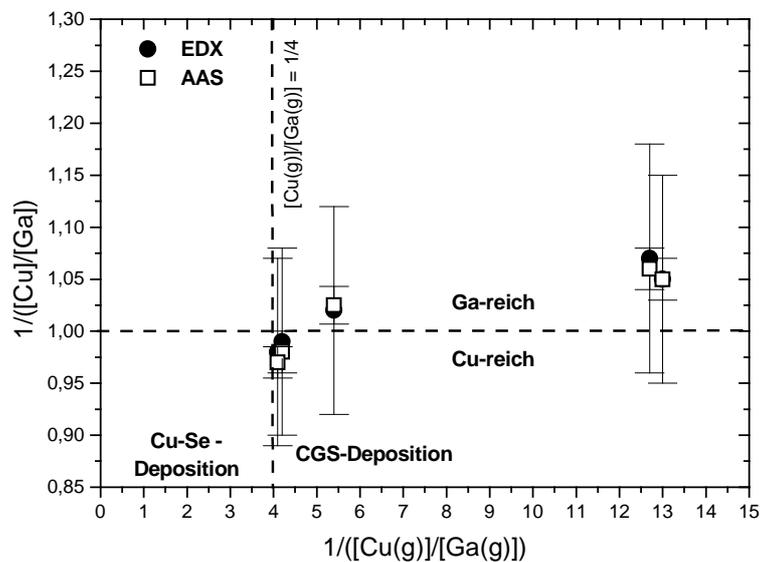
Durch Verwendung von zwei binären Quellen ist auch in dieser Arbeit die reproduzierbare Einstellung des $[Cu(g)]/[Ga(g)]$ -Verhältnisses in der Gasphase möglich, wie in Kapitel 3.1.1 bereits gezeigt wurde. Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit die Stöchiometrie der Schichten durch entsprechende Einstellung der Gasphase beeinflusst werden kann. Für PVD-Verfahren ist die Einstellbarkeit der Stöchiometrie über die entsprechende Anpassung der Elementpartikelströme gewährleistet [75]. Für das hier verwendete CVD-Verfahren wurde dies bisher nicht gezeigt.

In Abbildung 21 a ist die Schichtkomposition in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung dargestellt. Erkennbar ist, daß bis $[Cu(g)]/[Ga(g)] \approx 1/45$ Schichten mit einer konstanten Stöchiometrie von $[Cu]/[Ga] = 1/1,35$ abgeschieden werden. Diese Schichtkomposition stellt auch bei einer extrem Ga-reichen Gasphase die maximal zu beobachtende Zusammensetzung dar. Mit einer weiteren Zunahme des Cu-Gehalts der Gasphase steigt auch der Cu-Gehalt der Schichten näherungsweise linear an. An der Steigung der angepaßten Geraden ist ablesbar, daß sich eine Stöchiometrieänderung in den Schichten von z.B. $[Cu]/[Ga] = 1/1,35$ auf $[Cu]/[Ga] = 1/1,05$ durch eine Erhöhung des Cu-Gehalts der Gasphase um etwa zwei Größenordnungen erreichen läßt. Die Komposition der Gasphase muß sich also stark ändern, um eine kleine Änderung in der Schichtstöchiometrie zu erreichen. Die Ursache hierfür ist in der Abscheidung nahe des thermodynamischen Gleichgewichts zu sehen und wird eingehender in Kapitel 3.2.1 besprochen. Im Unterschied zur physikalischen Gasphasendeposition, bei der die durch die Aufdampfpraten bedingten

Mengen Cu und Ga in die Schicht eingebaut werden, findet sich hier eine große Toleranz der Schichtstöchiometrie gegenüber der zur Abscheidung angebotenen Gasphase.



(a)



(b)

Abbildung 21: Cu- und Ga-Gehalt von CuGaSe_2 -Schichten bei Variation von $[\text{Cu(g)}]/[\text{Ga(g)}]$ ($T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$). Dargestellt sind die Ergebnisse von EDX- und AAS-Untersuchungen. Erkennbar ist die Präparation von Ga- und Cu-reichen Schichten (a) und die Abscheidung von Cu-Se-Verbindungen oberhalb von $[\text{Cu(g)}]/[\text{Ga(g)}] = 1/4$ (b).

Für $[\text{Cu(g)}]/[\text{Ga(g)}] \geq 1/5$ werden Schichten mit einer Cu-reichen Stöchiometrie abgeschieden. Die Schichtkompositionen liegen hier bei $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/0,95 - 1/0,98$. Das Parameterfenster, in dem die Präparation solcher Schichten möglich ist, wird in Richtung eines höheren Cu-Gehalts der Gasphase bei etwa $[\text{Cu(g)}]/[\text{Ga(g)}] = 1/4$ bereits begrenzt (Abbildung 21 b). Ab diesem Schwellenwert setzt die

Abscheidung von Cu-Se-Verbindungen anstelle der CuGaSe_2 -Deposition ein, wie REM- und XRD-Untersuchungen der abgeschiedenen Schichten belegen (siehe Kapitel 3.2.1.1 und 3.2.2.1).

Die Präparation von Ga-reichen Schichten variierender Komposition ist also in einem breiten Bereich der Gasphasenkomposition $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]$ möglich, während die Präparation stöchiometrischer und Cu-reicher Schichten auf einen kleinen Bereich von $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/5 - 1/4$ beschränkt ist.

Durch Ätzen in einer wässrigen KCN-Lösung [76] werden die Cu-reichen Schichten wieder in eine Ga-reiche Stöchiometrie überführt ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,05$), was auf die naßchemische Entfernung einer Cu_{2-x}Se -Fremdphase hindeutet, die hauptsächlich für den erhöhten Cu-Gehalt bei den abgeschiedenen Schichten verantwortlich ist. Eine Identifikation dieser Fremdphase findet in Kapitel 3.3.1 statt.

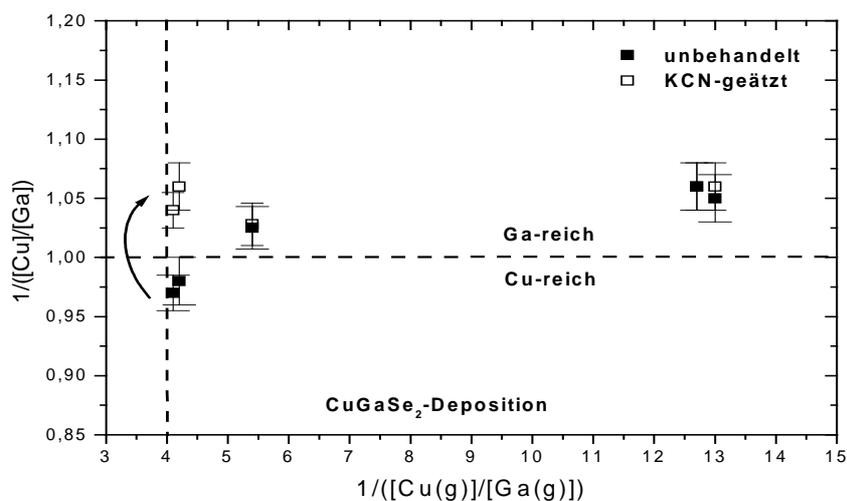


Abbildung 22: $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis von CuGaSe_2 -Schichten bei Variation von $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]$, sowie nach der naßchemischen Behandlung mit KCN von Cu-reichen Schichten ($T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$). Dargestellt sind die Ergebnisse AAS-Untersuchungen.

3.1.2.3 Se-Gehalt der Schichten

Der Se-Gehalt der Schichten ist im gesamten Bereich der zur Abscheidung verwendeten Gasphasenzusammensetzung leicht überstöchiometrisch. Eine Abhängigkeit vom Cu-Gehalt der Gasphase ist innerhalb der Meßgenauigkeit nicht erkennbar (Abbildung 23). Bei Cu-reich präparierten Schichten ist zudem keine eindeutige Änderung im Se-Gehalt feststellbar, welche auf das zusätzliche Auftreten einer Cu-Se Fremdphase hindeuten würde.

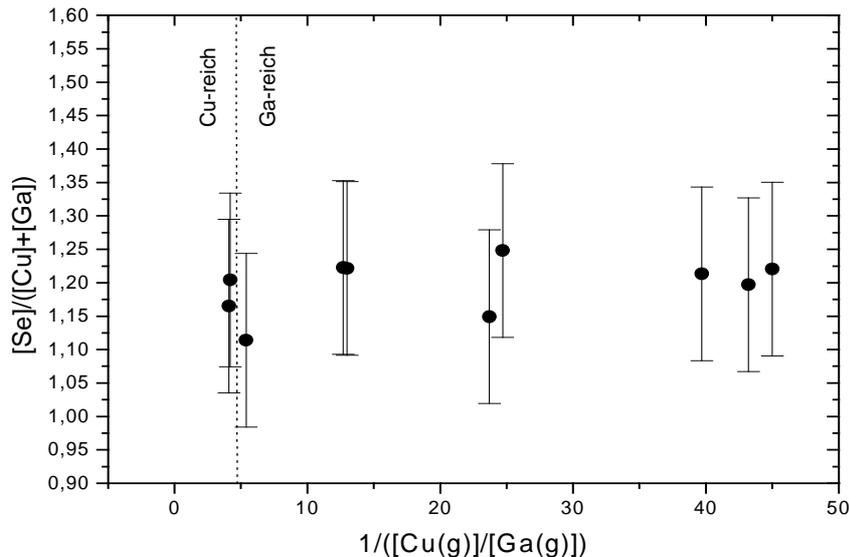


Abbildung 23: Se-, Cu- und Ga-Gehalt von $CuGaSe_2$ -Schichten bei Variation von $[Cu(g)]/[Ga(g)]$ ($T_{sub} = 500^\circ C$). Dargestellt sind die Ergebnisse von EDX-Untersuchungen. Die Grenze zwischen Ga- und Cu-reicher Präparation bei $[Cu(g)]/[Ga(g)] = 1/5$ ist ebenfalls eingezeichnet.

Eine an der Oberfläche lokalisierte Cu-Se Fremdphase ist mit volumensensitiven Untersuchungsmethoden wie EDX jedoch nicht meßbar. Oberflächensensitive Untersuchungen, wie beispielsweise Röntgen-Photoemissionsspektroskopie (engl.: X-Ray Photoemission-Spectroscopy XPS), die eine Cu-Se-Fremdphase an der Oberfläche der Schichten nachweisen könnten [77], sind nur schwer durchführbar, da ein direkter in-situ Transfer der Proben in eine entsprechende Analyse kammer nicht realisierbar ist. Oxidation und Kontamination bei einem ex-situ Transfer der Proben führen zu stark verfälschten Signalen, die eine quantitative Analyse verhindern [78]. Dies zeigt sich bei Übersichtsspektren, die an ex-situ transferierten Proben aufgenommen wurden (siehe Kapitel 3.1.3, Abbildung 26). Nur bei hinreichend großen Schichtdicken (ca. $6 \mu m$) ist mit örtlich aufgelösten EDX-Messungen eine Identifikation von $Cu_{2-x}Se$ -Kristalliten in der Schicht möglich (Kapitel 3.2.5).

Der konstant überstöchiometrische Anteil von Selen in den Schichten könnte auf entsprechende Fehlstellen von Cu oder Ga hindeuten, die während der Präparation bei einer stark Ga-haltigen Gasphase auftreten, da hier bei den Schichten sogar $[Se]/([Cu]+[Ga]) = 1,25$ beobachtet wird. Dies wird auch durch strukturelle Untersuchungen dieser Schichten bestätigt, bei denen eine erhöhte Dichte an Cu-Fehlstellen meßbar ist (siehe Kapitel 3.2.4.).

3.1.2.4 Vergleich der Schichtzusammensetzungen mit dem Phasendiagramm

Der beobachtete maximale Ga-Anteil der abgeschiedenen Schichten von $[Cu]/[Ga] = 1/1,35$ läßt sich gut in das von Mikkelsen et al. [33] publizierte Phasendiagramm einfügen (Abbildung 5). Die Komposition der Ga-reichen Schicht entspricht dem dort postulierten Existenzbereich für $CuGaSe_2$ in der Chalkopyritstruktur. Für höhere Anteile von Ga in der Verbindung $CuGaSe_2$ wird dann eine Mischung von Chalkopyrit- mit der Zinkblendestruktur des Ga_2Se_3 erwartet, die in dieser Arbeit jedoch nicht beobachtet wurde (insbesondere nicht die Deposition von Ga_2Se_3). Eine Ursache hierfür kann die kinetische Hemmung der Ga_2Se_3 -Bildung aus der Gasphase sein, die in Kapitel 3.2.1.2 näher diskutiert wird. Die Übereinstimmung der in dieser Arbeit gemessenen Zusammensetzungen der $CuGaSe_2$ -Schichten mit dem Phasendiagramm von Mikkelsen, dessen Werte für das thermodynamische Gleichgewicht gelten, zeigt, daß die Abscheidung nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht verläuft. Präziser formuliert heißt dies, daß die Kontaktzeit zwischen Gasphase und Substratbereich ausreichend ist, um ein Ablaufen der für die $CuGaSe_2$ -Deposition relevanten Gas-/Festphasenreaktionen bis zum Gleichgewichtsniveau zu gewährleisten.

Dies ist bei physikalischen Verdampfungsverfahren nicht gegeben. Daher konnte bei derartigen Verfahren für Ga-reiche Schichten das Auftreten einer kubischen Sphalerit-Struktur des $CuGaSe_2$ gezeigt werden [20]. Ferner beobachteten Nadenau et al. [79] für Ga-haltige $CuGaSe_2$ -Schichten das Auftreten einer dem $CuGa_3Se_5$ ähnlichen Defektstruktur.

3.1.3 Einfluß der Transportgase

Bei Verwendung der CVD-Methode zur Abscheidung von CuGaSe_2 -Schichten ist von Bedeutung, ob ein Einbau der verwendeten Transportgasatome in die Schicht erfolgt. Dieser Einbau kann die elektrischen und optischen Eigenschaften des Materials beeinflussen, wie aus der Einkristallzucht von CuGaSe_2 unter Verwendung von Jod als Transportmittel bekannt ist [53],[52]. Untersucht wird, ob die Transportgase an der Oberfläche bzw. dem Volumen des Materials nachgewiesen werden können.

Zur Analyse wurde tiefenaufgelöste Augerelektronen-Spektroskopie (AES) und Röntgen-Photoemissionsspektroskopie (XPS) an unbehandelten CuGaSe_2 -Schichten verwendet. Diese Schichten wurden durch Sputtern mit Elektronen sukzessiv geätzt, um tiefenaufgelöste Informationen über die Elementzusammensetzung zu erhalten. Die erwähnten Methoden wurden ausschließlich zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Schichten verwendet. Für die Darstellung des Auger-Prozeß finden sich umfassende Darstellungen in [80] und [81]. Zur Beschreibung von XPS als Methode der Elementanalyse sei auf [82], [83] und [84] verwiesen.

3.1.3.1 Messungen mit Augerelektronen-Spektroskopie (AES)

Die AES-Analyse an einer Cu-reichen CuGaSe_2 -Schicht zeigt keine Signale der Transportgase (Abbildung 24). Das Verhältnis der atomaren Anteile von Cu, Ga und Se bleibt über die gesamte Schicht innerhalb der Meßgenauigkeit konstant.

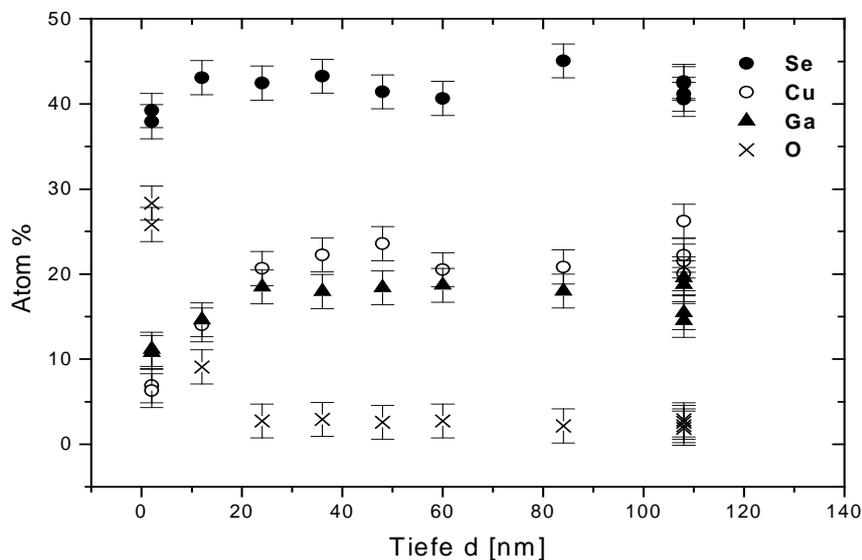


Abbildung 24: Auger-Tiefenprofil einer auf Glas abgeschiedenen CuGaSe_2 -Dünnschicht (Dicke etwa $2\ \mu\text{m}$) mit $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/0,95$ ($T_{\text{sub}} = 500\ \text{°C}$).

Insbesondere ist keine Anreicherung der Elemente Cu und Ga nahe der Substratoberfläche erkennbar. Genauere Aussagen über die tiefenaufgelöste Verteilung dieser Elemente sind jedoch angesichts der Schichtmorphologie nur schwer möglich (siehe Kapitel 3.2.2). Die genaue Auswertung des differenzierten Auger-Signals bei 500 eV zeigt für die Cu-reiche Schicht keine dem Jod zuzuordnende Signatur (Abbildung 25). Vielmehr ist ein bei etwas höheren Energien gemessener

Ausläufer der O-Signatur einer Bindung des Sauerstoffatoms zuzuordnen [80]. Eine deutliche Überlagerung des dem Sauerstoff zuzuordnenden Signals durch eine dem Jod zugehörige Signatur bei etwa 515 eV ist erst bei einer Schicht erkennbar, die bei einer Substrattemperatur $T_{\text{sub}} = 410 \text{ }^\circ\text{C}$ gewachsen wurde. Hier verursacht eine Phasenmischung zwischen CuGaSe_2 und CuI eine deutliche Verunreinigung der Schichten mit Jod [85]. Die Mischung der Phasen CuGaSe_2 und CuI ist durch Untersuchungen mit Röntgenbeugung bestätigt worden [69].

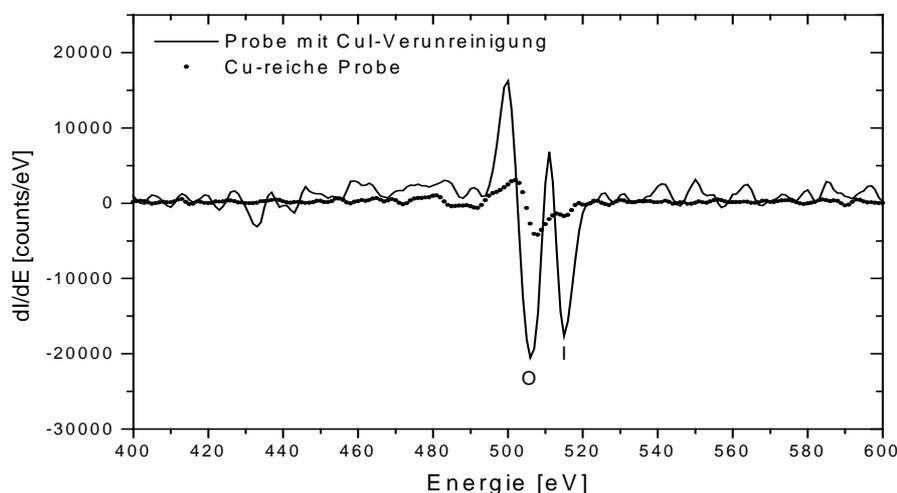


Abbildung 25: Differenziertes Auger-Signal für die Elemente Sauerstoff (O) und Jod (I). Verglichen werden die in Abbildung 24 untersuchte Probe ($T_{\text{sub}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$) und eine mit CuI verunreinigte CuGaSe_2 -Schicht ($T_{\text{sub}} = 410 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.1.3.2 Messungen mit Röntgenphotoemissions-Spektroskopie (XPS)

Als weitere Methode zur Analyse der Elementzusammensetzung wurden XPS-Untersuchungen an den gewachsenen CuGaSe_2 -Schichten und an den unterschiedlich lange gesputterten Schichten durchgeführt. Dies kann ebenfalls als tiefenaufgelöste Untersuchung der Elementverteilung in den Schichten dienen. Verwendet wurde zur Messung der Spektren die Anregung mit $\text{Mg K}\alpha$ -Strahlung (1253,6 eV). Zur Auswertung der Spektren wurde eine Korrektur bezüglich der höherenergetischen Komponenten der anregenden Röntgenstrahlung (X-ray satellites) vorgenommen.

Die Übersichtsspektren zeigen deutlich die Photoelektronen-Linien von Cu (Cu 3s, Cu 3p_{3/2}), Ga (Ga 3d, Ga 3p_{3/2}) und Se (Se 3s, Se 3d_{5/2}). Die zugehörigen Auger-Strukturen von Cu (Cu (LMM)) und Ga (Ga (LMM)) sind ebenfalls klar erkennbar. Die nach dem Wachstum ex-situ transferierte Probe weist zusätzlich eine starke Photoelektronen-Linie des Sauerstoffs (O 1s) mit der zugehörigen Auger-Struktur (O (KVV)) auf, die auf eine Oxidation der Probenoberfläche schließen lässt. Diese ist ebenfalls an der Struktur der Cu 2p_{1/2}, Cu 2p_{3/2}-Photoelektronen-Linien ablesbar, die jeweils eine niederenergetische Komponente, sogenannte „Shake-up“-Linien aufweisen, die auf eine Bindung des Kupfer mit Sauerstoff schließen lassen. Diese Vierfach-Struktur verschwindet folglich zusammen mit dem stark ausgeprägten Sauerstoff-Signal für die gesputterte Probenoberfläche.

Lediglich bei der unbehandelten Probe ist eine schwach ausgeprägte Signatur erkennbar, die der I 3d_{5/2}-Linie zuzuordnen ist. Schon nach geringen Sputterzeiten ist Jod jedoch nicht mehr nachweisbar. Folglich handelt es sich bei dieser Emission eher um nach Prozeßende adsorbiertes Jod oder Jodverbindungen, die sich unter geringen Sputterzeiten in die Meßkammer verflüchtigen. Dem Chlor zuzuordnende Photoelektronen-Linien (die Cl 2p-Linie bei 200 eV) sind auch bei der frisch

gewachsenen Schicht nicht nachweisbar. Somit liegt die Vermutung nahe, daß weder Jod noch Chlor in das Volumen der abgeschiedenen CuGaSe_2 -Schichten eingebaut werden.

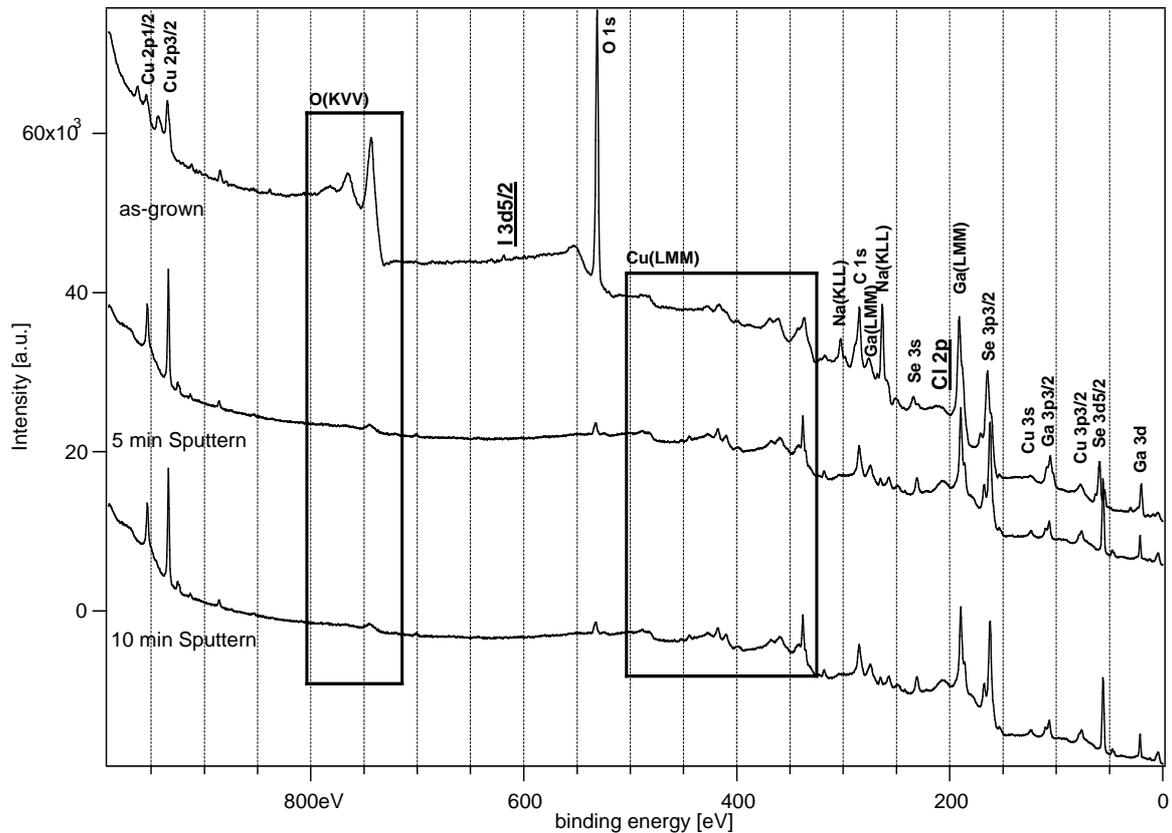


Abbildung 26: XPS-Übersichtsspektren für unbehandelte und mit verschiedenen Zeiten gesputterte CuGaSe_2 -Schicht. Die Schicht wurde auf einem Glassubstrat bei $T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$ abgeschieden. Die Untersuchung diente besonders der Messung der Photoelektronen-Linien von Jod ($I\ 3d_{5/2}$ bei $619,5\ \text{eV}$) und Chlor ($Cl\ 2p$ bei $199\ \text{eV}$).

Dies widerspricht Ergebnissen der Einkristallzucht unter Verwendung von Jod als Transportgas, wo der Jodeinbau sich in den Lumineszenzeigenschaften der CuGaSe_2 -Schichten äußerte [53]. Ein wesentlicher Unterschied bei der Präparation von Einkristallen liegt in der dort verwendeten Temperatur ($T = 1150^\circ\text{C}$) und dem Wachstum in einer geschlossenen Ampulle. Die verwendete Temperaturbereich ($T_{\text{sub}} = 440 - 550^\circ\text{C}$) und das Abkühlen der Proben ohne Gegenwart von Jod führen also zu einer verminderten Rate der für den Jodeinbau verantwortlichen Reaktion.

3.1.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieses Kapitels werden wie folgt zusammengefaßt:

- Die Verwendung von Cu_2Se und Ga_2Se_3 als binäre Quellenmaterialien ermöglicht die Abscheidung von CuGaSe_2 -Schichten mit reproduzierbaren Raten und $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Zusammensetzungen.
- Das Wachstum der CuGaSe_2 -Schichten findet im transport-limitierten Bereich statt.
- Durch Variation der $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]$ -Zusammensetzung der Gasphase können Ga- und Cu-reiche CuGaSe_2 -Schichten hergestellt werden. Der Existenzbereich Ga-reicher Schichten bis maximal $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,35$ ist gut mit dem Phasendiagramm von CuGaSe_2 vergleichbar. Cu-reiche Schichten sind nur für einen schmalen Bereich der Gasphasenzusammensetzung von $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/5 - 1/4$ herstellbar.
- Unabhängig vom $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Gehalt zeigen alle Schichten einen überstöchiometrischen Se-Anteil.
- Eine Verunreinigung der CuGaSe_2 -Schichten durch Transportgasatome ist nicht feststellbar.

3.2 Morphologie und Kristallstruktur

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Morphologie und Kristallstruktur der abgeschiedenen CuGaSe₂-Schichten vorgestellt. Zunächst erfolgt eine Untersuchung der Phasenbildung mit XRD und ein Vergleich mit theoretischen Betrachtungen (Kapitel 3.2.1.).

Der Kristallhabitus bei Variation der Gasphasenzusammensetzung wird anschließend diskutiert (Kapitel 3.2.2.). Hierbei wird gezeigt, daß die Größe und Form der Kristallite von der [Cu(g)]/[Ga(g)]-Zusammensetzung der Gasphase abhängen. Die beobachteten Kristallitformen für Cu- und Ga-reiche Schichten werden theoretisch interpretiert. Anschließend wird gezeigt, daß die Orientierung der Schichten ebenfalls von der Gasphasenkomposition und dem verwendeten Substratmaterial abhängig ist. Schließlich wird der Einfluß der Substrattemperatur auf die Kristallitgröße und die Schichtorientierung diskutiert (Kapitel 3.2.3.).

Die Gitterkonstanten a und c des Kristallgitters zeigen für die untersuchten CuGaSe₂-Schichten eine Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung. Es wird eine Interpretation hinsichtlich möglicher Eigendefekte bei Ga-reichen Schichten gegeben (Kapitel 3.2.4.).

CuGaSe₂-Schichten mit verschiedener Abscheidedauer können Aufschluß über den zeitlichen Verlauf des Schichtwachstums geben. Die Initialphase des Wachstums und die Entstehung einer dicken Schicht werden anhand von Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchungen (REM) erläutert (Kapitel 3.2.5.).

Nach einer kurzen Einführung in die Theorie des Schichtwachstums wird in Zusammenfassung der Beobachtungen dieses Kapitels die wesentlichen Aspekte des polykristallinen Schichtwachstums von CuGaSe₂ diskutiert (Kapitel 3.2.6.).

3.2.1 Phasenbildung

3.2.1.1 Untersuchung der Phasenbildung mit XRD

Untersuchungen der abgeschiedenen Schichten mit Röntgendiffraktometrie können Aufschluß über die Phasenbildung in Abhängigkeit vom [Cu(g)]/[Ga(g)]-Gehalt der Gasphase geben (Abbildung 27). Es wurden Diffraktogramme von bei verschiedenen Gasphasenkompositionen abgeschiedenen Schichten aufgenommen. Die gemessenen Beugungsreflexe wurden entsprechenden Referenzdateien (JCPDS-Dateien) zugeordnet und so eine Identifikation der abgeschiedenen Phasen vorgenommen. Die zur Anpassung verwendeten JCPDS-Dateien sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Auflistung der verwendeten JCPDS-Datensätze unter Angabe der zugrunde liegenden Kristallstruktur und der Referenz.

| Verbindung | JCPDS No. | Kristallgitter | Referenz |
|---------------------------------|-----------|--------------------------|----------|
| CuGaSe ₂ | 35-1100 | raumzentriert tetragonal | [86] |
| Cu _{2-x} Se | 71-0044 | flächenzentriert kubisch | [87] |
| Cu ₂ Se _x | 47-1448 | orthorhombisch | [88] |
| Cu ₂ Se | 27-1131 | monoklin | [89] |
| Ga ₂ Se ₃ | 76-9750 | monoklin | [90] |

Um die absoluten Positionen der Reflexe eindeutig bestimmen zu können, wurden geringe Mengen Goldpulver auf die Proben aufgetragen. Die Au-Beugungsreflexe dienen als Referenz bezüglich der Winkelposition. Um eine Höhenkorrektur der gemessenen Diffraktogramme und eine genaue Bestimmung der Reflexposition des Au-Reflexes durchzuführen, wurde Goldpulver mit einer selektierten Korngröße von 1 μm verwendet, um Aspekte der Linienverbreiterung bei der Normierung der Messungen auf die Au-Referenz vernachlässigen zu können.

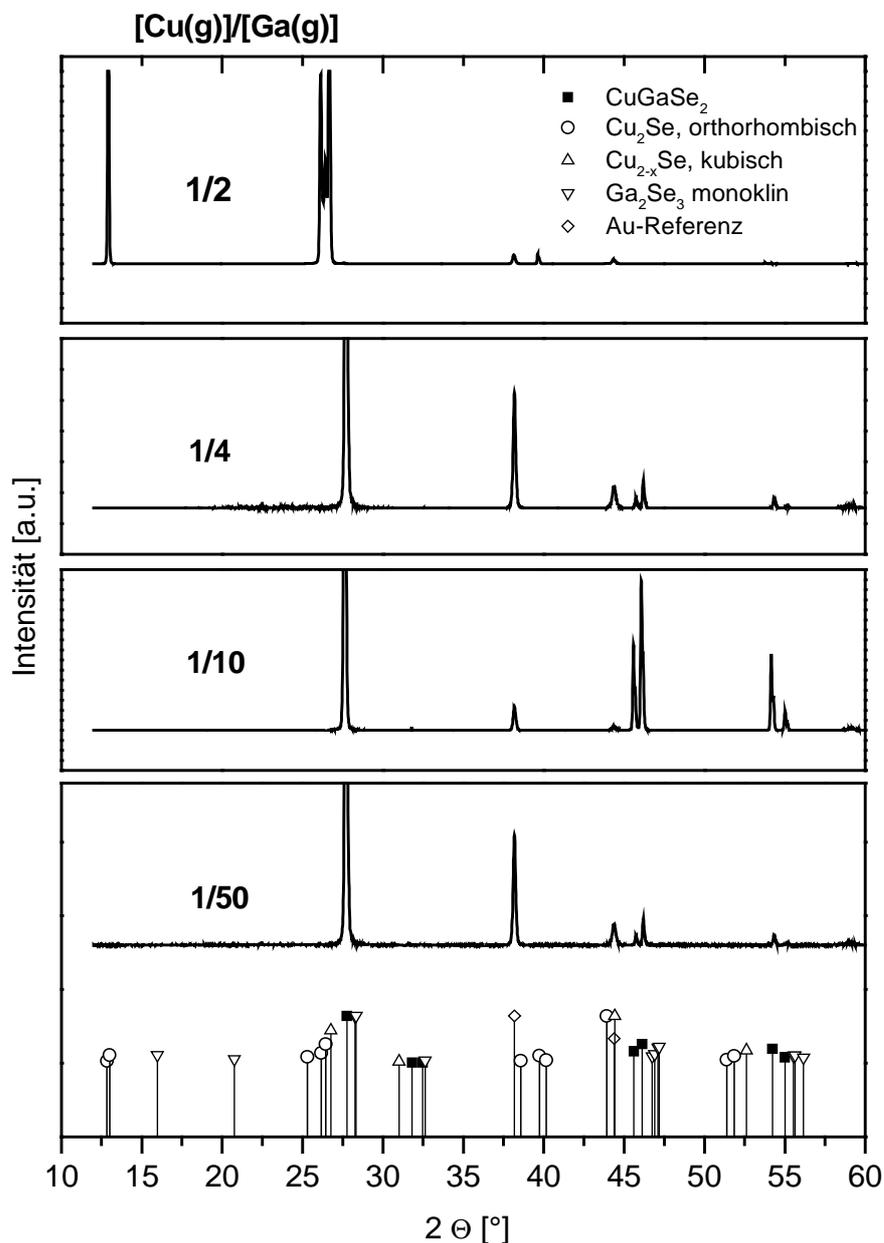
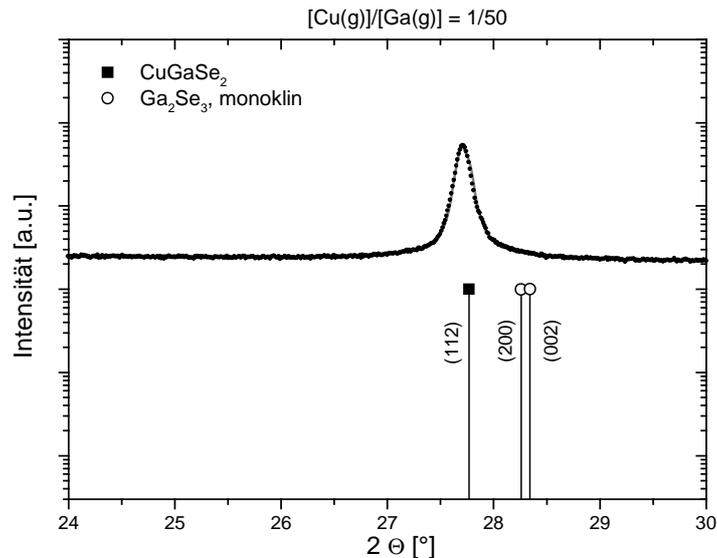


Abbildung 27: Übersichtsdiagramme für Schichten, die bei verschiedenen $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]$ -Verhältnissen in der Gasphase auf Glas abgeschieden wurden ($T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$). Die Diagramme sind wegen der besseren Sichtbarkeit einzelner Reflexe nicht normiert. Die verwendeten JCPDS-Datensätze sind in Tabelle 10 aufgeführt.

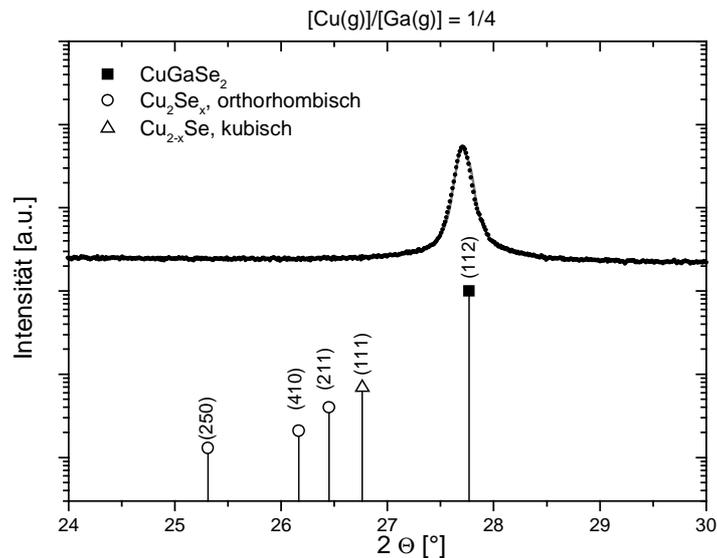
Bis einschließlich einer Gasphasenkomposition von $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/4$ ist die Abscheidung von CuGaSe_2 feststellbar. Oberhalb dieses Wertes wird die Abscheidung von Cu_2Se beobachtet. Im

folgenden soll nun eine detaillierte Analyse der gemessenen Diffraktogramme vorgenommen werden, um genaueren Aufschluß über die Phasenbildung zu erhalten.

Für eine beispielhaft gewählte Gasphasenkomposition von $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/10$ sind in dem zugehörigen XRD-Diffraktogramm eindeutig die Beugungsreflexe der Chalkopyritstruktur erkennbar. Dominant ist der (112)-Reflex, der entsprechend seinem hohen Strukturfaktor am stärksten ausgeprägt ist (siehe Kapitel 2.1.1.2). Auch bis zu einem Wert von $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/50$ ist bei der volumensensitiven Untersuchung der Schichten kein Auftreten von Ga_2Se_3 als Fremdphase erkennbar, wie die Anpassung des (112)-Reflexes und seiner Umgebung zeigt (Abbildung 28 a).



(a)



(b)

Abbildung 28: (a) Anpassung des (112)-Reflexes einer Ga-reichen Probe; (b) Anpassung des (112)-Reflexes einer Cu-reichen Probe. Ebenfalls dargestellt sind theoretisch auftretende Reflexe von Cu_2Se bzw. Ga_2Se_3 . Die Anpassung erfolgte in beiden Fällen durch ein SPV-Profil und ist in beiden Fällen durchgezogen dargestellt.

Die Anpassung des gemessenen Emissionsprofils ist durch ein einzelnes Split-Pseudo-Voigt Profil (SPV) möglich, das dem (112)-Reflex des CuGaSe_2 entspricht (zur verwendeten Profildfunktion siehe Kapitel 2.1.1.2). Durch Ga_2Se_3 verursachte Emissionen im höherwinkligen Bereich (bis etwa 30°) sind nicht zu beobachten.

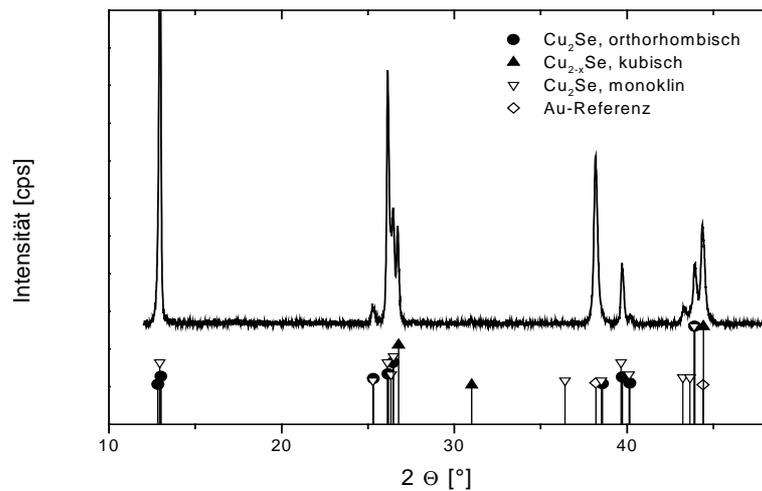
Die bei $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/4$ abgeschiedenen Schichten weisen ebenfalls in der volumensensitiven Untersuchung mit XRD keine Fremdphasen auf (Abbildung 28 b). Auch hier ist die Anpassung des gemessenen Emissionsprofils durch ein einzelnes SPV-Profil möglich, so daß bei niedrigeren Winkeln (ab $2\theta \approx 25^\circ$) zu vermutende Reflexe der Cu-Se Fremdphasen nicht auftreten. Für Schichten der hier betrachteten Dicke ist also auch am Grenzwert der Gasphasenkomposition für CuGaSe_2 -Abscheidung $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/4$ innerhalb der Nachweisgrenzen keine Verunreinigung des Volumenmaterials CuGaSe_2 durch Fremdphasen beobachtbar.

Eine Verunreinigung des Volumenmaterials CuGaSe_2 durch (Cu,Se)-Ausscheidungen war von Nadenau et al. [91] bei der Cu-reichen Präparation mit physikalischen Verdampfungsmethoden festgestellt worden, wo sich mit XRD nachweisbare Cu-Se Ausscheidungen innerhalb der CuGaSe_2 -Matrix fanden.

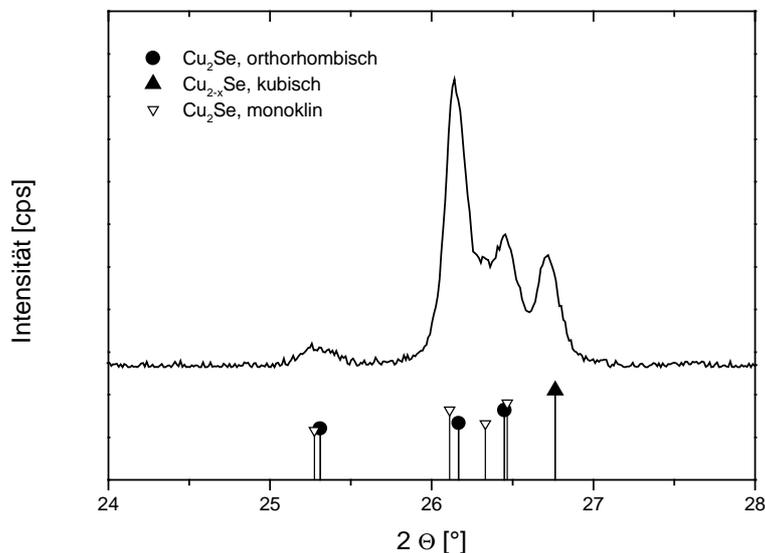
Bei der Untersuchung der Elementzusammensetzung der Schichten (Kapitel 3.1.2) wurde bereits $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/4$ als obere Grenze für die Abscheidung von CuGaSe_2 identifiziert. Schichten, die oberhalb dieser Grenze abgeschieden wurden, zeigen in den XRD-Untersuchungen deutlich Reflexe der zugehörigen Kupferselenid-Phasen (Abbildung 29 a).

Erkennbar sind die Reflexe der Phasen Cu_2Se_x in orthorhombischer Kristallstruktur und die Berzelianit-Struktur (flächenzentriert kubisches Gitter) von Cu_{2-x}Se mit $x \approx 0,2$. Beide Phasen liegen für Abscheidung bei $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] > 1/4$ in einer Mischung vor. Dominiert werden die Diffraktogramme von den (030)- und der (060)-Reflexen der orthorhombischen Modifikation des Cu_2Se_x und den (111)- und (220)-Reflexen der Berzelianit-Struktur des Cu_{2-x}Se .

Die Berzelianit-Struktur der Cu_{2-x}Se -Phase wird in der Literatur als Zinkblendegitter beschrieben, bei dem die überschüssigen Cu-Atome statistisch auf Zwischengitterplätze verteilt sind [92]. Während diese Cu-arme Modifikation des Cu_2Se sowohl für die Abscheidung von Kupferselenid-Schichten mit naßchemischen Methoden [93] als auch für Einkristalle beobachtet wurde [44], ist das Auftreten der orthorhombischen Modifikation mit variierendem Se-Gehalt bisher bei der naßchemischen Präparation von Dünnschichten und bei der Cu-reichen Präparation von CuGaSe_2 -Dünnschichten an der Schichtoberfläche festgestellt worden [88], [91]. Bei beiden Modifikationen handelt es sich um bei niedrigen Temperaturen ($T = 23^\circ\text{C}$) gefundene Kristallstrukturen. Qualitativ ebenfalls anpaßbar ist statt der orthorhombischen Modifikation des Cu_2Se_x eine monokline Kristallstruktur des Cu_2Se [94]. In der Literatur sind beide Phasen bei Raumtemperatur beobachtet worden und bisher nicht systematischer untersucht [92]. Die Anpassung erfolgte in dieser Arbeit mit der orthorhombischen Kristallmodifikation, da die gemessenen Reflexlagen von ihrer Winkelposition her besser mit der Referenz übereinstimmten (siehe Abbildung 29 b). Eine klare Aussage bezüglich der vorliegenden Kristallstruktur des Cu_2Se kann aber nicht getroffen werden.



(a)



(b)

Abbildung 29: (a) Übersichtsdiffraktogramm für eine bei $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]=1/2$ abgeschiedene Kupferselenidschicht. Die Abscheidung erfolgte auf Glas bei $T_{\text{sub}}=500^\circ\text{C}$; (b) Ausschnitt aus dem Diffraktogramm für den Winkelbereich $2\theta=24\text{-}28^\circ$.

3.2.1.2 Vergleich der Phasenbildung mit theoretischen Berechnungen

Die beobachteten Existenzbereiche der abgeschiedenen Phasen CuGaSe_2 und Cu_2Se stimmen mit thermodynamischen Berechnungen qualitativ überein (Abbildung 30). Im Rahmen dieser Gleichgewichtsrechnungen wurden die ausgefällten Festphasen bei einer Variation des Verhältnisses der die Gasphasen dominierenden Verbindungen GaCl_x und CuI betrachtet [65]. Die qualitative Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Ergebnisse belegt, daß bei der Abscheidung die Gleichgewichtsverteilungen zwischen Fest-/und Gasphase etabliert sind (siehe Kapitel 2.2.1) und die Phasenbildung durch thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen simuliert werden kann. Für die theoretischen Berechnungen ergibt sich ein breiter Existenzbereich von einphasig abgeschiedenem CuGaSe_2 , bis ab einem Grenzverhältnis von $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]_{\text{theo}}=1/2,2$ in einem

schmalen Bereich sowohl Cu_2Se als auch CuGaSe_2 abgeschieden werden. Ab $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]_{\text{theo}} = 1/1,1$ wird nur noch Cu_2Se abgeschieden.

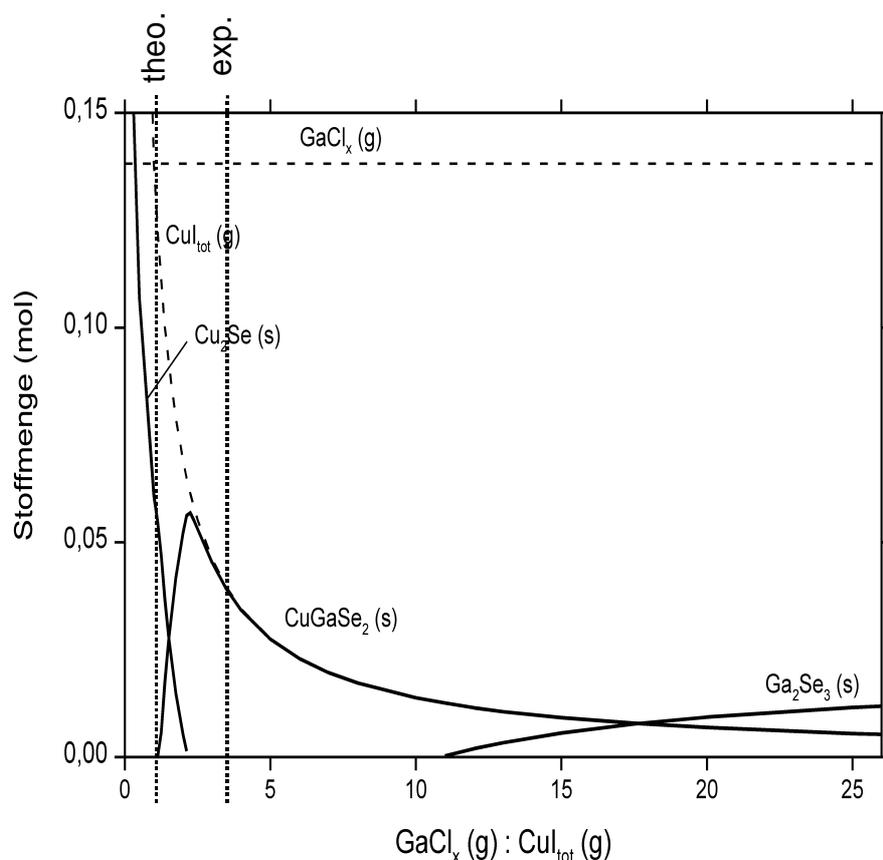


Abbildung 30: Theoretische Stoffmengen der abgeschiedenen Festphasen (—) nach Mischung und Abkühlung zweier Gleichgewichtsgasphasen; (---): Stoffmengen der eingebrachten Halogenide (nach [65]).

Dieser Übergang wird im Experiment bereits bei niedrigerem Cu-Gehalt der Gasphase ($[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/4$) beobachtet (Tabelle 11). Eine derartige Abweichung kann innerhalb der Simulation mit einer ungenau bestimmten Bildungsenthalpie des CuGaSe_2 begründet werden [65].

Tabelle 11: Vergleich der theoretischen und experimentellen Ergebnisse zur Abscheidung der verschiedenen Phasen (unter Verwendung von [65])

| abgeschiedene Phase | Cu_2Se | $\text{Cu}_2\text{Se}, \text{CuGaSe}_2$ | CuGaSe_2 | $\text{CuGaSe}_2, \text{Ga}_2\text{Se}_3$ |
|---|------------------------|--|-------------------|---|
| $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]_{\text{theo}}$ | $\geq 1/1,1$ | $1/1,1 - 1/2,2$ | $1/2,2 - 1/11,0$ | $\leq 1/11$ |
| $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]_{\text{exp}}$ | $> 1/4$ | $1/5-1/4$ (Cu-reiches CuGaSe_2 , kein Cu_2Se siehe 3.3.1) | $\leq 1/5$ | nicht beobachtet |

Ferner wird ab $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]_{\text{theo}} \approx 1/11$ neben der Abscheidung von CuGaSe_2 auch die Ausfällung von Ga_2Se_3 vorhergesagt, die jedoch experimentell nicht beobachtet werden konnte. Dies ist durch Experimente zur Deposition von Ga_2Se_3 unter Verwendung von HCl als Transportgas und CuGaSe_2 als ternärem Quellenmaterial erklärbar [95], bei denen eine kinetische Hemmung der Rückreaktion von H_2Se und GaCl aus der stark Ga-haltigen Gasphase beobachtet worden war. Erst bei einer Substrattemperatur $T_{\text{sub}} = 600^\circ\text{C}$ gelang hier die Abscheidung von Ga_2Se_3 -Schichten auf Quarzglassubstraten.

Für Gasphasenkompositionen $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]_{\text{theo}} \approx 1/2$ wird die Abscheidung von Cu_2Se und CuGaSe_2 in etwa gleichen Mengen vorhergesagt. Dies ist für Cu-reiches CuGaSe_2 ebenfalls nicht feststellbar. Auch die Abscheidung von Cu_2Se -Schichten unter Verwendung einer ternären CuGaSe_2 -Quelle und Jod als Transportmittel gelingt mit dem Wachstum von CuGaSe_2 vergleichbaren Raten ($1\text{--}2\ \mu\text{m}/\text{h}$) erst bei Substrattemperaturen $T_{\text{sub}} \approx 600\ \text{°C}$. Dies weist auch für die Abscheidung von Cu_2Se auf eine kinetische Hemmung der Rückreaktion aus der Gasphase hin. Darauf soll im folgenden etwas genauer eingegangen werden.

Für den Ablauf des Schichtwachstums sind die Reaktionsraten r und somit die Aktivierungsenergien E_A der einzelnen Gleichgewichtsreaktionen zwischen Fest- und Gasphase von Bedeutung. Die Annahme der aufgeführten Simulationen zur Phasenbildung, daß das System sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, muß bei Hinzunahme der Reaktionskinetik eingeschränkt werden. Während bei den Simulationen nämlich die Zeit t , mit der sich ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen Gas- und Festphase einstellt, unberücksichtigt bleiben kann, spielt sie bei einer endlichen Kontaktzeit zwischen Gasstrom und Substratoberfläche eine Rolle. Ob die Reaktion in der zur Verfügung stehenden Kontaktzeit also bis zum Gleichgewicht ablaufen kann, hängt also von der Aktivierungsenergie E_A der Reaktion ab. Diese ist mit der Reaktionsrate r durch den Arrhenius-Ansatz

$$r = Ce^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (44)$$

verknüpft. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate kann also dazu führen, daß die Ausfällung bestimmter Phasen experimentell nicht beobachtet wird, während sie durch eine thermodynamische Gleichgewichtsrechnung vorhergesagt wird. Die Temperatur im Substratbereich reicht in einem solchen Fall nicht aus, um die Reaktion im Verhältnis zur Kontaktzeit zwischen Gas- und Festphase schnell genug ablaufen zu lassen. Da die Reaktionen zwischen Fest- und Gasphase in vielen Fällen auch über metastabile Zwischenschritte ablaufen, kann bei einer Änderung des Reaktionswegs häufig auch die Aktivierungsenergie und somit die Reaktionsrate verändert sein. Dies ist schematisch für die Abscheidung von Cu_2Se aus der Gasphase in Abbildung 31 gezeigt.

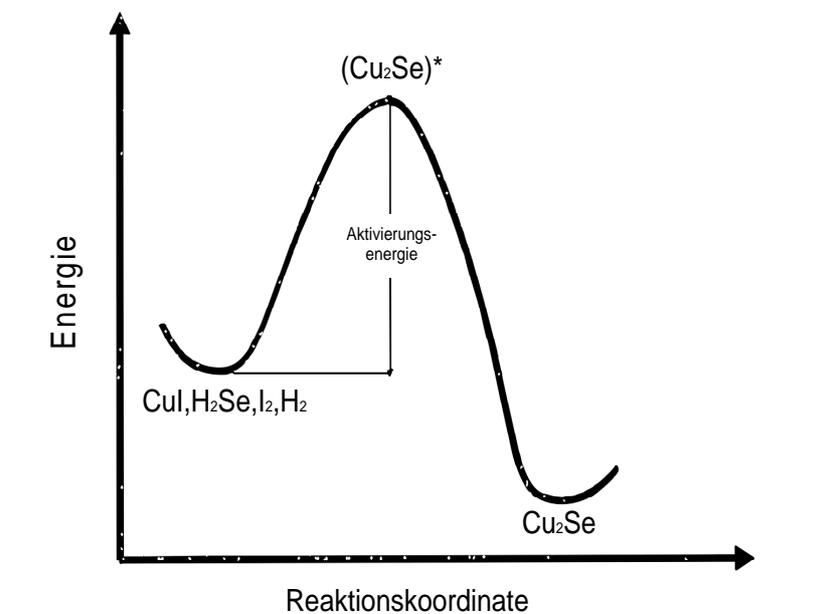


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Energieänderung bei Ablauf einer (exothermen) Abscheidungsreaktion von Cu_2Se aus der Gasphase.

Offensichtlich liegt für die aus den thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen vorhergesagten Abscheidung von Cu_2Se und Ga_2Se_3 bei stark Cu-reicher bzw. stark Ga-reicher Gasphase eine kinetische Hemmung der entsprechenden Abscheidereaktionen vor. Die Bildung von CuGaSe_2 aus den gasförmigen Verbindungen von Cu, Ga und Se verläuft mit einer geringeren Aktivierungsenergie und damit über einen anderen Metazustand ab, als die Bildung von Ga_2Se_3 bzw. Cu_2Se . Die für diese Reaktionen erforderlichen Aktivierungsenergien liegen entsprechend höher und führen so zu deutlich geringeren Reaktionsraten.

Erst eine Erhöhung der Depositionsdauer erhöht die Cu_2Se -Abscheidemenge. Bestätigt wird dies durch die Untersuchung von dicken und Cu-reichen Schichten, bei denen die höhere Depositionsdauer die volumensensitiv meßbare Bildung von Cu_2Se ermöglicht. Dafür wurde eine unter $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/4$ für $t_{\text{dep}} = 480$ Minuten hergestellte Schicht untersucht, die eine Schichtdicke von etwa $6 \mu\text{m}$ aufwies.

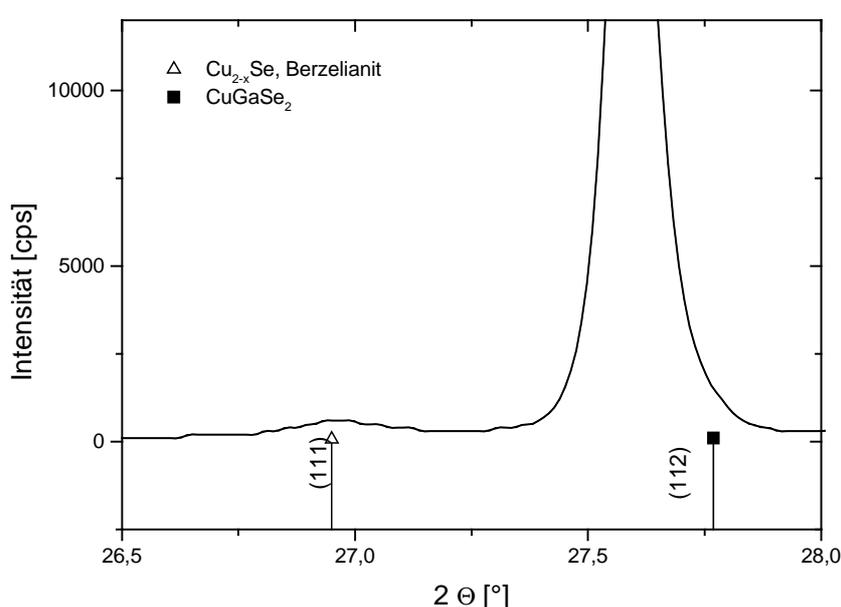


Abbildung 32: XRD-Diffraktogramm für eine mit verlängerter Depositionsdauer ($t_{\text{dep}} = 8\text{h}$) hergestellte Cu-reiche Schicht ($[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/4$). Die Verschiebung des (112)-Reflexes gegenüber der Referenz entsteht aufgrund des hohen Cu-Gehalts der Schicht (siehe Kapitel 3.2.4).

In der Untersuchung mit XRD sind sowohl der (112)-Reflex von CuGaSe_2 , als auch der (111)-Reflex der kubischen Berzelianit-Struktur von Cu_{2-x}Se erkennbar (Abbildung 32). Die Verschiebung des (112)-Reflexes gegenüber der Referenz entsteht aufgrund des hohen Cu-Gehalts der Schicht und wird in Kapitel 3.2.4 ausführlich besprochen.

Lokal aufgelöste EDX-Untersuchungen an einer Bruchkante der Schicht bestätigen das gleichzeitige Auftreten dieser beiden Phasen (Abbildung 33). Während die größeren CuGaSe_2 -Kristallite eine Cu-reiche Stöchiometrie besitzen, zeigen andere Kristallite verstärkt Cu- und Se-Signale in einer dem Cu_{2-x}Se entsprechenden Stöchiometrie.

Dies belegt, daß die thermodynamisch vorhergesagte Abscheidung von Cu_2Se und CuGaSe_2 für den Fall langer Depositionsdauern tatsächlich eintritt, während bei unter Standardbedingungen hergestellten Schichten eine derartige Phasenmischung nicht erkennbar ist. Hier ergibt sich durch die Unterdrückung der Cu_2Se -Bildung aus der Gasphase ausschließlich die Ausbildung von Cu-reichen CuGaSe_2 -Dünnschichten zusammen mit einer im Phasendiagramm nach Mikkelsen [33]

vorhergesagten Cu_2Se -Fremdphase von geringer Dicke, die mittels Raman-Spektroskopie in Kapitel 3.3.1. nachgewiesen wird.

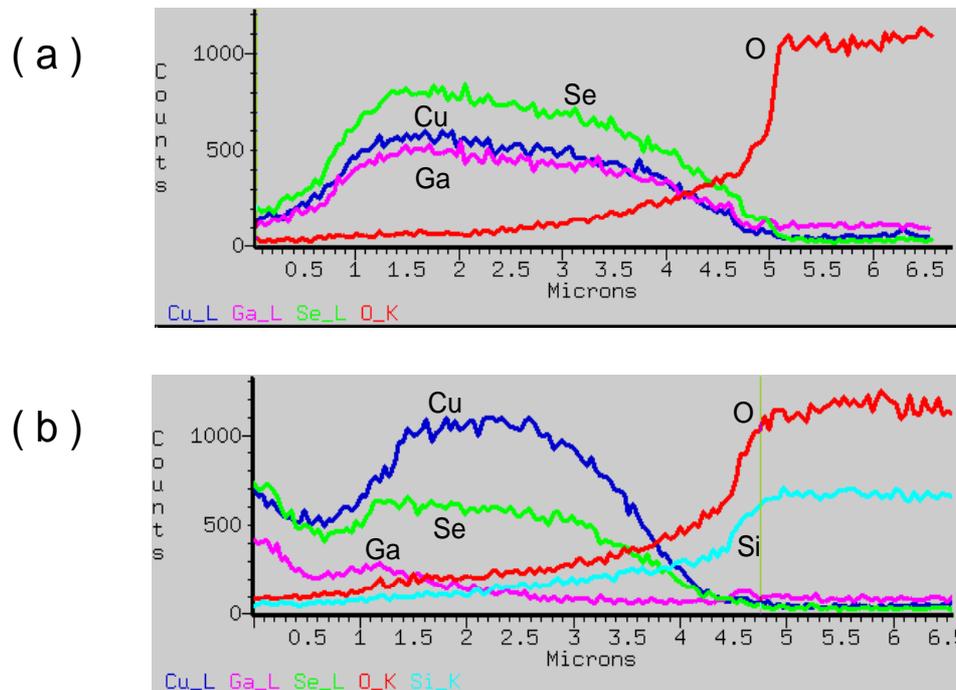
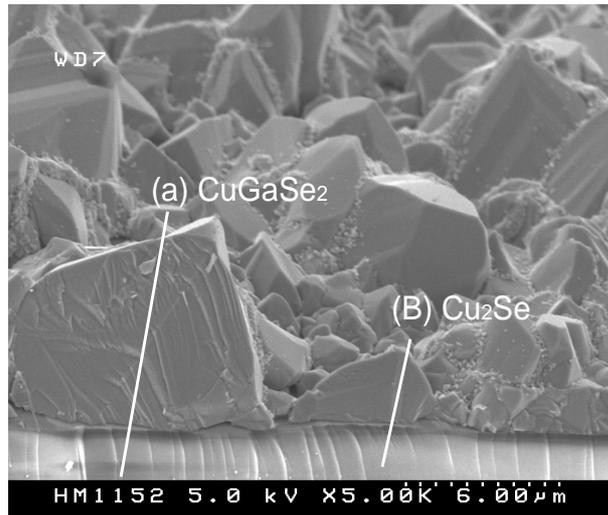


Abbildung 33: Lokal aufgelöste EDX-Messungen an zwei Stellen (a) und (b) einer etwa 6 μm dicken und Cu-reichen Schicht ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/0,95$). Sowohl CuGaSe_2 - als auch Cu_{2-x}Se -Kristallite sind erkennbar.

3.2.2 Kristallhabitus bei Variation der Gasphasenzusammensetzung

3.2.2.1 Größe der Kristallite

Untersuchungen zur Abhängigkeit von Kristallitgröße und -form von den Wachstumsparametern finden sich für CuGaSe₂-Schichten, die mit PVD-Methoden hergestellt wurden, in zahlreichen Literaturangaben [20],[96],[75],[97],[98]. Die folgenden Untersuchungen dienen der Untersuchung dieser Eigenschaften für mit halogenunterstützter CVD abgeschiedenen Schichten. Zunächst wird die Abhängigkeit der Schichtmorphologie vom [Cu(g)]/[Ga(g)]-Verhältnis in der Gasphase betrachtet.

In Abbildung 34 sind Oberflächenaufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) für Schichten dargestellt, die bei variierendem [Cu(g)]/[Ga(g)]-Verhältnis in der Gasphase auf Glassubstraten abgeschieden wurden. Es wurden jeweils gleiche Depositionszeiten ($t_{dep} = 3h$) verwendet. Deutlich sind unterschiedliche Kristallitformen für unter Ga- und Cu-reichen Bedingungen abgeschiedene Schichten zu erkennen. Während die Schichten mit Ga-reicher Stöchiometrie Kristallite mit einer charakteristischen Tetragonalstruktur aufweisen, zeigen die Kristallite bei Schichten mit Cu-reicher Stöchiometrie eine polyedrische Struktur mit quadratischer Grundfläche. Die bereits bei Untersuchung der Elementzusammensetzung identifizierten Übergangswerte der Phasenbildung für [Cu(g)]/[Ga(g)] (siehe Kapitel 3.1.2.2) werden durch die Schichtmorphologie bestätigt. Insbesondere ist für [Cu(g)]/[Ga(g)] > 1/4 eine andere Morphologie der Cu_{2-x}Se-Schicht mit unzusammenhängenden, teilweise koaleszenten Kristalliten erkennbar.

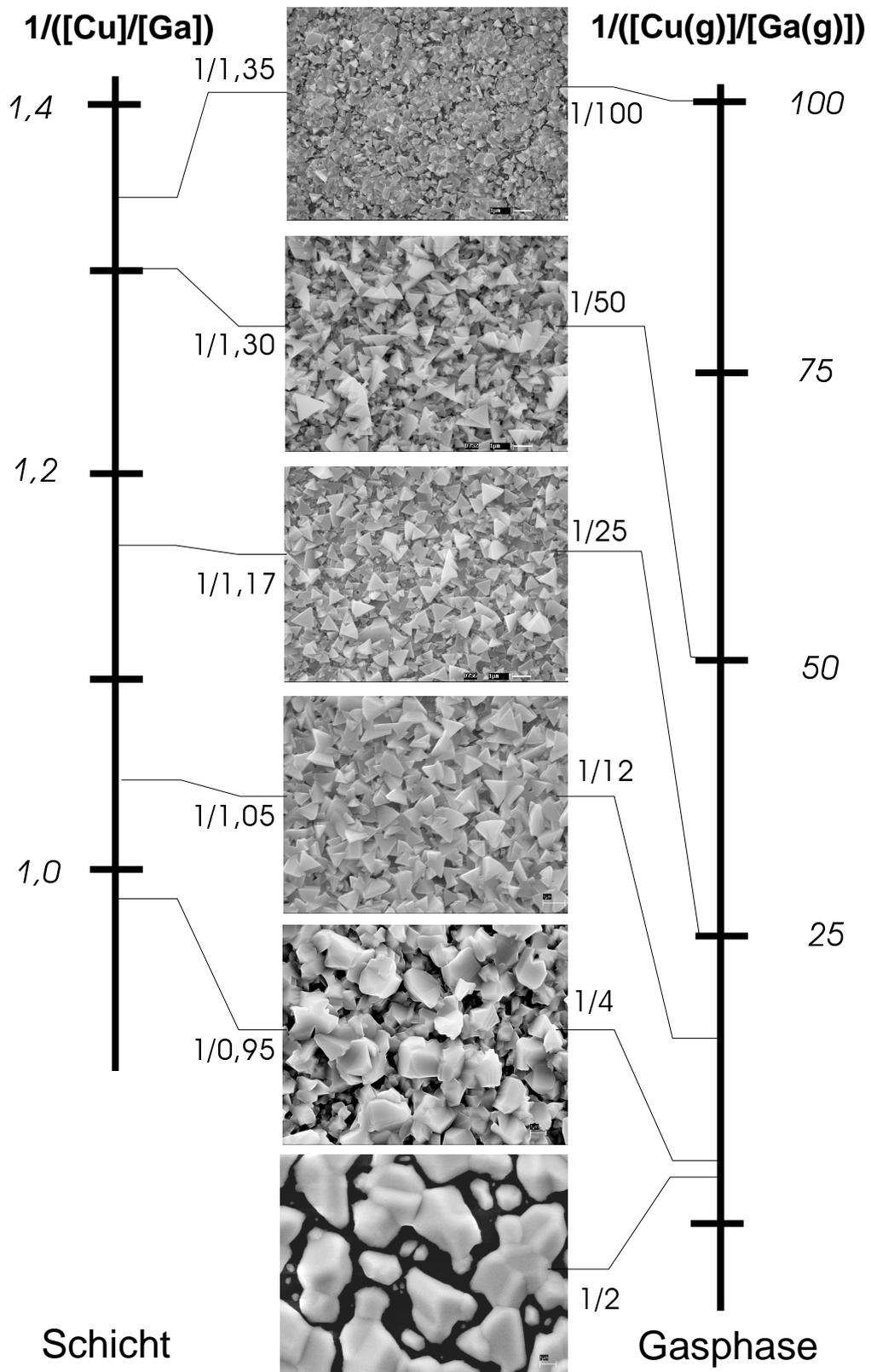


Abbildung 34: REM-Oberflächenaufnahmen von CuGaSe_2 -Schichten mit variierendem $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis. Der Ausschnitt beträgt in allen Fällen $16 \times 12 \mu\text{m}$. Zusätzlich markiert sind die $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]$ -Verhältnisse in der Gasphase.

Die mittlere Kristallitgröße Cu-reicher Schichten liegt mit 1,5 μm über dem für Ga-reiche Schichten beobachteten Wert.

Für die Ga-reichen Schichten ist eine Zunahme der Kristallitgröße mit wachsendem Cu-Gehalt der Gasphase erkennbar. Für eine quantitative Auswertung wurde jeweils für einen Satz von $N \approx 40$ Kristalliten die Kantenlänge der tetragonalen Kristallite ermittelt und ihre Längenverteilung in einem Histogramm (Abbildung 35) dargestellt.

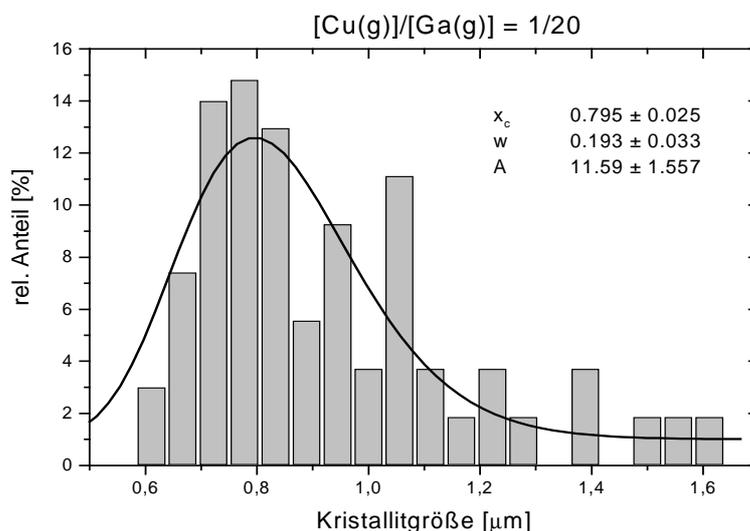


Abbildung 35: Histogramm für die quantitative Bestimmung der mittleren Kristallitgröße am Beispiel einer bei $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/20$ gewachsenen Probe. Die Anpassung erfolgt mit Hilfe einer Lognormal-Funktion, die mittlere Kristallitgröße ist dann durch x_c gegeben.

Die Anpassung dieser Größenverteilung erfolgte dann nach Mullin [99] mittels einer Lognormal-Verteilung der Form

$$y = A e^{\frac{-\ln(x/x_c)}{2w^2}}, \quad (45)$$

wobei A die Amplitude, w die Weite und x_c das Zentrum der Verteilung bezeichnen. Dieses Zentrum kann als Maß für die mittlere Kristallitgröße betrachtet werden. Zu beachten ist, daß bei der Verwendung von Oberflächenaufnahmen nur die parallel zur Bildebene orientierte Längskomponente der Kristallite gemessen wird. Eine eventuelle Änderung in der Orientierung der Kristallite mit sich änderndem $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Gehalt der Schichten wird hierbei nicht berücksichtigt, ist im Rahmen dieser Arbeit aber mittels Röntgenbeugung untersucht worden (siehe Kapitel 3.2.2.3).

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schichten ist bei x_c ein mit dem $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis näherungsweise linearer Anstieg erkennbar (Abbildung 36). Mit steigendem Cu-Gehalt der Gasphase nimmt auch die mittlere Kristallitgröße zu. Dies ist auf die mit erhöhtem Cu-Gehalt ebenfalls steigende Wachstumsrate der Schichten zurückzuführen, die für steigenden Cu-Gehalt der Gasphase ebenfalls ansteigt (siehe Kapitel 3.1.2.1, Abbildung 20). Die Wachstumsrate ist dem Angebot an gasförmigen Verbindungen von Cu (bezeichnet als Cu_{tot}) in der Gasphase näherungsweise proportional.

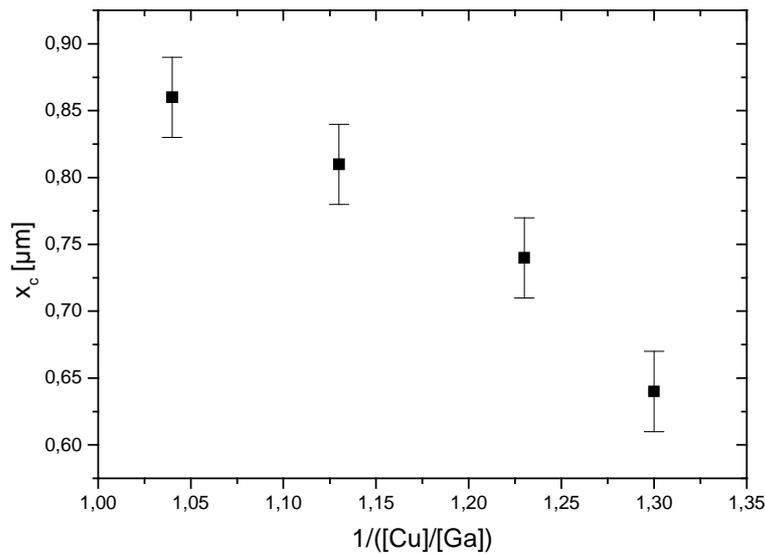


Abbildung 36: Mittlere Kristallitgröße x_c in Abhängigkeit vom $[Cu]/[Ga]$ -Gehalt der $CuGaSe_2$ -Schichten. Die Werte wurden aus Anpassungen mit Lognormal-Verteilungen erhalten, wie sie in Abbildung 35 dargestellt sind.

Die in Kapitel 3.1.2 beschriebene Abhängigkeit der Schichtkomposition von der Gasphase ist kein Effekt der erhöhten Kristallitgröße, da bei konstantem $[Cu(g)]/[Ga(g)]$ -Verhältnis in der Gasphase gewachsene Schichten verschiedener Dicke ein konstantes $[Cu]/[Ga]$ -Verhältnis aufweisen, was auch durch die tiefenabhängigen Elementanalysen (Kapitel 3.1.3) bestätigt wird.

Die Beobachtungen stimmen gut mit thermodynamischen Simulationen überein, wie sie in Abbildung 30 dargestellt sind. Für einen steigenden Cu-Gehalt der Gasphase wird hier eine Steigerung der abgeschiedenen Stoffmenge erwartet, die in dem betrachteten Bereich des $[Cu(g)]/[Ga(g)]$ -Verhältnisses in der Gasphase ($[Cu(g)]/[Ga(g)] \leq 1/5$) annähernd linear verläuft [65].

Prinzipiell eignet sich auch die Analyse der Peakbreite $FWHM$ des (112)-Reflexes bei XRD-Untersuchungen gemäß der Scherrer-Formel [24]

$$FWHM = \frac{0,94}{\sqrt{x^2 - y^2}} \frac{\lambda}{\cos \theta} \quad (46)$$

zur Bestimmung der Kristallitgröße. Hierbei bezeichnen λ die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung ($CuK\alpha_1 = 1,540 \text{ \AA}$), x die integrale Halbwertsbreite der gemessenen Emission und y die integrale apparative Halbwertsbreite. Zu beachten ist bei der Interpretation der berechneten Werte jedoch, daß die Herleitung der Scherrer-Formel auf der Grundlage von kubischen Kristallen erfolgte. Von daher sind berechnete Kristallitgrößen immer nur als laterale Ausdehnungen senkrecht zur jeweils reflektierenden Ebene des Kristallits interpretierbar [25]. Angesichts der in den REM-Aufnahmen sichtbaren starken Ausprägung der (112)-Flächen der $CuGaSe_2$ -Kristallite ist eine Berechnung dieser Werte zum Vergleich mit aus REM-Aufnahmen gewonnenen Werten nicht sinnvoll. Dennoch zeigt die Halbwertsbreite des (112)-Reflexes in Abhängigkeit vom $[Cu(g)]/[Ga(g)]$ -Verhältnis auch ein mit höherem Cu-Gehalt der Gasphase ansteigendes Verhalten (Abbildung 37). Dies deutet darauf hin, daß auch senkrecht zu den (112)-Flächen eine Zunahme der Kristallitgröße mit steigendem Cu-Gehalt der Gasphase erfolgt.

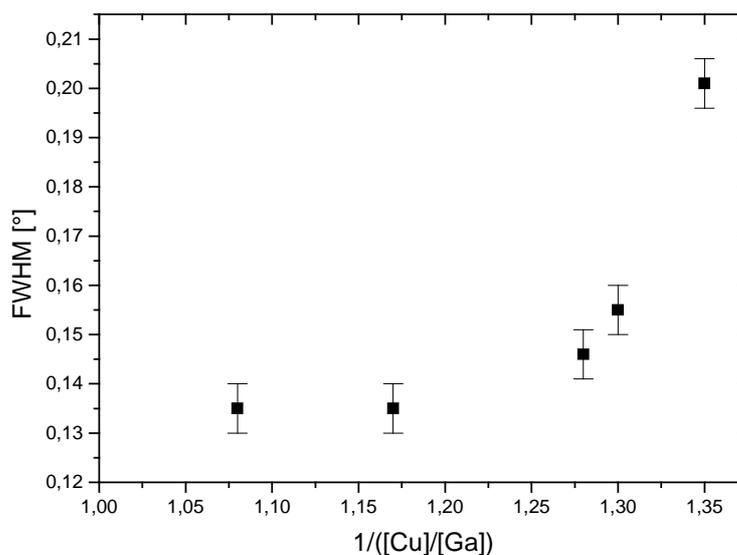


Abbildung 37: Halbwertsbreite des (112)-Reflex von Schichten mit variierendem [Cu]/[Ga]-Gehalt.

3.2.2.2 Untersuchung der Kristallitform

Die beobachteten Kristallitformen für Cu- und Ga-reiche CuGaSe_2 -Schichten sind auf der Grundlage eines theoretischen stabilen Wachstumspolyeders für die Chalkopyritstruktur interpretierbar [96]. Dieser kann nach der sogenannten „Periodic Bond Chain (PBC)“-Methode entwickelt werden [100].

Die PBC-Methode kategorisiert verschiedene hkl-Gitterebenen einer Kristallstruktur in bezug auf ihre Oberflächenenergien. Dabei erfolgt eine Zerlegung der Kristallstruktur in periodische Bindungsketten, die sich im Fall des Chalkopyritgitters durch die Tetraederkonfiguration der beteiligten Atome und deren hohen kovalenten Bindungsanteil stark vereinfacht (siehe hierzu Kapitel 2.1.1.1). In Abbildung 38 sind die PBCs der Chalkopyritstruktur in stereographischer Projektion eingezeichnet. PBC (1) und (2) entsprechen hierbei den $\langle 110 \rangle$ -Gitterebenenormalen, PBC (3), (4), (5) und (6) entsprechen der $\langle 102 \rangle$ -Gitterebenenormalen. Zur Verdeutlichung sind PBC (1) und PBC (3) in Abbildung 38 in das Chalkopyritgitter eingezeichnet. Sichtbar ist, daß PBC (1) innerhalb der (001)-Fläche und PBC (3) teilweise innerhalb der (112)-Fläche des CuGaSe_2 -Gitters verlaufen.

Tabelle 12: Ergebnis der Analyse des Chalkopyritgitters mit der PBC-Methode (nach [96])

| Gitterebene | Zahl der PBC | Oberfläche |
|-------------------------|--------------|------------|
| {112} | 3 | flat |
| {001} | 2 | flat |
| $\{hkl\}_{k=2l, h=k}$ | 1 | stepped |
| $\{hkl\}_{\text{Rest}}$ | 0 | kinked |

Die {112}- und {001}-Gitterebenen zeigen somit als Grenzflächen eine niedrigere Oberflächenenergie als alle anderen Gitterebenen. Der daraus resultierende stabile Kristallhabitus ist in Abbildung 39 dargestellt.

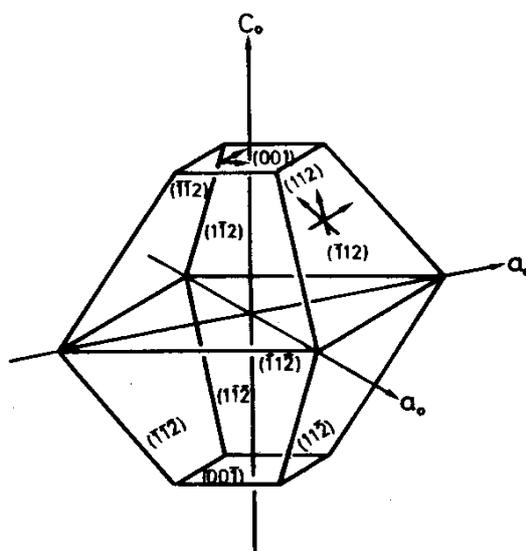


Abbildung 39: Theoretisch abgeleiteter stabiler Wachstumspolyeder der Chalkopyritstruktur mit Kennzeichnung der einzelnen Flächen (nach [96]).

Grundsätzlich besteht eine Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Orientierung der Grenzfläche. Flächen mit der geringsten Oberflächenenergie weisen nach der Wulfschen Regel [101] die geringsten Wachstumsraten auf und sind folglich am stärksten ausgebildet.

Die Kristallitform der Ga-reichen Schichten ergibt sich aus einer Anisotropie der [221]-Flächennormalen. Freie Bindungen gehen in der $[221]_{\text{Me}}$ -Normalenrichtung an dieser Grenzfläche nur von den Metallatomen aus, während sie in der $[221]_{\text{Se}}$ -Gegenrichtung nur von den Se-Atomen ausgehen. Dies ist in Abbildung 40 bei Betrachtung der (112)-Gitterebene (deren Gitterebennormale die [221]-Richtung ist) in Vorder- und Seitenansicht ersichtlich.

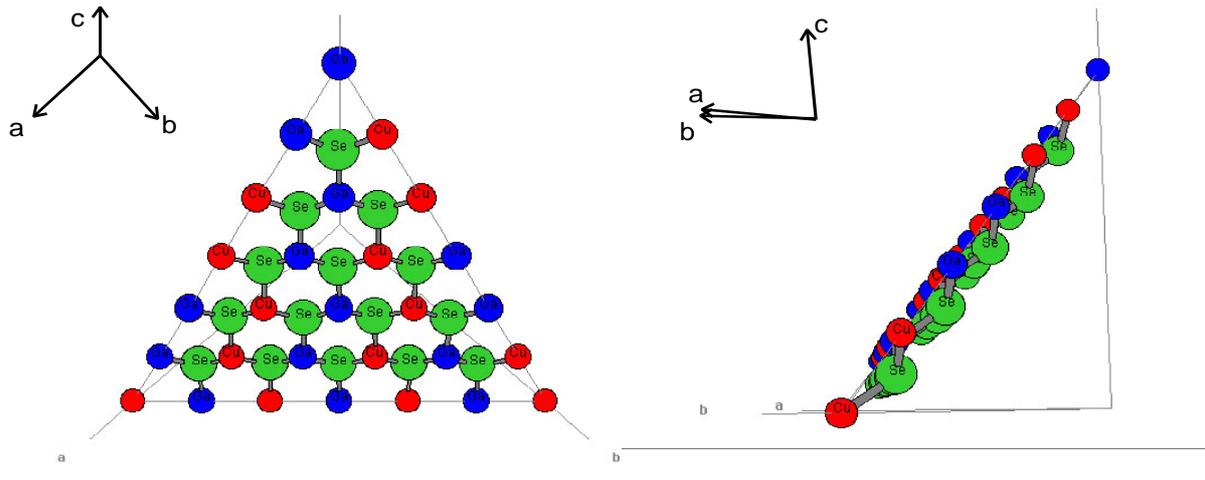


Abbildung 40: Schematische Darstellung der (112)-Ebene der CuGaSe₂-Kristallgitters in Vorder- (a) und Seitenansicht (b). Die unterschiedlichen Bindungslängen Cu-Se und Ga-Se sind nicht verdeutlicht.

Diese Anisotropie führt unter den Wachstumsbedingungen für Ga-reiche Schichten zu unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten auf $\{112\}_{\text{Me}}$ - und $\{112\}_{\text{Se}}$ -Grenzflächen und folglich zu der Form eines tetragonalen Bisphenoids. In Abbildung 41 ist der Übergang vom stabilen Wachstumspolyeder bei Cu-reichen Wachstumsbedingungen zum tetragonalen Bisphenoid bei Ga-reichen Wachstumsbedingungen dargestellt. Gleichzeitig sind die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten entlang der $\langle 221 \rangle$ -Richtung bei Ga-reichem Wachstum verdeutlicht, die bei Cu-reichem Wachstum den gleichen Betrag aufweisen.

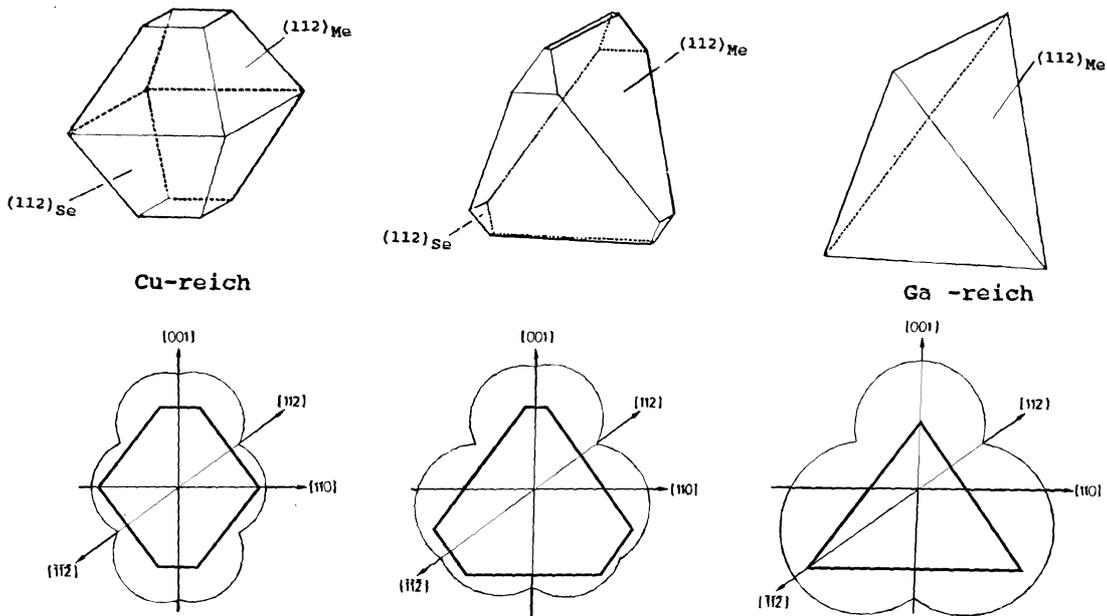


Abbildung 41: Zusammenhang zwischen der Morphologie der Kristallite (oben) und der richtungsabhängigen Wachstumsgeschwindigkeit (unten) unter Berücksichtigung der Anisotropie des Wachstums in $\langle 221 \rangle$ -Richtung (nach [96]).

Die theoretisch zu erwartenden Kristallitformen sind auch in REM-Aufnahmen von Cu- und Ga-reichen CuGaSe_2 -Schichten nachweisbar. Für Cu-reiche CuGaSe_2 -Schichten ist besonders die quadratische Grundfläche der Kristallite erkennbar (Abbildung 42 a). Diese entspricht der (001)-Fläche des theoretisch hergeleiteten stabilen Wachstumspolyeders für CuGaSe_2 . Eine tetragonale Grundfläche ist bei den Ga-reichen Schichten erkennbar (Abbildung 42 b). Diese entspricht der oben beschriebenen Form des tetragonalen Bisphenoids, wie er für Ga-reiches Wachstum erwartet wird.

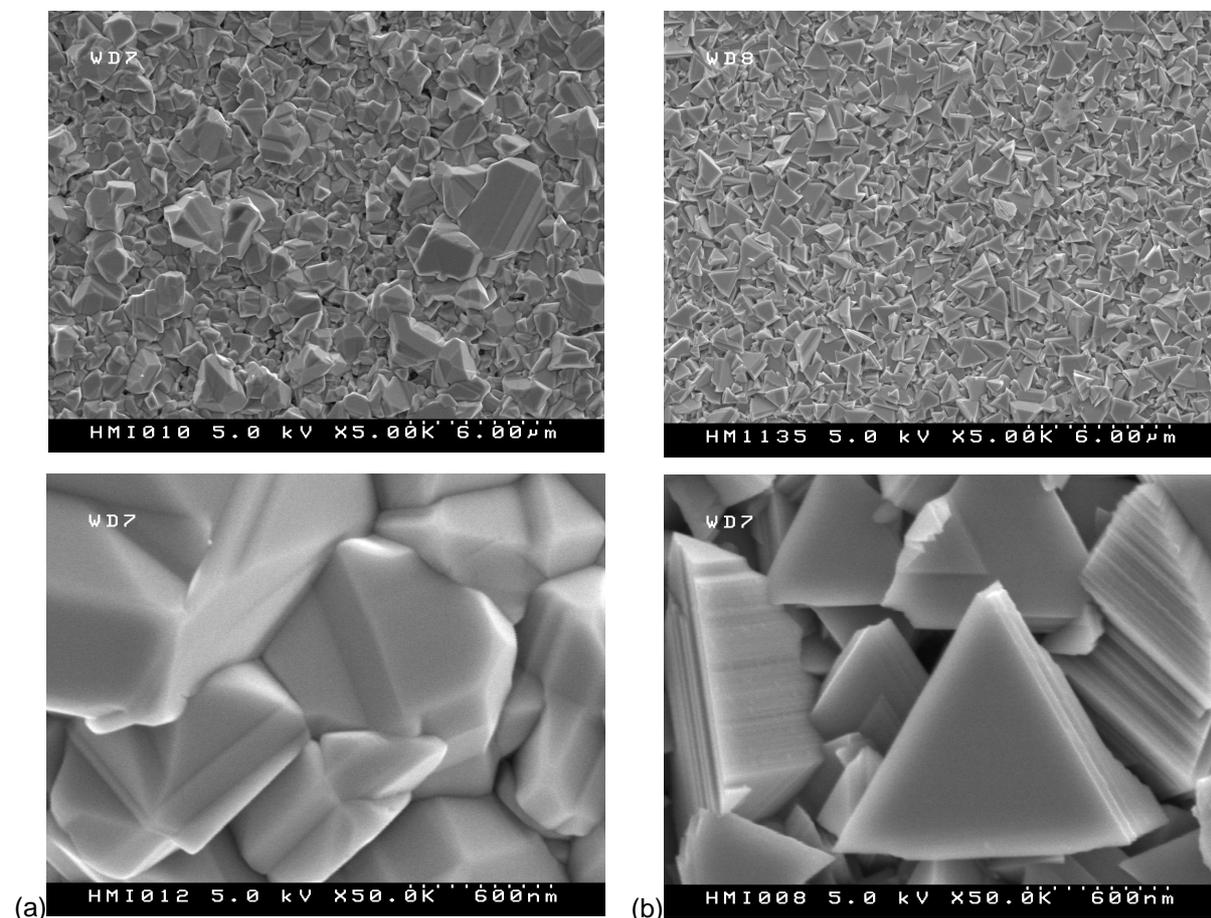


Abbildung 42: REM-Oberflächenaufnahmen für Cu-reiche (a) und Ga-reiche (b) CuGaSe_2 -Schichten auf Glas. Dargestellt sind zusätzliche Ausschnittsvergrößerungen.

Im Unterschied zu physikalischen Verdampfungsmethoden, wo Cu-reiche Schichten nur durch erhöhtes Cu-Angebot in dem entsprechenden Molekularstrahl abgeschieden werden, werden vergleichbare Kristallitformen also auch bei mit CVD hergestellten Schichten beobachtet, wo die Abscheidung von Cu-reichen Schichten immer noch unter einer Ga-reichen Gasphase geschieht. Dies betätigt die Analyse der Elementzusammensetzung in Kapitel 3.1.2.1, bei der Ga- und Cu-reiche Schichtzusammensetzungen gefunden worden waren.

3.2.2.3 Textur der Schichten

Schichten wurden auch auf Mo-beschichteten Glassubstraten abgeschieden, um im Vergleich zu Glassubstraten Unterschiede in der Schichtmorphologie identifizieren zu können. Die Mo-Schicht wurde in einer etwa 1 µm dicken Schicht durch RF-Sputtern auf die Glassubstrate aufgebracht.

In Abbildung 43 sind zwei Schichten etwa gleicher Dicke verglichen, die unter Ga-reichen Bedingungen ($[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/10$) auf Mo-beschichtetem Glas bzw. direkt auf Glassubstraten abgeschieden wurden. Erkennbar ist die tetragonale Kristallitform bei beiden Schichten. Auch eine Analyse der Kristallitgröße erbrachte innerhalb der Meßgenauigkeit keine Unterschiede für Abscheidung auf den beiden Substratmaterialien.

Allgemein ist die Vorzugsrichtung der Schichtorientierung abhängig vom verwendeten Substratmaterial und den Abscheidebedingungen des Molybdäns [3]. In dieser Arbeit wurde keine Variation der Herstellungsbedingungen der Mo-Schicht vorgenommen. Die Übereinstimmung der Kristallitgröße und der Schichtmorphologie für CuGaSe_2 -Wachstum auf Glas oder Mo-beschichtetem Glas läßt den gleichen Wachstumsmechanismus der CuGaSe_2 -Schichten vermuten.

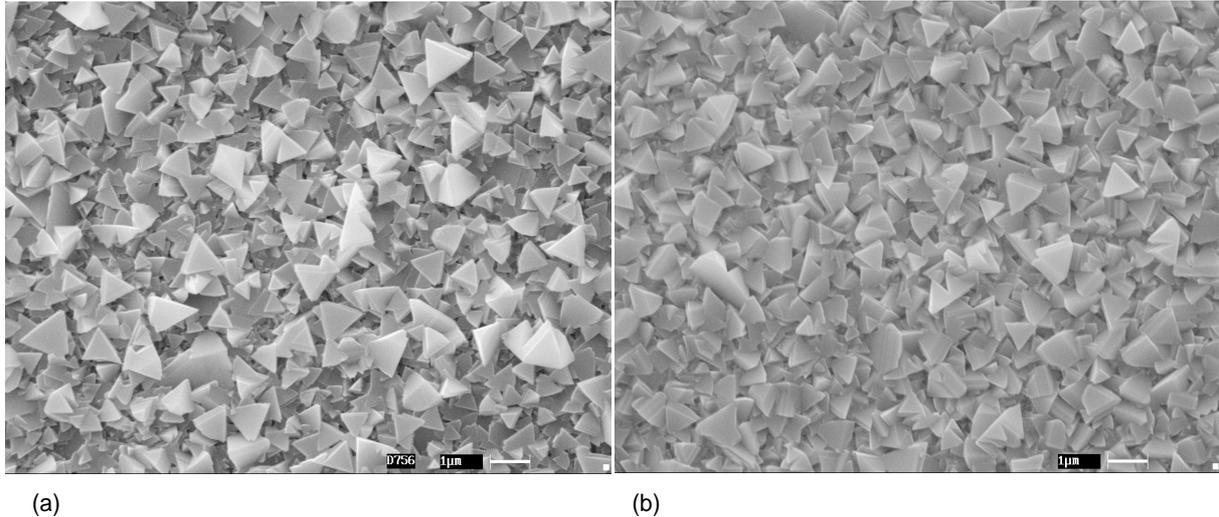


Abbildung 43: Vergleich von auf Glas (a) und auf Mo-beschichtetem Glas (b) abgeschiedenen CuGaSe_2 -Schichten. Der Ausschnitt beträgt in beiden Fällen $16 \times 12 \mu\text{m}$. Die abgeschiedenen Materialmengen sind in beiden Fällen vergleichbar ($T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$).

Zum genaueren Studium der CuGaSe_2 -Schichtorientierung bei Verwendung von Glas oder Mo-beschichtetem Glas als Substratmaterial wurde eine von Lotgering et al. [102] beschriebene Methode verwendet, die in modifizierter Weise zur Untersuchung von Dünnschichten dienen kann [103]. Nach dieser Methode kann ein Orientierungsfaktor $f_{(112)}$ definiert werden, der den Grad der Texturierung der Schichten in Richtung der (112)-Gitterebenen anzeigt. Unter Verwendung der Intensitäten I der mit Röntgenbeugung beobachteten Reflexe ergibt sich:

$$f_{(112)} = \frac{p - p_0}{1 - p_0}$$

mit

$$p_0 = \left(\frac{I_{(112)}}{\sum I_{\text{alle}(hkl)}} \right)_{\text{JCPDS, Pulverprobe}} \quad \text{und}$$

$$p = \left(\frac{I_{(112)}}{\sum I_{\text{alle}(hkl)}} \right)_{\text{Messung}} \quad (47)$$

Die im jeweiligen Winkelbereich gemessenen Intensitäten I_{hkl} werden also mit den im JCPDS-Datensatz verzeichneten Intensitätswerten (die für eine Pulverprobe bestimmt wurden) normiert. Unter Verwendung des Datensatzes JCPDS 35-1100 für CuGaSe_2 ergibt sich in dem betrachteten Winkelbereich $p_0 = 0,4542$ für (112)-Texturierung. Folglich ist der Orientierungsfaktor $f_{(112)}$ als normiertes Maß für die für die Schichtorientierung aufzufassen, wobei $f_{(112)} = 1$ für perfekte (112)-Orientierung und $f_{(112)} = 0$ für vollständig statistische Verteilung der Orientierung steht. In einem sogenannten Lotgering-Plot ist in Abbildung 44 der Orientierungsfaktor über dem $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Gehalt der Schichten aufgetragen.

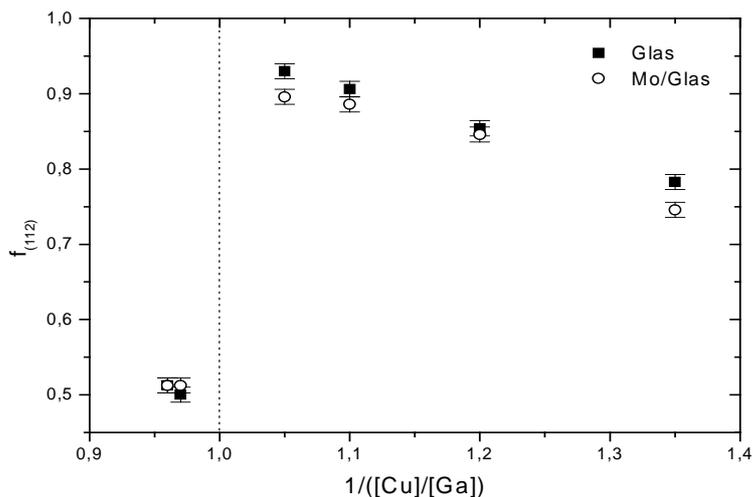


Abbildung 44: Orientierungsfaktor $f_{(112)}$ in Abhängigkeit des $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Gehalts der Schichten. Verglichen werden auf Glas- und auf Mo/Glas-Substraten gewachsene Schichten ($T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$).

Erkennbar ist eine Zunahme der Schichtorientierung mit zunehmendem Cu-Gehalt der Schichten. Dies ist mit der weiter oben bereits beschriebenen Größenzunahme der Kristallite und deren (112)-Oberfläche zu erklärbar. Die auf Mo-beschichteten Glassubstraten abgeschiedenen Schichten weisen das gleiche Verhalten mit der Zunahme des Cu-Gehalts auf. Zu beobachten ist zusätzlich, daß die rauhere Substratoberfläche des Molybdäns auch die Ausbildung der Schichtorientierung behindert. Die ermittelten $f_{(112)}$ -Orientierungsfaktoren liegen für diese Substrate durchschnittlich etwa 5 % niedriger als für reine Glassubstrate. Das Abfallen der Orientierungsfaktoren auf wesentlich niedrigere Werte bei Cu-reichen Schichten erklärt sich durch den in Kapitel 3.2.2.2 beschriebenen Wechsel im Kristallhabitus, also das Auftreten zusätzlicher stabiler Oberflächen bei den Kristalliten. Ein deutlicher Einfluß der Verwendung von Glassubstraten oder Mo-beschichteten Glassubstraten auf die Schichtorientierung ist also nicht beobachtbar.

3.2.3 Einfluß der Substrattemperatur auf den Kristallhabitus

Im folgenden werden die morphologischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur untersucht. Von besonderer Bedeutung ist die hierbei die Kristallitgröße. In Abbildung 45 sind REM-Aufnahmen der Oberfläche von bei unterschiedlichen Substrattemperaturen T_{sub} abgeschiedenen Schichten zusammengestellt.

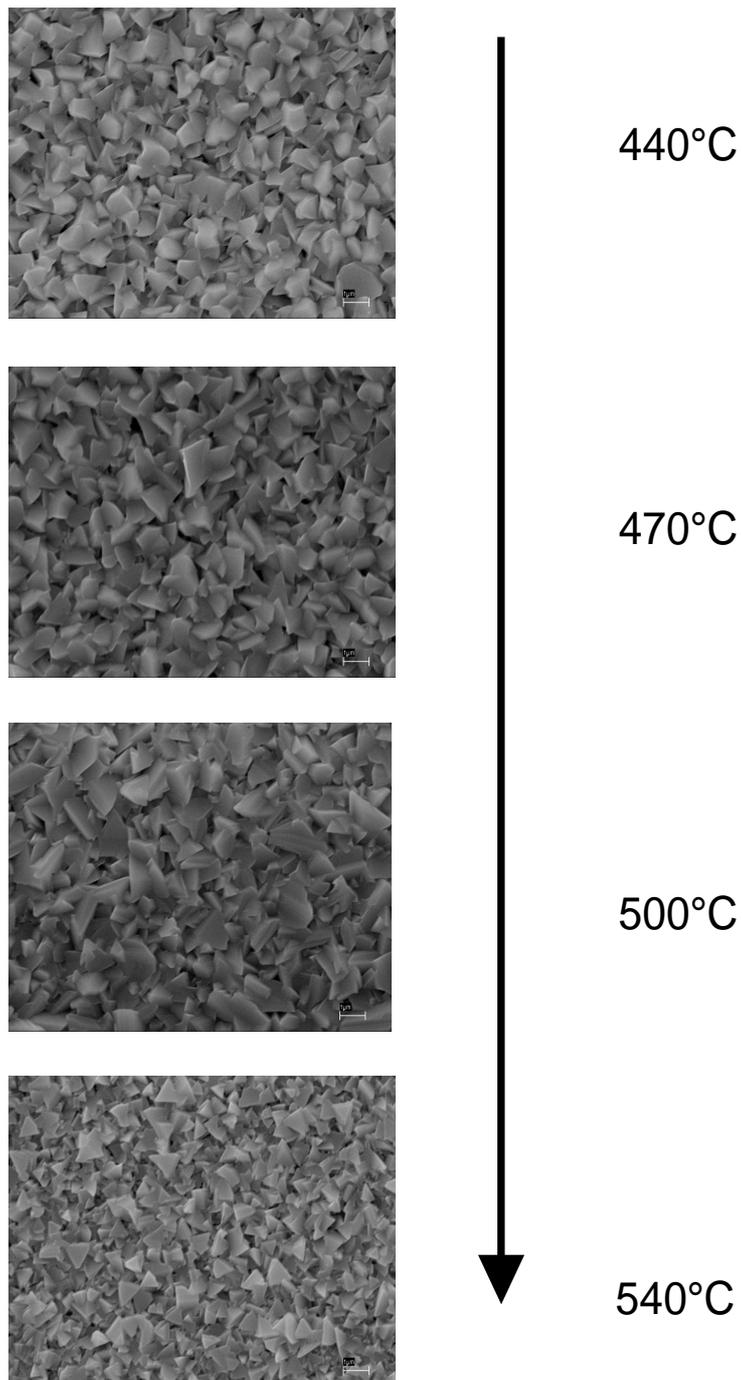


Abbildung 45: REM-Oberflächenaufnahmen von bei verschiedenen Substrattemperaturen T_{sub} gewachsenen Schichten. Der Ausschnitt beträgt in allen Fällen $16 \times 12 \mu\text{m}$. Alle Schichten wurde mit $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/10$ auf Glas abgeschieden.

Die Schichten wurden unter Ga-reichen Bedingungen abgeschieden und weisen alle die hierfür typische Tetragonalstruktur der Kristallite auf. Diese ist jedoch bei den bei niedrigeren Substrattemperaturen ($T_{sub} = 440^\circ\text{C}$) abgeschiedenen Schichten weniger markant ausgeprägt als bei unter höheren Substrattemperaturen gewachsenen Schichten. Zusätzlich nimmt die Kristallitgröße mit steigender Substrattemperatur ab, wie aus der Analyse der REM-Bilder (Bestimmung der mittleren Kristallitgröße x_c) hervorgeht (Abbildung 46).

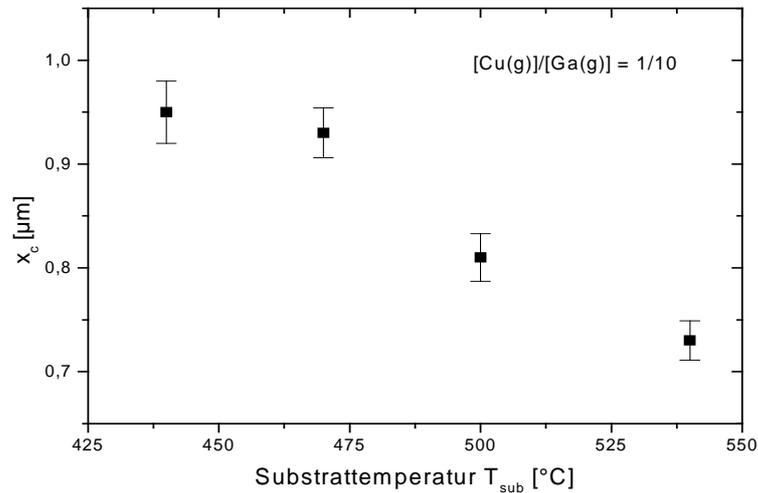


Abbildung 46: Mittlere Kristallitgröße x_c in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_{sub} . Die Werte wurden aus Anpassungen mit Lognormal-Verteilungen erhalten, wie sie in Abbildung 35 dargestellt sind.

Die Vergrößerung der Kristallite mit abnehmender Temperatur kann folgende Ursachen haben:

- Die Keimbildung auf dem Substrat ist bei erniedrigter Substrattemperatur herabgesetzt. Daher können die in einer verringerten Dichte abgeschiedenen Kristallite größer auswachsen (siehe hierzu Kapitel 3.2.6).
- Die Reaktion von deponiertem Material mit unreaktiertem Jod aus der Gasphase (Rückätzung der Schicht) erfolgt bei niedrigeren Temperaturen mit einer geringeren Rate, so daß sich größere Kristallite ausbilden können.
- Die niedrigere Substrattemperatur bevorzugt die relative Ausbildung von Kristallitflächen mit niedrigerer Wachstumsrate (die (112)-Flächen der Kristallite), so daß die in diese Richtung orientierten Kristallite größer auswachsen. Dies wird auch durch die Bestimmung des Orientierungsfaktors $f_{(112)}$ nahegelegt, der für bei niedrigerer Substrattemperatur gewachsenen Schichten ansteigt (Abbildung 47).

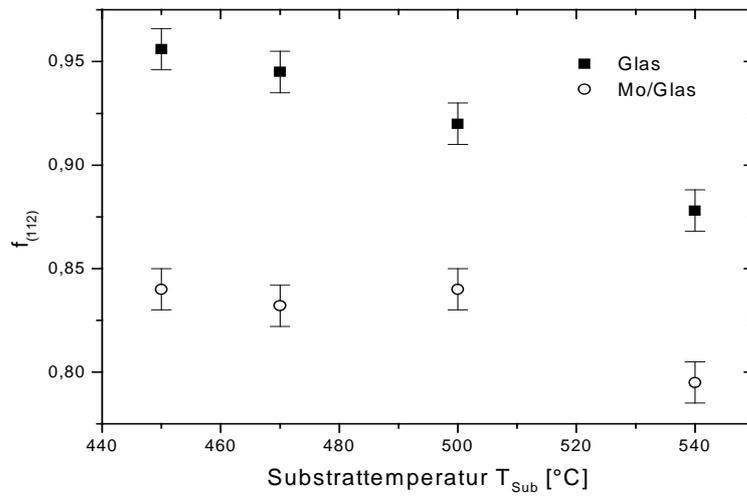


Abbildung 47: Orientierungsfaktor $f_{(112)}$ in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_{sub} . Verglichen werden auf Glas- und auf Mo/Glas-Substraten gewachsene Schichten ($[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/10$).

3.2.4 Kristallstruktur in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung

Die Gitterkonstanten a und c des Chalkopyritgitters variieren mit der Defektdichte des Materials und spiegeln somit die Defektstruktur wieder. Bartels gibt die Änderung der Gitterkonstanten Δa einer Verbindung bei Variation ihrer Zusammensetzung mit einem Bereich $\Delta a/a = 10^{-3}$ an [104]. Da geringe Stöchiometrieabweichungen von wenigen 0,1 at% bereits Defektdichten in der Größenordnung von 10^{19} cm^{-3} nach sich ziehen (siehe Kapitel 2.1.2.2), sind Änderungen in der Defektdichte durch eine Änderung der Gitterkonstanten meßbar. Änderungen der Gitterkonstanten in dieser Größenordnung sind mit dem in dieser Arbeit verwendeten Röntgendiffraktometer meßbar.

Fiechter et al. [105] berichteten von einer Variation der Gitterkonstanten von CuGaSe_2 -Schmelzsintesen bei Verwendung unterschiedlicher Mengen Ga und Cu für die Herstellung des Materials und führten dies auf eine Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Elementzusammensetzung zurück. Die Analyse von a und c in Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung und damit der Schichtzusammensetzung kann daher Aufschluß über die Abhängigkeit der Defektstruktur von den Wachstumsbedingungen geben.

Untersucht wurden Gitterkonstanten bereits für eine große Zahl von Chalkopyritverbindungen entlang verschiedener Schnitte im jeweiligen Phasendiagramm [17]. Für den Einbau von Ag-Atomen in das CuGaSe_2 -Gitter für Schmelzsintesen wurden detaillierte Untersuchungen durchgeführt [106]. Hierbei ergab sich eine Aufweitung der Einheitszelle in Richtung der a -Achse durch Einbau von Ag-Ionen auf Cu-Gitterplätze mit unterschiedlichem Radius. In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob die beobachteten Variationen in der Schichtstöchiometrie (siehe Kapitel 3.1.2.2) auch Einfluß auf die Gitterkonstanten haben.

Zur Bestimmung von Gitterkonstanten durch Auswertung der Reflexlagen bei den jeweiligen XRD-Diffraktogrammen mußten die Messungen mit einer hohen apparativen Auflösung durchgeführt werden. Dazu wurde als Detektor ein Szintillationszähler verwendet, der eine entsprechend niedrige Linienhalbwertsbreite des zur Kalibrierung verwendeten SiO_2 -Standards (ca. $0,05^\circ$) erreichte. Die Proben wurden mit einer wäßrigen Emulsion aus Au-Partikeln als Referenz (Größe: $1 \mu\text{m}$) beträufelt, um eine exakte Höhenkorrektur der Diffraktogramme durchführen zu können. Die Korrektur erfolgte mit einem Fehler von höchstens 0,5 %.

Die Reflexe wurden jeweils mittels einer Split-Pseudo-Voigt (SPV) Funktion angepaßt (siehe Kapitel 2.1.1.2), berücksichtigt wurde dabei, daß das Emissionsprofil der Quelle die Komponenten $\text{CuK}_{\alpha 1}$ und $\text{CuK}_{\alpha 2}$ besitzt. Entscheidend war die exakte Anpassung der Profilkurve an die gemessene Linienform der Reflexe. Zunächst wurden eventuelle Höhenkorrekturen der gemessenen Diffraktogramme durch Angleichung des gemessenen (111)-Reflexes von Gold an die JCPDS-Referenz durchgeführt.

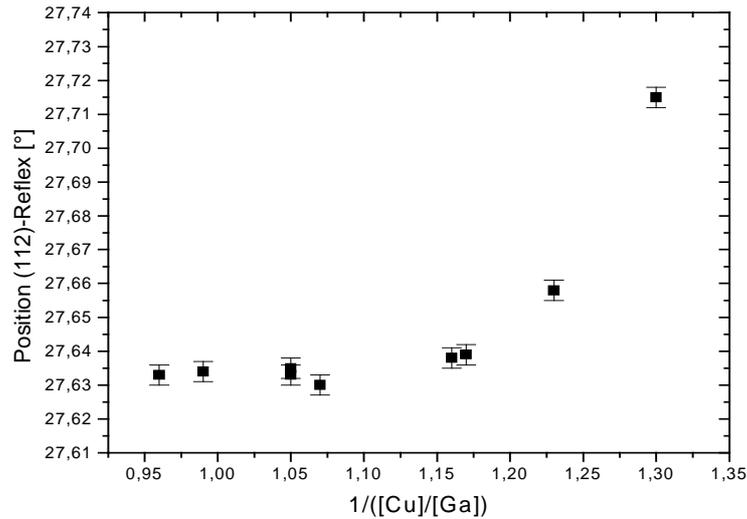


Abbildung 48: Position des (112)-Reflex für verschiedene [Cu]/[Ga]-Verhältnisse der Schichten.

In Abbildung 48 ist die Lage des (112)-Reflexes von CuGaSe_2 in Abhängigkeit vom [Cu]/[Ga]-Gehalt der Schichten aufgetragen. Mit zunehmendem Cu-Gehalt der Schichten ist bei diesem Reflex deutlich eine Verschiebung hin zu niedrigen Winkeln erkennbar.

Diese Verschiebung ist durch eine Modifikation der Einheitszelle und dementsprechende Veränderung in sowohl der a -, als auch der c -Gitterkonstanten verursacht. Die gemessenen Reflexprofile sind vollständig in guter Übereinstimmung mit einer SPV-Funktion anpaßbar (Abbildung 49).

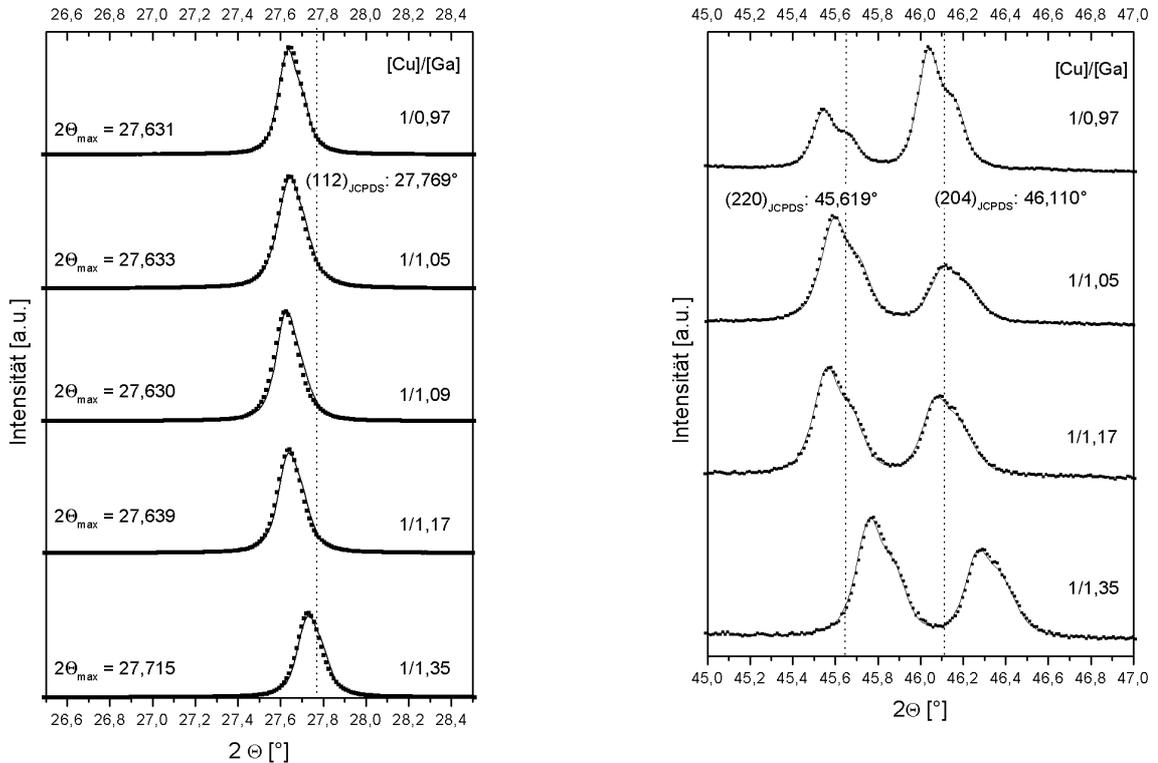


Abbildung 49: Anpassung der (112)- und der (220)/(204)-Reflexe für Proben mit variierendem [Cu]/[Ga]-Gehalt. Die Anpassung erfolgte unter Verwendung der SPV-Funktion und Berücksichtigung der $\text{CuK}_{\alpha 2}$ -Emission der Röntgenquelle. Dargestellt sind Anpassung (—) und Meßwerte (-).

Ein Auftreten von Fremdphasen, die den (112)-Reflex überlagern könnten, war in Kapitel 3.2.1 bereits ausgeschlossen worden. Die Werte für die gemessenen Winkellagen des (112)-Reflexes liegen sämtlich oberhalb der zugehörigen JCPDS-Referenz für Pulverproben (bei $2\Theta = 27,769$). Da sich die Veränderung der Einheitszelle besonders in der Verschiebung des (112)-Reflexes äußert, liegt keine ausschließliche Änderung der c - oder a -Achse vor.

Es tritt eine Verkleinerung der Einheitszelle mit steigendem Ga-Gehalt der Schichten ein, wie bereits qualitativ an einer Verschiebung des (112)-Reflexes zu niedrigeren Winkeln bei Abweichung von nahezu stöchiometrischer Komposition erkennbar ist. Die (220)- und (204)-Reflexe der untersuchten Schichten weisen ebenfalls eine gegenüber der Referenz zu niedrigeren Winkeln verschobene Lage auf.

Die Gitterkonstanten a und c wurden unter Verwendung der Lagen der (112)-, (220)-, (204)-, (312)- und (116)- Reflexe und unter der Annahme eines tetragonalen Gitters berechnet [107], [44]. Unter Verwendung der Annahme $a=b \neq c$ gilt

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (48)$$

Erkennbar ist sowohl in Richtung der c -Achse als auch der a -Achse eine Aufweitung der Einheitszelle mit steigendem Cu-Gehalt der Schichten (Abbildung 50). Hierbei setzt beim Erreichen der stöchiometrischen Zusammensetzung eine Sättigung der Zunahme von a und c ein. Für Cu-reiche Proben sind keine markanten Änderungen in den Gitterparametern erkennbar. Für stark Ga-reiche Proben ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1,35$) sind um etwa 0,3 % kleinere Werte der Gitterkonstanten als für nahezu stöchiometrische Schichten zu beobachten. Dies liegt innerhalb der von Bartels [104] veröffentlichten Größenordnung.

Die sich für nahezu stöchiometrische CuGaSe_2 -Schichten ergebenden Gitterkonstanten sind in Tabelle 13 aufgelistet. Sie stimmen qualitativ mit den für Einkristalle gefundenen Gitterkonstanten überein. Zu beobachten ist bei einem direkten Vergleich für die Werte der c -Achse, daß der in dieser Arbeit angepaßte Wert die für stöchiometrisches CuGaSe_2 veröffentlichten Werte um etwa 0,015 Å übersteigt.

Tabelle 13: Vergleich der für nahezu stöchiometrische Proben in dieser Arbeit erhaltenen Werte der Gitterkonstanten a und c und des Verhältnis c/a (alle bei Raumtemperatur) mit anderen Referenzen

| a [Å] | c [Å] | c/a | Referenz |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------|
| $5,624 \pm 0,003$ | $11,024 \pm 0,003$ | $1,960 \pm 0,004$ | diese Arbeit |
| 5,618 | 11,01 | 1,960 | [15] |
| 5,617 | 11,022 | 1,962 | [105] |
| 5,602 | 11,01 | 1,964 | [108] |
| 5,6159 | 11,0182 | 1,962 | [109] |

Die Dehnung der Einheitszelle deutet auf eine Änderung in der Besetzung von Gitterplätzen im Chalkopyritgitter mit steigendem Cu-Gehalt der Schichten hin. Eine Verfälschung der Beobachtung durch eventuelle Überlagerung von Cu-haltigen Fremdphasen kann ausgeschlossen werden, da die XRD-Diffraktogramme von gewachsenen und nachträglich KCN-geätzten Proben sich nicht unterscheiden.

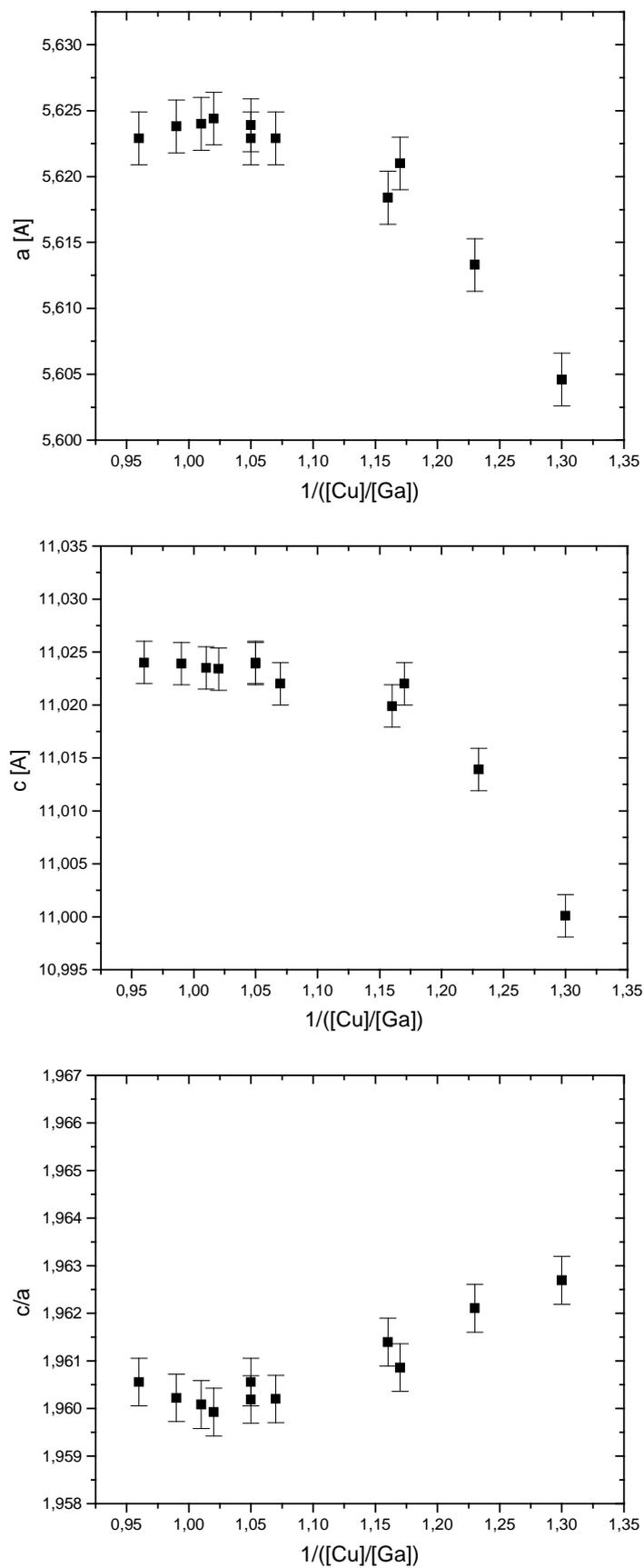


Abbildung 50: Gitterkonstanten a und c und c/a -Verhältnis für Schichten mit variierendem $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Gehalt.

Qualitativ wurde eine Zunahme der Gitterkonstante c und ein entsprechendes Absinken des c/a -Verhältnisses auch schon von Fiechter et al. [105] für CuGaSe_2 -Schmelzsynthesen beobachtet. Hier war ebenfalls ein Ansteigen der c -Achse mit steigendem Cu-Gehalt der Synthesen und ein im Vergleich zu Ga-reichen Synthesen gleichbleibendes c/a -Verhältnis für Cu-reich präparierte Synthesen beobachtet worden. Die anwachsende Gitterkonstante wurde von Fiechter mit einer Verringerung der Cu-Leerstellendichte (Defekte V_{Cu}) begründet. Folglich kann auch für die in dieser Arbeit abgeschiedenen CuGaSe_2 -Schichten eine Reduzierung der Cu-Leerstellendichte mit steigendem Cu-Gehalt der Schichten vermutet werden, die bei Erreichen der Stöchiometrie sättigt.

Diese Vermutung wird durch die Untersuchung von Diffraktogrammen besonders Ga-reicher Schichten bestätigt. Für die Schichten mit einem maximal beobachteten Ga-Gehalt ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1,35$) wurde in Messungen mit einer zusätzlich erhöhten Integrationszeit (von 3 auf 10 Sekunden) pro Meßpunkt der (101)-Reflex der Chalkopyritstruktur detektiert (Abbildung 51).

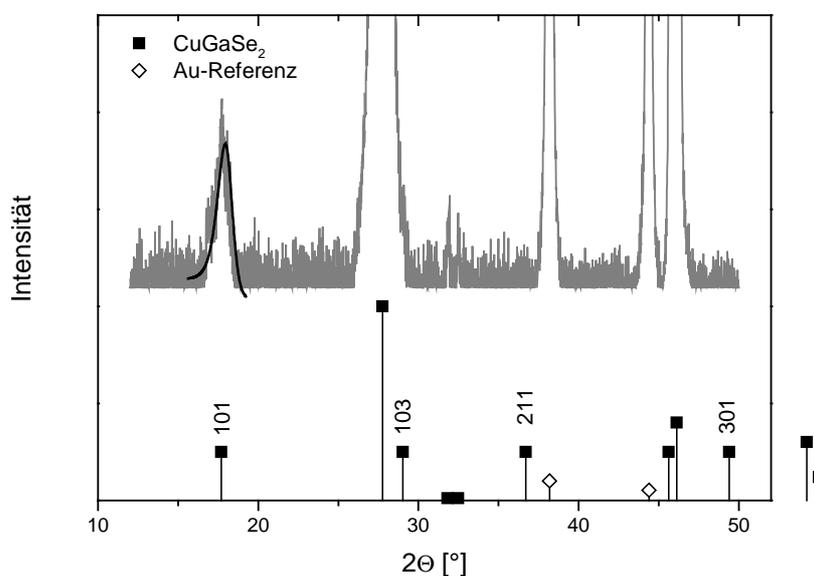


Abbildung 51: Anpassung des (101)-Reflexes für eine Ga-haltigen CuGaSe_2 -Schicht ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,35$) mit einem SPV-Profil.

Der (101)-Reflex trat im Vergleich zum (112)-Reflex überhöht auf. Die Messung ergab $(I_{(101)}/I_{(112)})_{\text{JCPDS, Pulverproben}} = 0,0015$ und $(I_{(101)}/I_{(112)})_{\text{Messung}} = 0,025$.

Dittrich interpretiert das Auftreten dieses Reflexes als Kriterium für eine zunehmende Dichte von Cu-Fehlstellen V_{Cu} [96]. Die von ihm berechneten hkl-abhängigen Strukturfaktoren F_{hkl} mit variierendem Cu-Fehlstellengehalt belegen dies (Tabelle 14).

Tabelle 14: Strukturfaktoren F_{hkl} in Abhängigkeit von der Cu-Fehlstellenkonzentration (nach [96])

| hkl | Besetzungswahrscheinlichkeit für Cu-Position [%] | | |
|-----|--|-------|-------|
| | 100 | 88 | 75 |
| 101 | 1,2 | 10,6 | 20,0 |
| 112 | 306,2 | 298,2 | 290,3 |
| 220 | 373,3 | 362,9 | 352,0 |
| 204 | 372,0 | 361,5 | 350,7 |

Während die Strukturparameter für die (112)-, (220)- und (204)-Reflexe konstant bleiben bzw. leicht absinken, ist bei dem Strukturparameter des (101)-Reflexes eine deutliche Zunahme mit sinkender Besetzungswahrscheinlichkeit für Cu-Punktlagen zu beobachten. Folglich weisen die CuGaSe₂-Schichten mit hohem Ga-Gehalt eine erhöhte Dichte an unbesetzten Cu-Punktlagen auf.

Albin et al. [20] beobachteten eine Verschiebung des (112)-Reflexes mit steigendem Ga-Gehalt zu niedrigeren Winkeln und erklären diese Verschiebung als Übergang von einer Chalkopyrit- zu einer kubischen Sphalerit-Gitterstruktur, die sich im zusätzlichen Auftreten des kubischen (111)-Reflexes äußert. Dies kann für diese Arbeit ausgeschlossen werden, da die Verschiebung des (112)-Reflexes zu niedrigeren Winkeln hier mit einer Zunahme des Cu- und nicht des Ga-Gehalts auftritt. Die strukturellen Gründe für eine relative Vergrößerung der Einheitszelle sind also nicht in einer Phasenmischung zwischen verschiedenen Kristallstrukturen des CuGaSe₂ zu suchen.

Eine Vergrößerung der Einheitszelle mit zunehmendem Cu-Gehalt der Schichten ist in Zusammenfassung der Beobachtungen durch folgende Mechanismen erklärbar:

- Eine Präparation der Schichten unter Ga-reichen Bedingungen führt bei extrem Ga-reichen Schichten zu einer erhöhten Dichte von Cu-Leerstellen. Dies äußert sich im Chalkopyritgitter in unbesetzten Cu-Punktlagen (V_{Cu}), was zu einer relativen Verkleinerung der Einheitszelle führt. Mit steigendem Cu-Gehalt der Schichten dehnt sich die Einheitszelle durch Reduktion der Dichte von Cu-Leerstellen entsprechend aus.
- Die Aufweitung der Einheitszelle mit zunehmendem Cu-Gehalt der Schichten erfolgt nicht nur durch Erniedrigung des Gehalts von Cu-Leerstellen, sondern durch die zusätzliche Ausbildung von besetzten Cu-Zwischengitterplätzen (Cu_i). Dies kann die leichte Vergrößerung der gemessenen *c*-Achse für stöchiometrienahen Schichten bezüglich der in dieser Arbeit aufgeführten Referenzen erklären. Andererseits sind die relativ hohen Bildungsenthalpien derartiger Defekte gemäß Neumann zu beachten [35], wie sie in Tabelle 1 aufgelistet sind.

3.2.5 Zeitlicher Verlauf des Schichtwachstums

Für das Studium des Wachstums der CuGaSe_2 -Dünnschichten auf Glassubstraten wurden Serien von Schichten durch Abbruch des Wachstums nach bestimmten Zeitintervallen hergestellt. Es wurden Schichten unter einem konstanten Verhältnis $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/10$ abgeschieden. Das Schichtwachstum wurde nach Zeitintervallen $t_{\text{dep}} = 30 - 180$ Minuten unterbrochen. Die Stöchiometrie blieb für alle Schichten innerhalb der Meßgenauigkeit der EDX-Untersuchungen konstant und lag bei $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] \approx 1/1,05$. Es konnte kein Gradient der Elementzusammensetzung für dicker werdende Schichten festgestellt werden. Innerhalb der Meßgenauigkeit der zur Elementanalyse eingesetzten Methoden konnte also keine Anreicherung verschiedener Elemente in Substrat- oder Oberflächennähe beobachtet werden.

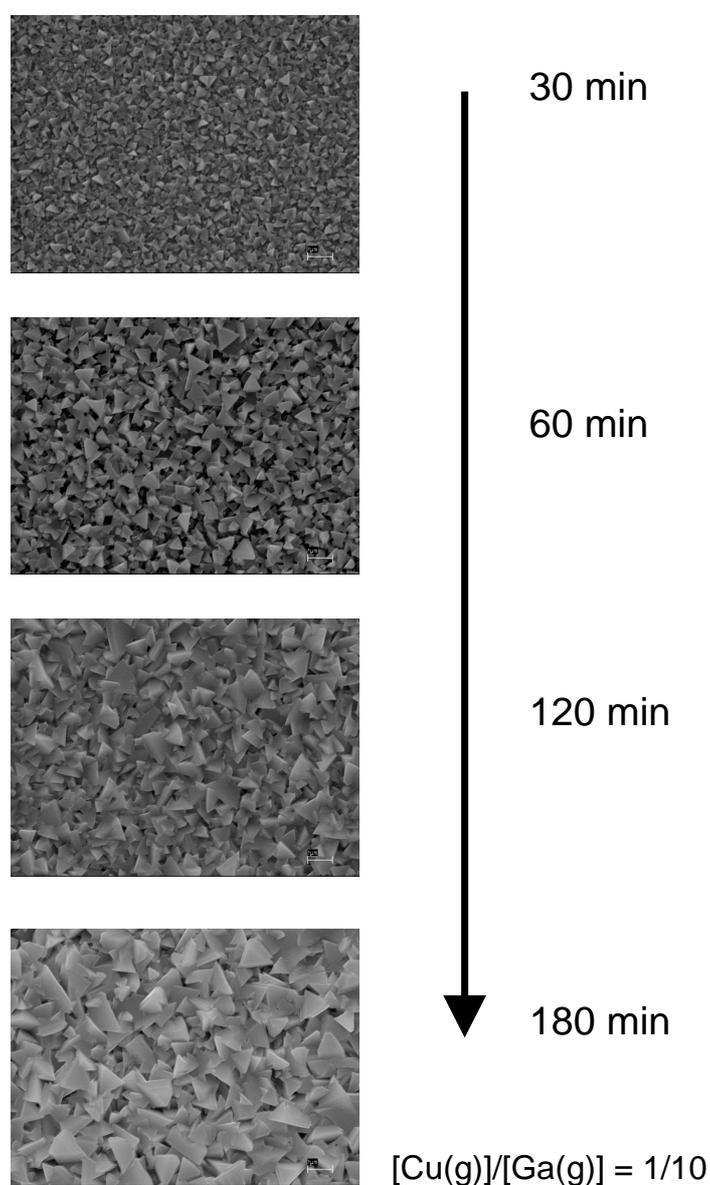


Abbildung 52: REM-Oberflächenaufnahmen von CuGaSe_2 -Schichten mit variierender Depositionszeit t_{dep} ($T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$). Der Ausschnitt beträgt in allen Fällen $16 \times 12 \mu\text{m}$.

In REM-Aufnahmen der Probenoberfläche ist mit zunehmender Depositionsdauer eine Zunahme der Kristallitgröße erkennbar (Abbildung 52). Die Kristallite weisen dabei stets die bereits in Kapitel 3.2.2 diskutierte tetragonale Form auf und eine zunächst geringe Größe von etwa $0,2\ \mu\text{m}$ auf. Nach einer Depositionsdauer von etwa 60 Minuten erscheint die Schicht durch das inhomogene Auswachsen einzelner Kristallite zudem löchriger als in der Anfangsphase des Wachstums.

Die Zunahme der Kristallitgröße, wie sie aus der Auswertung der REM-Aufnahmen gewonnen wurde (siehe Kapitel 3.2.2.1), verläuft über den Depositionszeitraum von 180 Minuten nicht linear (Abbildung 53). Eine der Zunahme der Kristallitgröße mit steigendem Cu-Gehalt der Gasphase analoger Zusammenhang (siehe Kapitel 3.2.2.1) ist nicht erkennbar.

Somit liegt dem Wachstum der Kristallite ein nicht allein dem konstanten Angebot von Cu- und Ga-haltigen Verbindungen in der Gasphase proportionales Gesetz zugrunde. Vielmehr muß in der Initialphase des Wachstums die Bildung von Kristallitkeimen berücksichtigt werden.

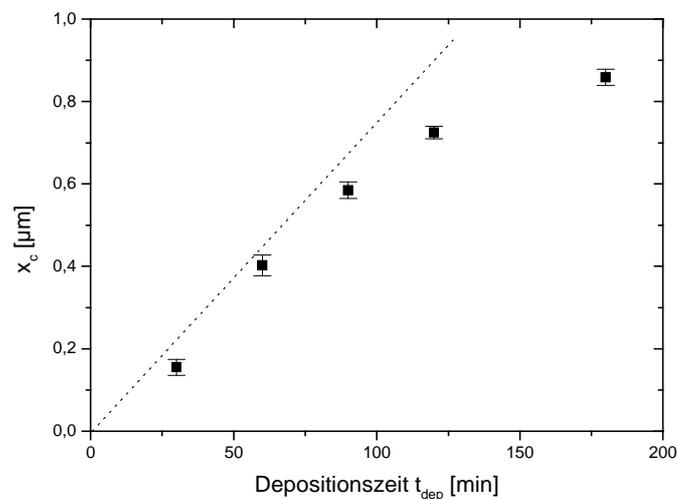


Abbildung 53: Mittlere CuGaSe_2 -Kristallitgröße x_c in Abhängigkeit von der Depositionszeit t_{dep} . Die Werte wurden aus Anpassungen mit Lognormal-Verteilungen erhalten, wie sie in Abbildung 35 dargestellt sind.

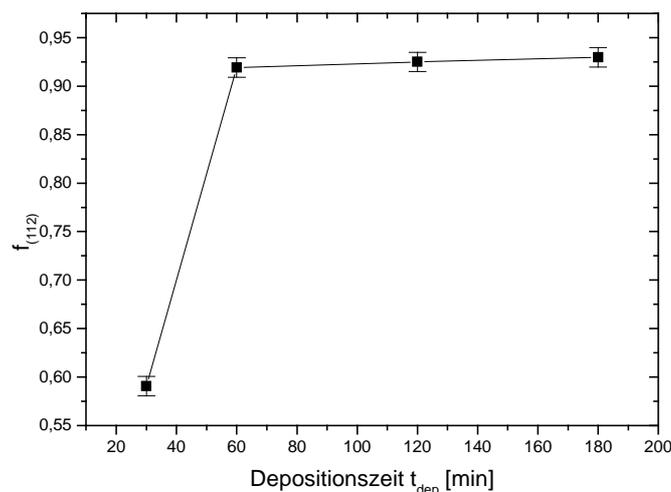


Abbildung 54: Orientierungsfaktor $f_{(112)}$ in Abhängigkeit von der Depositionszeit

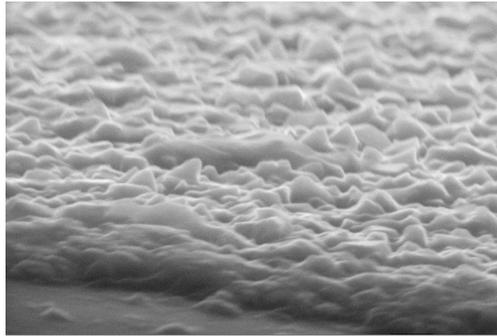
Von besonderer Bedeutung ist, daß das Wachstum der CuGaSe_2 -Schichten mit einer Initialphase beginnt, bei der kleine Kristallite (kleiner als $0,2\ \mu\text{m}$) auf der Substratoberfläche aufwachsen. Diese

weisen eine geringe Orientierung in Richtung der (112)-Gitterebenen auf, wie die Berechnung des Orientierungsfaktors $f_{(112)}$ für verschiedene Depositionszeiten zeigt (Abbildung 54).

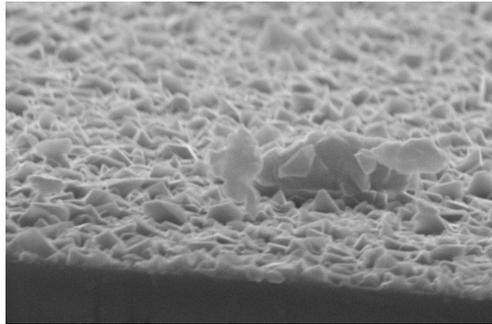
Einige der kleinen und relativ unorientierten Kristallite wachsen im Laufe der Abscheidung zu größeren Kristalliten aus, die eine deutlichere Ausprägung der (112)-Fläche zeigen und in ihrer vertikalen Ausdehnung von Substrat bis Schichtoberfläche reichen. Ferner wachsen neue Kristallite auf den kleineren und unorientierten Kristalliten der Initialphase der Schichtabscheidung auf. Die geringe Orientierung der kleineren Kristallite ist für das Wachstum weiterer Kristallite, die bevorzugt nicht auf den (112)-Flächen aufwachsen, von Vorteil.

Die Ausprägung der Orientierung in Richtung der (112)-Gitterebenen durch Auswachsen kleinerer Kristallite oder Wachstum neuer Kristallite auf den kleineren der Anfangsphase erfolgt sprunghaft. Die Orientierung sättigt dann im Verlauf des Schichtwachstums (nach etwa 60 Minuten) bei dem bereits ermittelten Wert der Schichtorientierung $f_{(112)} \approx 0,93$ (siehe Kapitel 3.2.2.3, Abbildung 44). REM-Querschnittsaufnahmen an Schichten mit unterschiedlicher Abscheidendauer belegen dies (Abbildung 55). Querschnitte von Schichten mit einer Depositionsdauer von $t_{dep} = 180$ min zeigen sowohl größere und bis zur Substratfläche ausgedehnte Kristallite, als auch kleine Kristallite nahe der Substratoberfläche, auf denen größere Kristallite aufgewachsen sind. Für die Depositionszeiten von etwa 60 Minuten ist hier deutlich die Ausprägung einzelner (112)-Flächen und das Auswachsen einzelner größerer Kristallite zu erkennen.

30 min



60 min



180 min

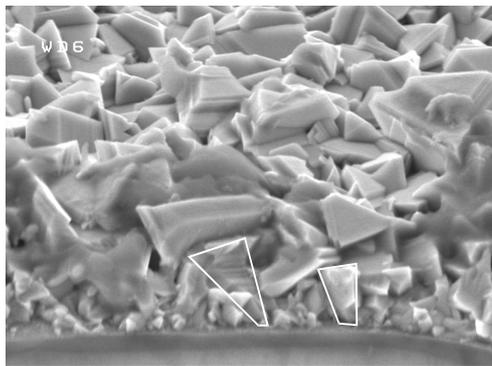
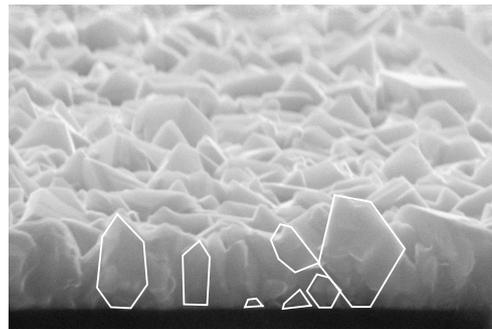


Abbildung 55: REM-Querschnittsaufnahmen von CuGaSe₂-Schichten mit variierender Depositionszeit. Der Winkel der Aufnahmen beträgt 80°, für die Schichten mit einer Depositionszeit $t_{\text{dep}} = 180$ min wurde zusätzlich eine Aufnahme unter einem Winkel von 50° gemacht ($T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$). Die Umrisse einzelner Kristallite nahe der Substratoberfläche sind zur Verdeutlichung weiß umrandet. Der Ausschnitt beträgt in allen Fällen 6x4 μm .

3.2.6 Überblick über den Ablauf des CuGaSe_2 -Schichtwachstums

3.2.6.1 Theorie des Schichtwachstums und der Kristallitbildung

Für die Beschreibung der Schichtmorphologie sind einige theoretische Betrachtungen zum Wachstum von Schichten bei Kondensation aus der Gasphase notwendig. Es wird auf Modelle zur Beschreibung der Nukleation und des polykristallinen Vollmer-Weber-Wachstumsmodus eingegangen. Umfassende Beschreibungen hierzu finden sich in [74],[110],[111] und [112].

Aus der Gasphase auf die Substratoberfläche gelangende Atome werden dort mit einer bestimmten Energie Q_{des} gebunden. Bei hoher Bindungsenergie an der Oberfläche ist die Haftung des Atoms auf dem Substrat auch entsprechend hoch.

Treten konkurrierende Reaktionen aus der Gasphase hinzu (z.B. die Rückätzung der gewachsenen CuGaSe_2 -Schicht, siehe Kapitel 2.2.1), so reduziert sich die Haftung entsprechend, wenn durch eine solche Reaktion das adsorbierte Atom wieder von der Substratoberfläche entfernt wird. Der entsprechende Wert der Desorptionsenergie Q_{des} kann daher auch als ein Effektivwert zwischen verschiedenen Fest-/Gasphasenreaktionen (Abscheidungs- und Rückätzungsreaktionen) angesehen werden.

Die Aggregation der auf der Oberfläche adsorbierten Atome zu größeren Agglomeraten wird als Nukleation bezeichnet. Im Fall des Schichtwachstums auf einem Fremdsubstrat wird von heterogener Nukleation gesprochen.

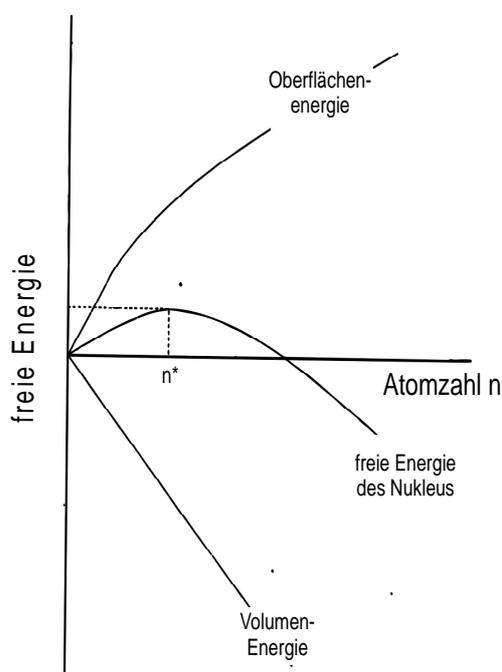


Abbildung 56: Schematische Darstellung der Änderung der freien Energie bei Änderung der Atomzahl n eines Nukleus. Die freie Energie ist die Summe der Oberflächen- und der Volumenenergie. Oberhalb einer kritischen Größe (Atomzahl n^*) ist das weitere Wachstum des Nukleus energetisch begünstigt (nach [74]).

Die Gesamtenergie eines vereinfacht als sphärisch angenommenen Agglomerats setzt sich aus zwei Komponenten zusammen (siehe Abbildung 56):

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (49)$$

Der erste Term bezeichnet die positive Oberflächenenergie des Partikels mit Radius r und der spezifischen Oberflächenenergie γ . Der negative zweite Term beschreibt die freie Bildungsenergie ΔG_V des Partikels mit einem Volumen V . Vereinfacht gilt:

$$\Delta G_V = -\frac{kT}{V} \log \frac{p}{p_{eq}}, \quad (50)$$

wobei p den Systemdruck und p_{eq} den Gleichgewichtsdampfdruck (in diesem Fall der dem chemischen Potential der Festphase entsprechende Dampfdruck, siehe Kapitel 2.2.1) bezeichnet.

Es besteht also eine Abhängigkeit der Bildungsenergie ΔG_V vom Grad der Übersättigung der Gasphase. Dies erklärt, warum eine Abscheidung erst bei hinreichend übersättigter Gasphase, also einem Temperaturgradienten von $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ einsetzt. Für kleine Volumina überwiegt die freie Oberflächenenergie und das Wachstum des Kondensatpartikels wird behindert. Oberhalb einer kritischen Größe des Agglomerats besteht die hohe Wahrscheinlichkeit, daß der Nukleus stabil ist und weiter wächst. Diese kritische Größe der Nuklei ist also durch die Übersättigung der Gasphase beeinflussbar.

Durch heterogene Nukleation wird die Oberflächenenergie reduziert, da die Nuklei eine kappenartige Form annehmen, die von der Adhesion auf dem Substrat abhängig ist. Dies reduziert die kritische Größe der Nuklei, und es kann zur kompletten Benetzung des Substrats kommen. Im Falle des polykristallinen Wachstums auf Glas- oder Mo-beschichteten Glassubstraten ist die Benetzung des Substrats jedoch nie vollständig. Dies drückt sich auch durch die freien Energien der Grenzflächenbildung zwischen Substrat und Schicht bzw. Schicht und Gasphase aus

Durch Definition verschiedener freier Energien γ der Grenzfläche zwischen Gasphase, Schicht und Substrat kann der polykristalline Vollmer-Weber Wachstumsmodus beschrieben werden, der unter der Bedingung

$$\gamma_{\text{Substrat/Gasphase}} < \gamma_{\text{Schicht/Substrat}} + \gamma_{\text{Schicht/Gasphase}} \quad (51)$$

auftritt. Dies ist bei Anwendung des CVD-Prozess und der Verwendung von Glassubstraten gegeben. Die Dichte der Nuklei und ebenfalls die Nukleationsrate sind also durch die Oberflächenenergie (abhängig vom Substratmaterial) und die freie Bildungsenergie des Nukleus (abhängig von der Übersättigung der Gasphase) bestimmt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß

- die Morphologie des Substrats die Nukleation und die Zahl der Nukleationskeime bestimmt,
- bei durch konkurrierende Gas-/Festphasenreaktionen verringerter Diffusion oder erhöhter Desorption die Nukleationsdichte verringert ist,
- bei geringer Übersättigung der Gasphase auch die Nukleationsrate erniedrigt sein kann und
- bei Erniedrigung der Übersättigung der Gasphase die kritische Größe der Nuklei erhöht wird.

3.2.6.2 Zusammenfassung der Beobachtungen zum Schichtwachstum von CuGaSe_2

Die Beobachtungen zum Schichtwachstum im vorangegangenen Kapitel 3.2.5 können wie folgt zusammengefaßt werden:

- (a) Das Wachstum der Schichten erfolgt im polykristallinen Vollmer-Weber-Wachstumsmodus. Für ein zweidimensionales Schichtwachstum ist die Benetzung der verwendeten Glas- bzw. Mo-beschichteten Glassubstrate nicht ausreichend.
- (b) Auf der Oberfläche des Glassubstrats beginnt in der Initialphase des Wachstums die Nukleation von CuGaSe_2 -Kristalliten. Die Haftung der Cu-, Ga- und Se-Atome ist durch eine Rückreaktion der Atomsorten mit überschüssigem Jod in der Gasphase reduziert (verringerte Desorptionsenergie Q_{des}). Überschüssige I_2 - oder HI- Gasmoleküle stehen wegen dem kontinuierlichen Gasfluß im Quellenrohr zur Verfügung.
- (c) Infolgedessen kommt es zur Ausbildung von inhomogen verteilten Agglomeraten auf der Substratoberfläche, die entlang verschiedener Kristallorientierungen wachsen.
- (d) Die Schichtstruktur stabilisiert sich durch das Auswachsen einzelner Agglomerate zu größeren Kristalliten mit stärkerer Ausprägung der (112)-Flächen. Dies geschieht eventuell zusätzlich durch einen als „Ostwald-Reifung“ beschriebenen Prozeß [113], in dem die kleineren Kristallite Material an die größeren Kristallite verlieren und sich somit eine Größenzunahme der Kristallite mittlerer Größe zeigt. Dadurch erhöht sich jedoch in dieser Wachstumsphase zwischenzeitlich die Löchrigkeit der Schicht, wie dies nach einer Depositionszeit von 60 min auf der REM-Oberflächenaufnahme zu erkennen ist (Abbildung 52).
- (e) Weitere Kristallite wachsen auf den Agglomeraten der Initialphase des Wachstums auf. Dies erfolgt begünstigt durch die noch nicht stark ausgeprägte (112)-Orientierung. Die (112)-Fläche stellt keine ideale Oberfläche für das Wachstum weiterer Kristallite dar. Vielmehr erfolgt das Wachstum an zu diesen Flächen winklig gelegenen Orientierungsflächen (Kapitel 3.2.2.2).
- (f) Alle Kristallite (aus Wachstumsphase (d) und (e)) wachsen weiter mit (112)-Vorzugsorientierung und erreichen eine dem Cu-Gehalt der Gasphase entsprechende Größe. Die Morphologie der Oberfläche der Schicht ist folglich bestimmt durch die Anordnung der einzelnen Kristallite aus der Initialphase des Wachstums und einzelne ausgewachsene Kristallite, die vertikal bis zur Substratoberfläche hin ausgedehnt sind. Die Löchrigkeit der Schicht ist daher auf eine inhomogene Nukleation am Beginn des Wachstums und die inhomogene Reifung einzelner Agglomerate zurückzuführen, die das Wachstum weniger Kristallite mit entsprechender Inhomogenität in der Oberflächenstruktur befördert.

Der Übergang von Glassubstrat zur CuGaSe_2 -Schicht ist also durch eine inhomogene Verteilung von Kristalliten stark variierender Größe gekennzeichnet. Insbesondere sind nicht alle Kristallite der Schichtoberfläche bis hin zur Substratoberfläche ausgedehnt. Dies könnte durch eine Vorbehandlung des Glassubstrats vor der Schichtabscheidung beeinflusst werden. Ein (naßchemisches) Aufrauen der Substratoberfläche würde eine homogenere und dichtere Nukleation zum Beginn des Schichtwachstums verursachen. Dies könnte ein inhomogenes Auswachsen einzelner Kristallite verhindern.

Ferner würde eine geringere Übersättigung der Gasphase zu einer geringeren Nukleationsrate auf der Substratoberfläche führen. Dies könnte die kritische Größe der Agglomerate am Wachstumsbeginn erhöhen (siehe Gleichung (50) und Abbildung 56) und so zum Wachstum homogen verteilter und größerer Kristallite auf der Substratoberfläche führen.

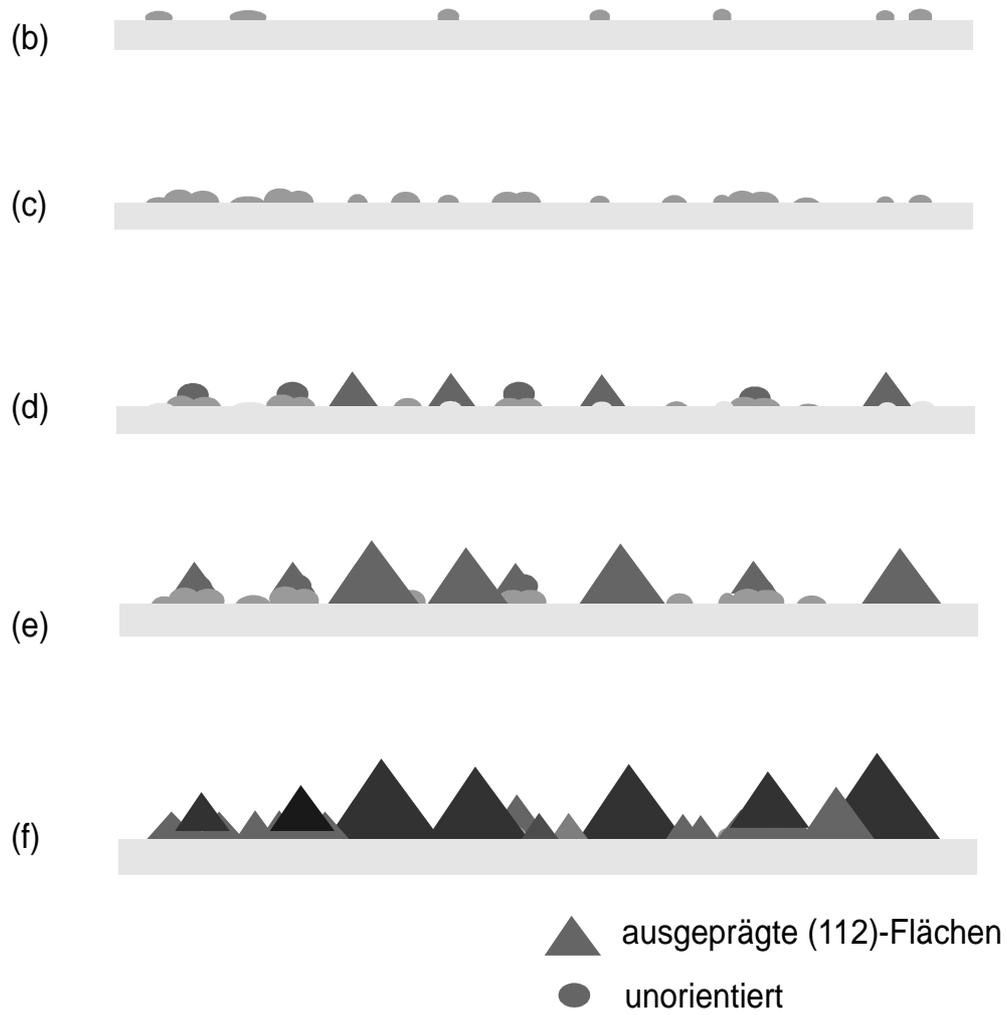


Abbildung 57: Schematische Darstellung der Beobachtungen zum Schichtwachstum (die im Text beschriebenen Wachstumsphasen (b)-(f) sind neben den entsprechenden Teilabbildungen vermerkt).

3.2.7 Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieses Kapitels werden wie folgt zusammengefaßt:

- Die abgeschiedenen Cu- und Ga-reichen CuGaSe_2 -Schichten zeigen keine Verunreinigung des Volumenmaterials durch Cu_2Se - oder Ga_2Se_3 -Fremdphasen. Ein Vergleich der Phasenbildung in Abhängigkeit vom $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]$ -Verhältnis der Gasphase mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen zeigt, daß das Gleichgewichtsniveau der für die Abscheidung relevanten Fest-/Gasphasenreaktionen erreicht wird. Die volumensensitiv meßbare Abscheidung von Cu_2Se - und Ga_2Se_3 -Fremdphasen unterbleibt aufgrund einer kinetischen Hemmung der $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Ga}_2\text{Se}_3$ -Abscheidereaktionen.
- Die mit dem Cu-Gehalt der Gasphase zunehmende Abscheiderate erhöht die Kristallitgröße Ga-reicher CuGaSe_2 -Schichten mit steigendem Cu-Gehalt der Schichten (von ca. $0,6 \mu\text{m}$ auf ca. $1 \mu\text{m}$). Gleichzeitig steigt die Orientierung dieser Schichten in Richtung der (112)-Flächen. Eine Erniedrigung der Substrattemperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $440 \text{ }^\circ\text{C}$ vergrößert ebenfalls die Kristallite, was auf eine erniedrigte Keimbildungsdichte bei Wachstumsbeginn zurückzuführen ist. Die mit absinkender Substrattemperatur ansteigende Orientierung der CuGaSe_2 -Schichten in Richtung der (112)-Flächen legt eine bevorzugte Ausprägung dieser Flächen bei niedriger Wachstumstemperatur ($T_{\text{sub}} = 440 \text{ }^\circ\text{C}$) nahe.
- Die unterschiedlichen Formen der Kristallite für Cu- und Ga-reiche CuGaSe_2 -Schichten sind auf eine Anisotropie der $\langle 221 \rangle$ -Richtung des CuGaSe_2 -Kristallgitters zurückzuführen, die für das Wachstum Ga-reicher Schichten zu unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten entlang dieser Flächennormalen führt.
- Bei Zunahme des Cu-Gehalts Ga-reicher CuGaSe_2 -Schichten wird eine Vergrößerung der Gitterkonstanten a und c beobachtet. Dies ist auf eine Reduzierung der Dichte unbesetzter Cu-Punktlagen (V_{Cu}) mit steigendem Cu-Gehalt der Schichten zurückzuführen, die für stöchiometrische Schichten eine Sättigung erreicht und sich für Cu-reiche Schichten nicht ändert.
- Bruchkanten von CuGaSe_2 -Schichten sind durch eine vertikal inhomogene Verteilung von sowohl über die gesamte Schichtdicke ausgedehnten als auch auf kleineren Kristalliten aufgewachsenen CuGaSe_2 -Kristalliten gekennzeichnet. Die Kristallitgröße variiert dabei zwischen $0,2 \mu\text{m}$ und $1,0 \mu\text{m}$. Als Ursache hierfür kommen eine inhomogene Nukleation auf dem Substrat bei Wachstumsbeginn oder eine zu stark übersättigte Gasphase während des Wachstums in Frage.

3.3 Untersuchung von Fremdphasen mit Raman-Spektroskopie

In diesem Kapitel werden Untersuchungen an CuGaSe_2 -Schichten mit Raman-Spektroskopie vorgestellt. Die in der Literatur beschriebenen Schwingungsmoden des CuGaSe_2 -Gitters (siehe Kapitel 2.1.1.3) werden identifiziert und mit Referenzwerten verglichen. Für Cu-reiche Schichten wird das Auftreten einer zusätzlichen Schwingungsmode durch Vergleich mit Messungen an Einkristallen mit einer Cu_{2-x}Se -Fremdphase korreliert (Kapitel 3.3.1.).

Für Ga-reiche Schichten ist bei PVD-abgeschiedenen Schichten eine Schwingungsmode detektierbar, die mit dem Auftreten einer zusätzlichen Ga-reichen Verbindung korreliert werden kann. Diese ist bei mittels CVD abgeschiedenen CuGaSe_2 -Schichten nicht feststellbar (Kapitel 3.3.2.).

3.3.1 Cu-reiche CuGaSe_2 -Schichten

An Schichten mit variierender Stöchiometrie wurden Mikro-Raman-Untersuchungen durchgeführt, um genauere Informationen über Oberflächenphasen bei Cu-reichen Schichten zu erhalten. Die Messungen wurden mit einer Anregungswellenlänge $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$ und einer Anregungsleistungsdichte von $0,3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ durchgeführt. Dies entspricht einer Eindringtiefe der Laserstrahlung von etwa 100 nm . Jedoch ist es bei der Morphologie der in dieser Arbeit untersuchten Schichten schwierig, von einer wohldefinierten Schichtoberfläche zu sprechen. Vielmehr erfolgt die Anregung an der Oberfläche sämtlicher Kristallite. Aus den Untersuchungen mit Raman-Spektroskopie sind also keine tiefenabhängigen Informationen zu ziehen.

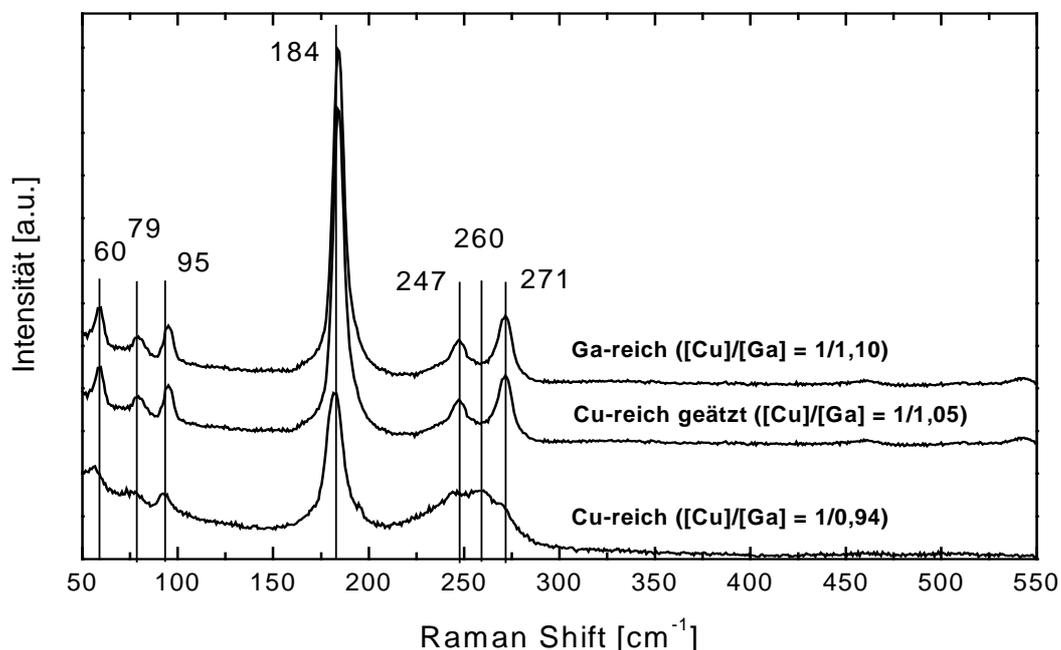


Abbildung 58: Raman-Spektren für CuGaSe_2 -Schichten mit verschiedenen $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Gehalten und für eine KCN geätzte Cu-reichen Probe ($[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,05$).

Messungen an einer Ga-reichen Probe zeigen die bereits von Rincón et al. [30] an Einkristallen gefundenen Schwingungsmoden (Abbildung 58). Die bei diesen Einkristallen gefundenen

Gitterkonstanten ($a = 5,620 \text{ \AA}$, $c = 11,030 \text{ \AA}$) lagen in guter Übereinstimmung mit in dieser Arbeit für stöchiometrienaher Schichten bestimmte Werte (siehe Tabelle 13).

Der Vergleich der gemessenen Schwingungsmoden mit den in dieser Referenz aufgeführten Moden und ihrer Zuordnung findet sich in Tabelle 15.

Tabelle 15: Zuordnung der in dieser Arbeit beobachteten Raman-Moden anhand Referenz [30.] und Kurzbeschreibung des zugrundeliegenden Schwingungsmodus des CuGaSe_2 -Gitters

| Mode | Beschreibung | Frequenz [cm^{-1}], nach [30] | Frequenz [cm^{-1}], diese Arbeit |
|-------|---|---|--|
| E | Schwingung von Se-, Cu- und Ga- Atomen in Phase oder Antiphase, Schwingung entlang der durch sp^3 -Hybridisierung des Se vorgegebenen Richtungen | 273 | 271 |
| | | 239 | 247 |
| A_1 | Schwingung des Se-Untergitters, Cu- und Ga-Atome in Ruhe | 184 | 184 |
| B_1 | Schwingung entlang der Ga-Se oder Cu-Se Bindungen in Phase oder Antiphase | 96 | 95 |
| E | siehe oben | 60 | 60 |

Dominant ist die A_1 -Mode der Spektren bei 184 cm^{-1} , die einer Schwingung des Se-Anionengitters bei gleichzeitig starren Positionen der Cu- und Ga-Atome entspricht. Die Zuordnung ergibt sich aufgrund eines Vergleichs mit anderen Chalkopyritverbindungen, die sich in der Kopplungskonstante k des Anionen-Untergitters nicht deutlich unterscheiden, was unter Verwendung der Schwingungsfrequenz

$$\nu \cong \left(\frac{k}{M_{\text{Se}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (52)$$

bei diesen Verbindungen zu Schwingungsmoden bei vergleichbaren Wellenzahlen führt (CuInSe_2 : 178 cm^{-1} , AgGaSe_2 : 179 cm^{-1}).

Die Zuordnung der E-Moden steht in guter Übereinstimmung mit von Bodnar et al. [31] vorgestellten Messungen. Eine Zuordnung der bei 79 cm^{-1} beobachteten Schwingungsmode ist mit dieser Referenz nicht möglich. Die beobachtete Schwingungsmode mit der höchsten Frequenz bei 273 cm^{-1} stimmt mit von Rincón gefundenen Werten gut überein.

Bei Cu-reichen Schichten tritt eine zusätzliche Schwingungsmode auf, die durch entsprechende Anpassung bei einer Position von 260 cm^{-1} lokalisiert ist (Abbildung 59). Diese Mode ist für Cu-reiche Schichten, die mit KCN naßchemisch geätzt wurden, nicht mehr nachweisbar.

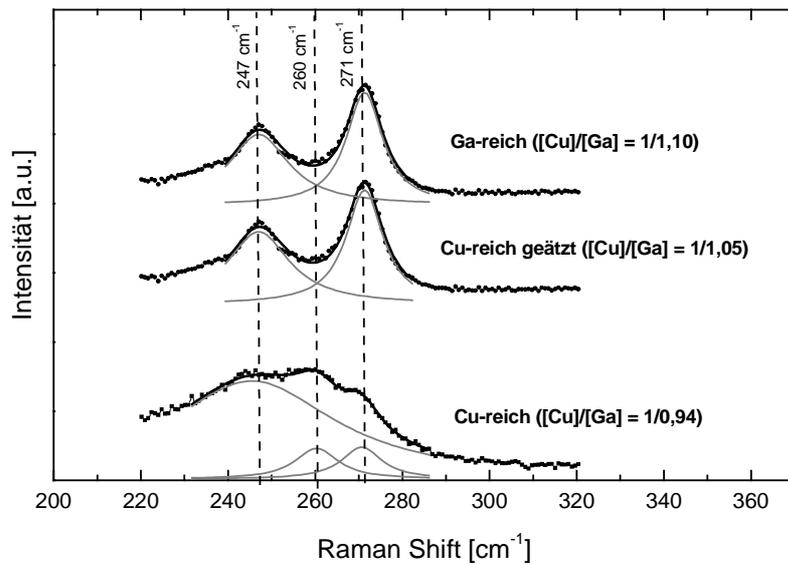


Abbildung 59: Anpassung der Raman-Spektren im Wellenzahlbereich 220-290 cm⁻¹. Dargestellt sind die angepaßten (—) und die gemessenen Werte (---).

Die Zuordnung dieser Mode zu einer Cu_{2-x}Se Fremdphase ist daher naheliegend. Durch direkten Vergleich mit einer Raman-Messung, die an einem kubischen Cu_{2-x}Se-Einkristall durchgeführt wurde, kann diese Vermutung bestätigt werden (Abbildung 60). Das Raman-Spektrum des Einkristalls zeigt eine deutliche Mode bei 260 cm⁻¹. Diese Schwingungsmode wurde von Minceva-Sukarova et al. [114] auch an Cu₂Se-Dünnschichten gemessen und der Schwingung zwischen Cu- und Se-Atomen in einem kubischen Gitter zugeordnet. Die bei Cu-reichen CuGaSe₂-Schichten gemessenen Schwingungsmode kann also einer Cu_{2-x}Se-Fremdphase zugeordnet werden.

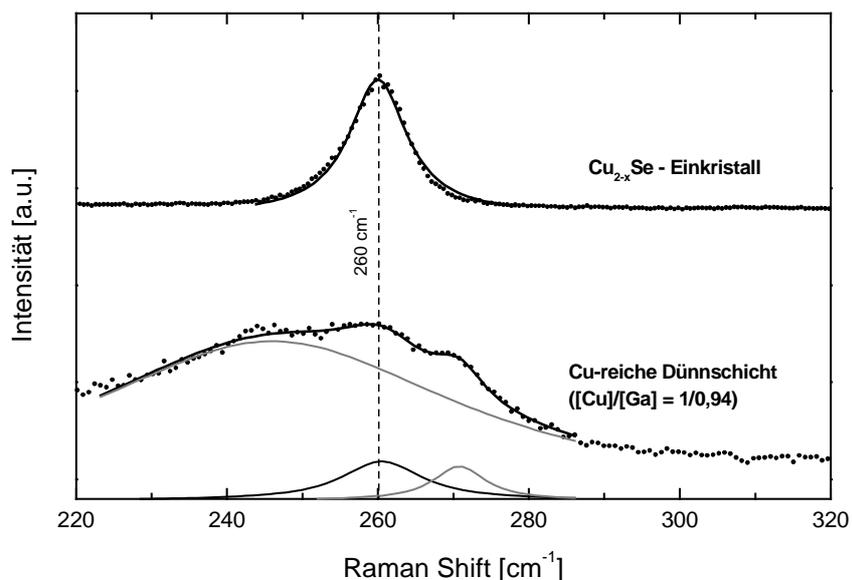


Abbildung 60: Anpassung der Raman-Spektren im Wellenzahlbereich 220-280 cm⁻¹. Dargestellt sind die angepaßten (—) und die gemessenen Werte (---)

Für Cu-reiche CuGaSe₂-Schichten ([Cu]/[Ga] = 1/0,95) kann daher die Existenz einer Cu_{2-x}Se-Fremdphase bestätigt werden. Da mit XRD-Untersuchungen keine Inklusionen von Cu₂Se-Prezipitaten innerhalb der CuGaSe₂-Matrix nachgewiesen wurden (siehe Kapitel 3.2.1.1), handelt es sich hierbei um eine Phase, die an der Oberfläche der Kristallite segregiert und naßchemisch entfernt werden kann.

Allerdings ist bei einer Eindringtiefe des anregenden Laserstrahls von etwa 100 nm die gleichzeitige Anwesenheit von Cu₂Se-Inklusionen im Volumen der CuGaSe₂-Schicht nicht vollständig auszuschließen. Auch Röntgenbeugungsexperimente unter streifendem Einfall geben bei der rauhen Oberfläche der Schichten keinen eindeutigen Aufschluß über eventuelle Verunreinigungen des Volumens oder ausschließlich der Oberfläche.

Nadenau et al. [91] wiesen mittels Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) derartige Cu₂Se-Einschlüsse im Volumen nach, die zuvor auch bei XRD-Untersuchungen zusätzliche Beugungsreflexe verursacht hatten. Während eine kubische Cu_{2-x}Se-Phase naßchemisch entfernt werden konnte, verblieben bei XRD-Untersuchungen Signaturen der in Kapitel 3.2.1 besprochenen orthorhombischen Kristallstruktur des Cu₂Se_x, die den mittels TEM nachgewiesenen Inklusionen zugeordnet wurden.

Da derartige XRD-Signaturen in dieser Arbeit nicht beobachtet wurden, ist naheliegend, daß die Cu_{2-x}Se-Fremdphase an der Oberfläche der Kristallite lokalisiert und naßchemisch entfernbar ist.

Anhand des in Kapitel 3.2.2.2 für dicke Schichten gezeigten Wachstums von Cu_{2-x}Se-Kristalliten ergibt sich die Möglichkeit, daß:

- das Auftreten der Cu_{2-x}Se Fremdphase durch das Wachstum der CuGaSe₂-Kristallite bedingt ist und als Folge einer Segregation dieser Phase auftritt. Klenk et al. [75] beschreiben für Koverdampfung von CuGaSe₂ das Wachstum Cu-reicher Schichten mit dem Auftreten einer flüssigen Cu-Se Phase an der Grenzfläche von Kristall und Gasphase, an deren Oberfläche die Gasphase kondensiert und dann darin gelöst wird. Überschüssiges Kupfer bleibt nach Wachstumsende als Cu_{2-x}Se-Oberflächenschicht zurück, entsprechend der Umwandlungsreaktion



- Die detektierte Cu_{2-x}Se-Schicht entspricht mit volumensensitiven Methoden nicht nachweisbaren Kristalliten, die entsprechend der Vorhersage aus der thermodynamischen Gleichgewichtsrechnung mit einer geringen Rate zwischen den CuGaSe₂-Kristalliten wachsen, in den REM-Aufnahmen aber nicht deutlich erkennbar sind.

3.3.2 Ga-reiche CuGaSe₂-Schichten

Nadenau et al. [79] beobachteten für Ga-reiche CuGaSe₂-Schichten das Auftreten einer Ga-reichen Defektphase in Form von kraterförmigen Segregationen. Dem Defektchalkopyrit CuGa₃Se₅ entsprechend wurde hier ein vom Natrium des Glassubstrats induzierter Wachstumsmechanismus einer Cu₂Na₃Ga₅Se₅-Verbindung postuliert. Dies geschah analog zu einer für CuInSe₂-Wachstum postulierten Phase, für deren Existenz bei Ga-reicher Präparation Hasoon et al. [115] erste Hinweise lieferten. Das Auftreten dieser Phase äußerte sich in einer Verschiebung der A₁-Mode zu niedrigeren Frequenzen, begründet durch die geringeren Bindungskräfte in Defektchalkopyriten. Ferner war bei Nadenau et al. [79] eine deutliche Linienverbreiterung der A₁-Mode im Bereich der Ga-haltigen Segregation und das Auftreten einer zusätzlichen Schwingungsmode bei 165 cm⁻¹ zu beobachten.

Für Ga-reiche CuGaSe₂ Schichten, die mit CVD abgeschieden wurden, ist das Auftreten einer zusätzlichen Schwingungsmode in dem Wellenzahlbereich um 165 cm⁻¹ nicht erkennbar (Abbildung 61).

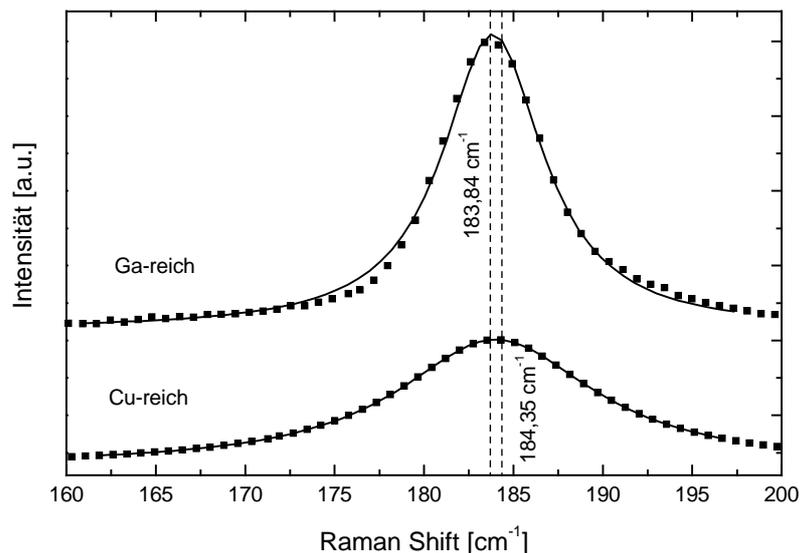


Abbildung 61: Anpassung der Umgebung der A₁-Mode für Cu- und Ga-reiche CuGaSe₂-Schichten, die mit CVD abgeschieden wurden. Die Anpassung erfolgt durch eine Lorentz-Verteilung bei etwa 184 cm⁻¹.

Für eine Probe mit [Cu]/[Ga] = 1/1,35, also dem minimal einstellbaren [Cu]/[Ga]-Verhältnis der Schichten ist die Umgebung der A₁-Mode unverändert durch ein einzelnes Lorentz-Profil anpaßbar. Dies gilt in gleichem Maße für Cu-reiche Schichten. Hier wird zudem eine Verbreiterung der Schwingungsmode beobachtet wird (Tabelle 16). Dies ist durch eine verringerte Kristallqualität des CuGaSe₂ auf der Cu-reichen Seite des Wachstums erklärbar, besonders die Besetzung von Cu-Zwischengitterplätzen (Cu_i).

Die von Nadenau et al. [79] beobachtete Verschiebung der A₁-Mode zur niederenergetischen Seite mit dem Ansteigen des Ga-Gehalts der Probe kann qualitativ bestätigt werden. Diese Verschiebung kann auf eine schwächere Bindung der Se-Atome zurückgeführt werden (Verringerung der Kopplungskonstante k , siehe Gleichung (52)). Dies bestätigt das Auftreten von nicht besetzten Cu-Punktlagen in dem Kristallgitter und eine auch schon für XRD-Untersuchungen beobachtete Modifikation der (112)-Ebene des Chalkopyritgitters (Kapitel 3.2.4).

Tabelle 16: Lage und Halbwertsbreite der A_1 -Mode für mit CVD abgeschiedene Schichten. Aufgelistet sind Werte für Ga- und Cu-reiche Schichten.

| [Cu]/[Ga] | Lage der A_1 -Mode [cm^{-1}] | FWHM A_1 [cm^{-1}] |
|-----------|--|------------------------------------|
| 1/1,35 | 183,84 | 6,02 |
| 1/0,95 | 184,35 | 6,90 |

Bei Ga-reicher Präparation von CuGaSe_2 -Schichten mit CVD entsteht also keine zusätzliche Defektphase. Dies bestätigt die Einordnung der beobachteten Schichtzusammensetzungen in das Phasendiagramm von Mikkelsen et al. [33] und den dort beschriebenen Existenzbereich der Chalkopyritstruktur für Ga-reiches CuGaSe_2 (Kapitel 3.1.2.).

Die für PVD-Wachstum von Nadenau et al. [79] beobachtete Defektphase CuGa_3Se_5 wäre entsprechend auch erst bei höheren molaren Anteilen von Ga_2Se_3 zu erwarten. Für mit CVD hergestellte CuGaSe_2 -Schichten bestätigt sich für die Ga-reiche Präparation von CuGaSe_2 die Beschränkung auf den Existenzbereich einphasiger Abscheidung von CuGaSe_2 nach Mikkelsens Phasendiagramm.

3.3.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieses Kapitels werden wie folgt zusammengefaßt:

- Bei Cu-reichen CuGaSe_2 -Schichten tritt eine Cu_{2-x}Se Fremdphase auf, die an der Oberfläche der Kristallite lokalisiert ist.
- Bei Ga-reichen CuGaSe_2 -Schichten ist keine zusätzliche Ga-arme Defektphase detektierbar. Es bestätigt sich die schwächere Bindung Se-Atome durch eine erhöhte Dichte von unbesetzten Cu-Punktlagen (V_{Cu}).

3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Kapitels

In diesem Kapitel wurden die abgeschiedenen CuGaSe_2 -Schichten auf ihre chemische Zusammensetzung, ihre morphologischen und strukturellen Eigenschaften untersucht.

Es wurde erstmals gezeigt, daß sich pulverförmige Ga_2Se_3 - und Cu_2Se -Quellen und die Verwendung von I_2 und HCl als Transport- und H_2 als Trägergas zur reproduzierbaren Abscheidung von CuGaSe_2 -Schichten eignet. Damit stehen zwei leicht herstellbare Quellenmaterialien und einfach handhabbare Transportgase für die Herstellung von CuGaSe_2 -Schichten zur Verfügung.

Die Abscheidung der CuGaSe_2 -Schichten ist durch den Transport der gasförmigen Verbindungen von Cu, Ga und Se zum Substrat limitiert. Die Kontaktzeit der Gasphase mit dem Substrat ist groß genug, damit sich für die zur CuGaSe_2 -Abscheidung relevanten Gas-/Festphasenreaktionen die Gleichgewichtsverteilung einstellen kann. Die Schichten wachsen auf den verwendeten Glas oder Mo-beschichteten Glassubstraten im polykristallinen Vollmer-Weber-Wachstumsmodus auf.

Durch Variation des $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})]$ -Verhältnisses der Gasphase können Cu- und Ga-reiche CuGaSe_2 -Schichten hergestellt werden. Ga-reiche Schichten können für $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] < 1/5$ und Cu-reiche Schichten für $[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/5$ - $1/4$ hergestellt werden. Die maximal einstellbare Komposition Ga-reicher Schichten ist dabei $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,35$, für Cu-reiche Schichten wird $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/0,95$ beobachtet. Die Schichten zeigen keine Verunreinigung des Volumenmaterials durch Ga_2Se_3 - bzw. Cu_2Se -Fremdphasen. Der für Cu- und Ga-reiche Schichten feststellbare Unterschied im Kristallhabitus kann durch eine Anisotropie der $\langle 221 \rangle$ -Richtung des Kristallgitters erklärt werden, der für das Wachstum Ga-reicher CuGaSe_2 -Schichten zu unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten entlang dieser Normalenrichtung führt.

Cu-reiche Schichten weisen eine an der Oberfläche der Kristallite nachweisbare kubische Cu_{2-x}Se -Fremdphase auf, die naßchemisch entfernt werden kann. Ihre mittlere Kristallitgröße beträgt $1,5 \mu\text{m}$.

Ga-reiche Schichten zeigen eine Zunahme der Kristallitgröße von etwa $0,6 \mu\text{m}$ auf $1,0 \mu\text{m}$ mit steigendem Cu-Gehalt der Schichten, was auf die mit steigendem Cu-Gehalt der Gasphase zunehmende Abscheiderate zurückzuführen ist. Gleichzeitig nimmt mit zunehmendem Cu-Gehalt der Schichten die Orientierung in Richtung der (112)-Flächen der Kristallite zu. Die niedrigere Keimbildungsdichte erhöht bei Erniedrigung der Substrattemperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $440 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls die Kristallitgröße und erhöht die Orientierung der Schichten in Richtung der (112)-Flächen der Kristallite. Für zunehmenden Ga-Gehalt der Schichten konnte im Kristallgitter eine Erhöhung der Dichte von unbesetzten Cu-Punktlagen (V_{Cu}) nachgewiesen werden. Zusätzliche Defektphasen bilden sich für zunehmenden Ga-Gehalt der Schichten nicht aus. Daher wird im folgenden Kapitel untersucht, ob die mit der Zusammensetzung variierende Eigendefektstruktur Einfluß auf die optischen Eigenschaften der CuGaSe_2 -Schichten hat. Für die Untersuchung der Defektstruktur bietet sich PL-Spektroskopie an, wie sie in Kapitel 4.1 an Cu- und Ga-reichen Schichten durchgeführt wird.

Ga-reiche CuGaSe_2 -Schichten weisen eine vertikal inhomogene Verteilung von über die gesamte Schichtdicke ausgedehnten und von auf kleineren Kristalliten aufgewachsenen CuGaSe_2 -Kristalliten auf (Variation der Kristallitgröße $0,2 \mu\text{m}$ - $1,0 \mu\text{m}$). Als Ursache hierfür wurde eine inhomogene Nukleation auf dem Substrat oder eine zu hohe Übersättigung der Gasphase bei der Abscheidung identifiziert. In Kapitel 4.2 soll daher untersucht werden, ob sich Ga-reiche Schichten als Absorber von Dünnschichtsolarzellen eignen und ob die beobachtete Morphologie der Schichten Auswirkungen auf die Photostromsammlung in Mo/ CuGaSe_2 /CdS/ZnO-Heterostrukturen hat.

Zunächst folgt ein Ausblick auf die mögliche Weiterführung von Experimenten zur CuGaSe_2 -Schichtabscheidung mit CVD.

3.5 Ausblick

In den beiden folgenden Kapiteln wird ein kurzer Ausblick auf eine mögliche Weiterführung von Experimenten zur Abscheidung von CuGaSe_2 -Schichten mit CVD gegeben. Der erste Ausblick beschäftigt sich mit der Verwendung von Einkristalloberflächen als Substrate für das Schichtwachstum. Erste Ergebnisse zeigen, daß sich hier interessante grundlegende Fragestellungen zur Bildung der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat ergeben (Kapitel 3.5.1).

Als zweiter Ausblick wird gezeigt, daß neben der parallelen Abscheidung von CuGaSe_2 bei Verwendung von zwei binären Quellen auch eine sequentielle Prozeßführung möglich ist. Dies eröffnet weitere technologisch interessante Möglichkeiten für die Schichtabscheidung (Kapitel 3.5.2.).

3.5.1 Wachstum von CuGaSe_2 -Schichten auf Einkristalloberflächen

Für das Erreichen von epitaktischem Wachstum von CuGaSe_2 -Schichten wäre beispielsweise die Verwendung eines CuGaSe_2 -Einkristalls als Substrat denkbar.

Für unter Standardbedingungen ablaufende Depositionen ($[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] \geq 1/10$) konnte auch für deutlich erhöhte Depositionsdauern ($t_{\text{dep}} = 8 \text{ h}$) keine Abscheidung auf den verwendeten (112)-Oberflächen von CuGaSe_2 -Einkristallen beobachtet werden.

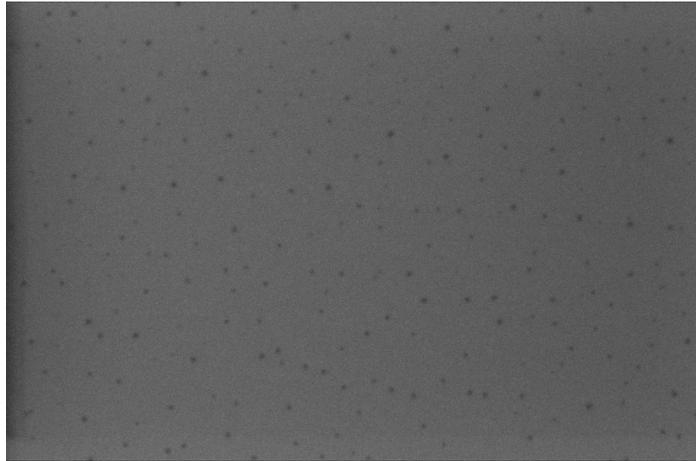
Da nur (112)-Flächen als Substratoberflächen in ausreichender Größe präparierbar waren, könnte die Nukleation von weiteren CuGaSe_2 -Schichten auf dieser Flächenorientierung behindert sein. Für Berechnungen zur Kristallitstruktur unter Verwendung der „Periodic Bond Chain“-Methode wurde diese Fläche in Kapitel 3.2.2.2 als stabilste (mit der geringsten Oberflächenenergie) identifiziert. Auch für das Wachstum bei Ga-reichen Bedingungen in der Gasphase wurde Nukleation neuer Kristallite nicht auf diesen Flächen beobachtet (siehe Kapitel 3.2.6.2).

Bei Verwendung einer $\text{ZnSe}(001)$ -Oberfläche als Substrat ist die Abscheidung einer CuGaSe_2 -Schicht möglich [116]. Das Wachstum erfolgte unter den gleichen Bedingungen ($[\text{Cu}(\text{g})]/[\text{Ga}(\text{g})] = 1/10$) wie bei Verwendung der (112)-Oberfläche eines CuGaSe_2 -Einkristalls. Deutlich erkennbar sind in einer REM-Oberflächenaufnahme die tetragonalen Kristallite der aufgewachsenen CuGaSe_2 -Schicht (Abbildung 62 b). Ihre mittlere Größe liegt mit etwa $0,2 \mu\text{m}$ jedoch wesentlich unter den für Abscheidung auf Glas erhaltenen Werten. Ferner ist die Geschlossenheit der CuGaSe_2 -Schicht gegenüber dem Wachstum auf Glassubstraten deutlich verbessert (Abbildung 62 c).

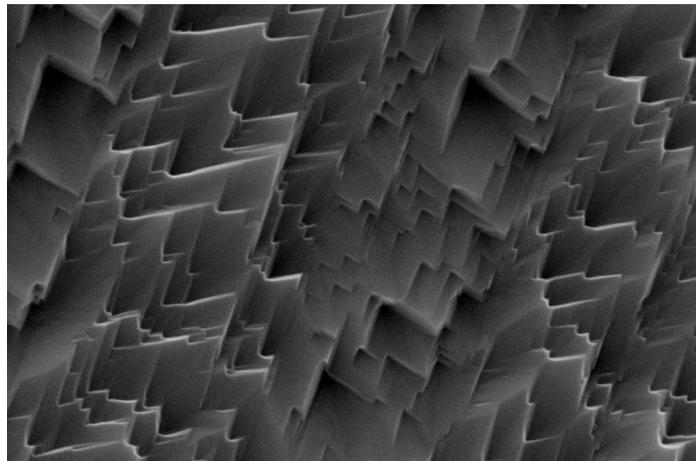
Die Analyse der Schichtorientierung mit XRD zeigt deutlich eine (220)/(204)-Orientierung der Schichten. Da diese Reflexe den (110)-Reflexen des einfachen Zinkblendegitters entsprechen (siehe Kapitel 2.1.1.2), prägt das verwendete $\text{ZnSe}(001)$ -Substrat der CuGaSe_2 wahrscheinlich seine Orientierung auf. Für die EDX-Analyse ergab sich ein annähernd stöchiometrisches $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis. Ferner war bei einer Schichtdicke von $6 \mu\text{m}$ immer noch Zn detektierbar. Dies läßt folgende Schlüsse zu:

- Da es sich bei der $\text{ZnSe}(001)$ -Fläche nicht um die Fläche mit der geringsten Oberflächenenergie handelt [113], ist das Wachstum auf dieser Fläche wesentlich begünstigt.
- Die Haftung der Cu-, Ga- und Se-Atome auf dem ZnSe -Einkristall ist relativ zum Wachstum auf Glassubstraten verbessert. Dies bedeutet auch eine höhere Nukleationsdichte und eine bessere Benetzung des Einkristallsubstrats und äußert sich in der verbesserten Geschlossenheit der Schicht.
- Bei der verwendeten Wachstumstemperatur von $T_{\text{sub}} = 500 \text{ °C}$ kommt es zu einer Interdiffusion zwischen den Elementen Zn und Cu während des Wachstums.

(a)



(b)



(c)

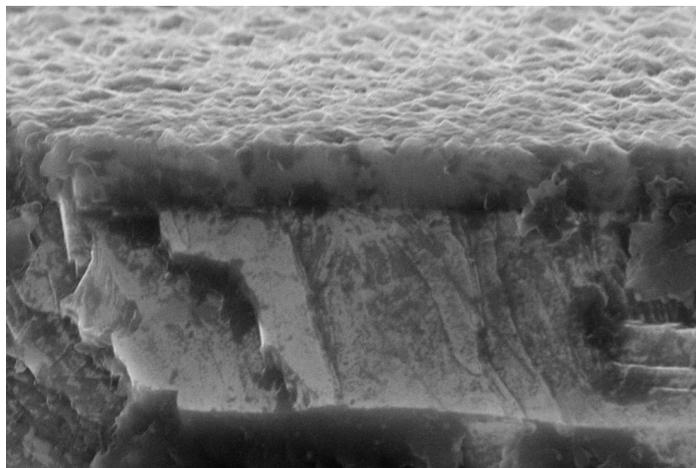


Abbildung 62: REM-Oberflächenaufnahmen der (110)-Fläche eines ZnSe-Einkristalls vor der Deposition (a) und nach der Deposition (b) einer CuGaSe₂-Schicht. Der Ausschnitt der Bilder beträgt in beiden Fällen 6x4 μm . In (c) ist die unter 80° gedrehte Spaltfläche der abgeschiedenen CuGaSe₂-Schicht zu sehen. Der Ausschnitt beträgt hier 12x8 μm .

3.5.2 Sequentielle Abscheidung von CuGaSe₂-Dünnschichten

Für die technologische Handhabung des CVD-Prozeß ist der Einsatz von Quellenmaterialien von Bedeutung, die sich reproduzierbar und kongruent verflüchtigen lassen. Bei dem Einsatz von CuGaSe₂-Pulver als ternäres Quellenmaterial war dies aufgrund der Bildung von Cu₂Se auf dem Quellenmaterial nicht möglich (siehe Kapitel 3.1.1). Für die Verwendung von Cu₂Se und Ga₂Se₃ als binärer Quellenmaterialien ist neben der in dieser Arbeit beschriebenen parallelen Verflüchtigung auch die analog zu PVD-Verfahren sequentielle Präparation von CuGaSe₂-Dünnschichten möglich. In thermodynamischen Gleichgewichtssimulationen wurde bereits die Entstehung einer CuGaSe₂-Festphase für einen Prozeß vorhergesagt [117], bei dem

- (a) zunächst eine Cu₂Se-Schicht mittels eines Temperaturgradienten von etwa 100°C bei einer Quellentemperatur von 600°C unter Verwendung von I₂/H₂ als Transport/Trägergas und Cu₂Se als binäres Quellenmaterial abgeschieden wird und dann
- (b) diese Schicht in eine Gasatmosphäre eingebracht wird, die durch Verflüchtigung von Ga₂Se₃ als Quellenmaterial mit HCl als Transportgas hergestellt wurde. Besonders hervorzuheben für diesen zweiten Reaktionsschritt war, daß die CuGaSe₂-Festphase auch ohne die Verwendung eines Temperaturgradienten entsteht.

Die Reihenfolge dieser Schritte ist aufgrund der größeren Verflüchtigungsrate von Ga₂Se₃ in die Gasphase zwingend (siehe Kapitel 2.2.2), da sonst keine CuGaSe₂-Schicht entstehen würde [65].

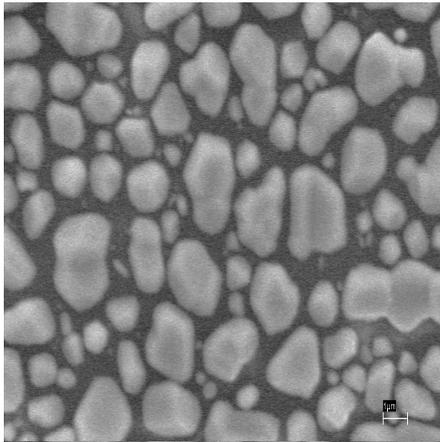
Daher wurde der sequentielle Abscheideprozeß in zwei Schritten durchgeführt, dessen Prozeßparameter in Tabelle 17 aufgelistet sind.

Tabelle 17: Prozeßparameter der zwei Reaktionsschritte zur sequentiellen Herstellung von CuGaSe₂-Dünnschichten

| Prozeßschritt | (a) | (b) |
|----------------------|--------------------|---------------------------------|
| Quellenmaterial | Cu ₂ Se | Ga ₂ Se ₃ |
| $p_{reaktor}$ [mbar] | 100 | 100 |
| T_{Quelle} [°C] | 680 | 550 |
| $T_{substrat}$ [°C] | 580 | 550 |
| ΔT [°C] | 100 | 0 |
| t_{dep} [min] | 180 | 30 |
| Δm [mg] | 1,8 | 3,6 |
| T_{Jod} [°C] | 60 | - |
| Q_{HCl} [ml/min] | - | 160 |

In den REM-Oberflächenaufnahmen (Abbildung 63) ist nach dem ersten Reaktionsschritt deutlich die Struktur der auch schon für die Abscheidung unter extrem Cu-haltiger Gasphase beobachteten Cu_{2-x}Se-Kristallite zu erkennen (siehe Kapitel 3.2.2). Allerdings ergibt sich auch hier keine durchgehende Benetzung der Substratoberfläche. Die Elementzusammensetzung wurde durch entsprechende EDX-Messungen bestätigt.

(a)



(b)

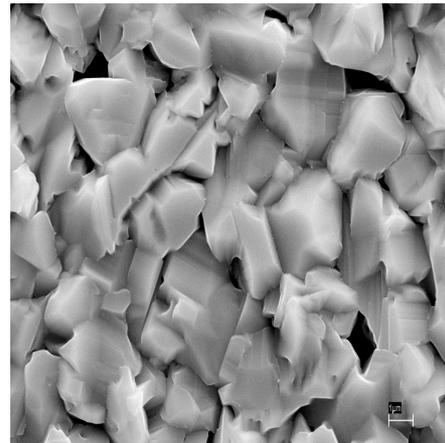


Abbildung 63: Vergleich der REM-Oberflächenaufnahmen nach Reaktionsschritt (a) und (b). Der Ausschnitt beträgt in beiden Fällen $16 \times 12 \mu\text{m}$

Aufgrund der niedrigeren Reaktionsrate der Cu_2Se -Abscheidungsreaktion wurde eine höhere Substrattemperatur von $T_{\text{sub}} = 580^\circ\text{C}$ gewählt. Nach dem zweiten Reaktionsschritt bildet sich eine Cu-reiche CuGaSe_2 -Schicht mit der typischen Kristallform und einer auch schon in dieser Arbeit beobachteten mittleren Kristallitgröße von etwa $1,5 \mu\text{m}$. Entscheidend ist auch der zu beobachtende Zuwachs der deponierten Materialmenge. Offenbar verbessert sich die Nukleations- und somit auch die Wachstumsrate der CuGaSe_2 -Schicht bei vorheriger Deposition von Cu_2Se auf dem Glassubstrat entscheidend, was mit dem in Kapitel 3.2.6 aufgestellten Wachstumsmodell übereinstimmt.

Auch in den XRD-Diffraktogrammen ist deutlich der Übergang von einer Mischung aus $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_2\text{Se}_x$ Schicht zu einer CuGaSe_2 -Schicht zu erkennen (Abbildung 64). Gerade die Analyse der niederwinkligen Schulter des (112)-Reflex von CuGaSe_2 muß aber noch Aufschluß über eventuelle Fremdphasen und ihre Lokalisation geben.

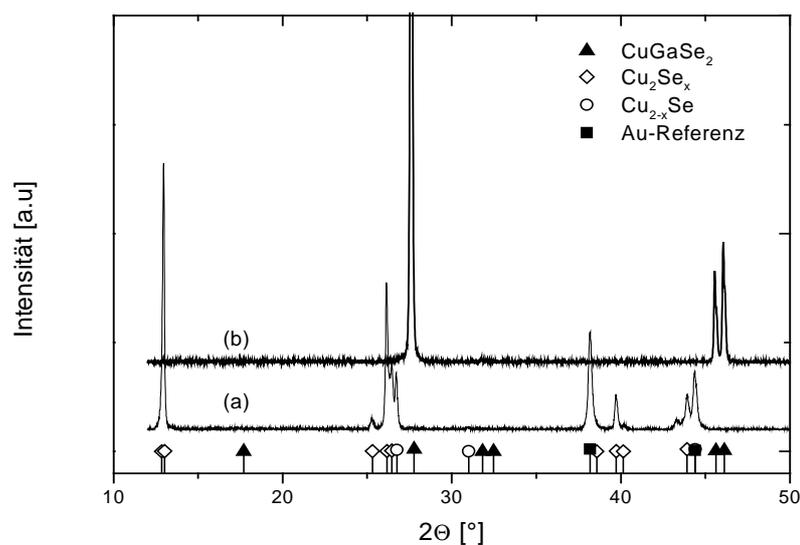


Abbildung 64: XRD-Diffraktogramme der Schichten nach Reaktionsschritt (a) und (b). Zusätzlich dargestellt sind die entsprechenden JCPDS-Referenzen.

Die Möglichkeit der Abscheidung von CuGaSe₂-Schichten mittels eines sequentiellen CVD-Prozeß ist somit also demonstriert. Folgende Aspekte sind noch zu klären:

- Einstellbarkeit der Stöchiometrie der Schichten durch geeignete Wahl der Prozeßparameter, besonders der Depositionsdauer des zweiten Reaktionsschritts. Von besonderer Bedeutung ist, ob wie bei einer parallelen Prozessierung auch Ga-reiche Schichten herstellbar sind.
- Beeinflussung der Morphologie durch Optimierung der Dicke der Cu₂Se-Schicht.
- Tiefenabhängige Analyse der Schicht zur Bestätigung der Einphasigkeit der abgeschiedenen Schichten.