

Kapitel 5

Struktur der CuGaSe_2 -Schichten – CuGaSe_2 -Wachstum

In folgendem Kapitel werden die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der mit dem im vorigen Kapitel beschriebenen Prozess hergestellten polykristallinen und epitaktischen CuGaSe_2 -Schichten vorgestellt. In Kapitel 4 wurde dargelegt, dass im Gegensatz zur Präparation von CuInSe_2 -Solarzellen die Höhe des Cu-Überschuss im ersten Schritt der Absorberprozessierung von großer Bedeutung für die Leerlaufspannung und daher für die Leistungsfähigkeit von CuGaSe_2 -Solarzellen ist. Daher wird im folgenden das Schichtwachstum unter Cu-Überschuss genauer untersucht.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die kristalline Qualität der für die elektrische Charakterisierung (Kap. 7) präparierten $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Heteroepitaxieschichten beschrieben.

5.1 Polykristallines CuGaSe_2

Wie bereits erwähnt, findet in dem hier optimierten Koverdampfungsprozess, wie auch allgemein in Präparationsprozessen, die zu höchsten Wirkungsgraden für Chalkopyritsolarzellen führen, stets ein Cu-reicher Prozessschritt in der Absorberpräparation statt. Unter Cu-Überschuss bilden sich neben stöchiometrischem CuGaSe_2 Kupferselenide als Sekundärphase, die gemäß dem binären Cu-Se Phasendiagramm [110] bei Temperaturen über 500°C und unter Se-Überschuss z.T. flüssig vorliegen.

5.1.1 Wachstumsprozess unter Cu-Überschuss

Wie strukturelle Untersuchungen an Absorberquerschnitten mittels SEM (*Scanning Electron Microscopy*) ergaben, hat die Höhe des Cu-Überschuss im ersten Teil des Absorberwachstums bedeutende Auswirkungen auf die Struktur der polykristallinen Schichten.

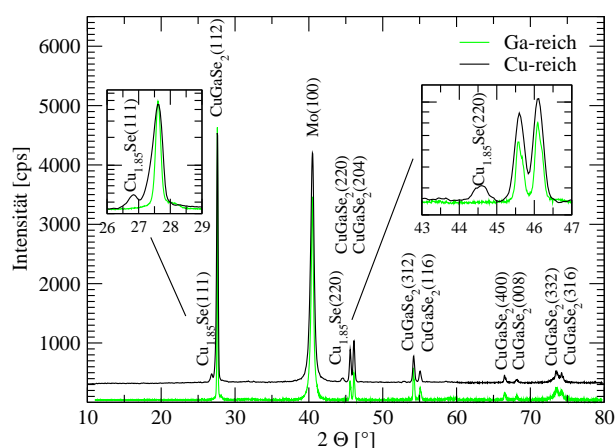


Abbildung 5.1: $\text{Cu-K}\alpha$ -XRD-Spektrum einer polykristallinen Cu-reichen und Ga-reichen Schicht. Die eingefügten vergrößerten Ausschnitte sind logarithmisch aufgetragen und zur besseren Darstellbarkeit sind die Spektren jeweils verschieden skaliert. Der Zuordnung der Beugungsreflexe liegen die JCPDS-Datensätze (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 35-1100, 71-44 und 42-112 zugrunde.

Mittels XRD (*X-Ray Diffraction*) wurde bei leicht Cu-reichen Absorbieren als einzige Sekundärphase *Berze-*

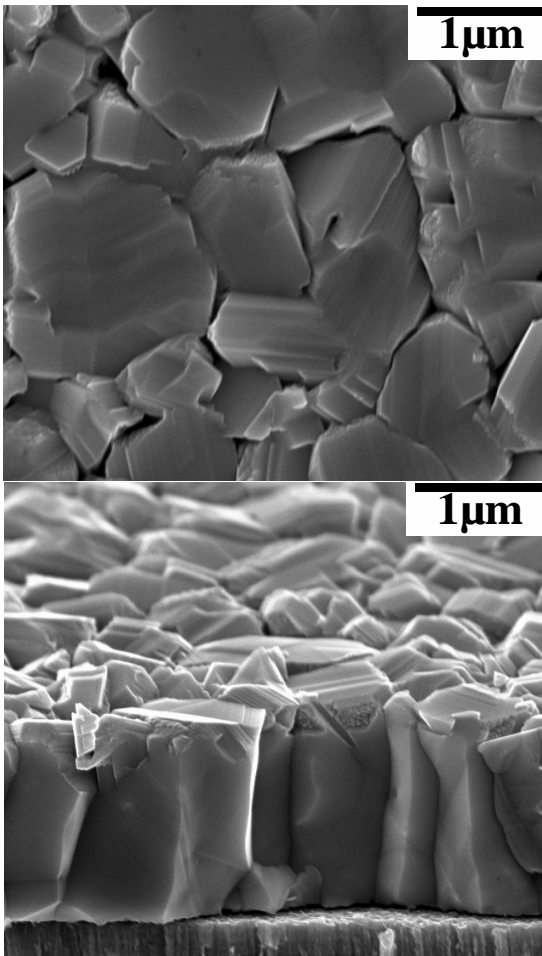


Abbildung 5.2: SEM Oberflächen- und Bruchkantenaufnahme einer Ga-reichen CuGaSe₂-Schicht. Diese Schicht wurde im ersten Cu-reichen Präparationsschritt mit einer Zusammensetzung $[Ga]/([Ga]+[Cu])=0.48$ abgeschieden.

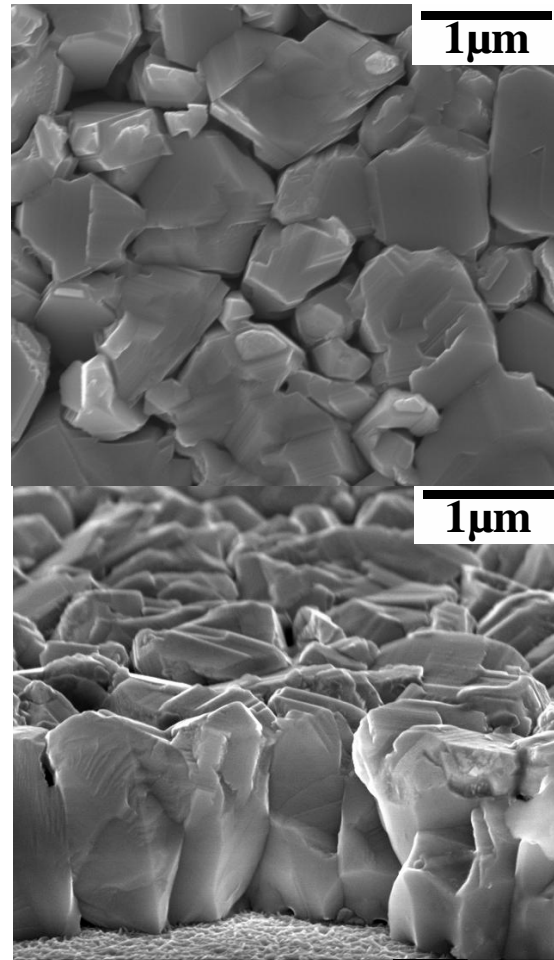


Abbildung 5.3: SEM Oberflächen- und Bruchkantenaufnahme einer Ga-reichen CuGaSe₂-Schicht. Im ersten Prozessschritt wurde mit der Zusammensetzung $[Ga]/([Ga]+[Cu])=0.43$ präpariert und daher mit höherem Cu-Überschuss als in Abb. 5.2.

lianit (Cu_{1.85}Se) identifiziert.

In Abb. 5.1 sind die Röntgenbeugungsspektren einer leicht Cu-reichen und einer leicht Ga-reichen Glas/Mo/CuGaSe₂-Struktur dargestellt, die jeweils nach dem ersten bzw. zweiten Prozessschritt der Absorberpräparation vorliegen. Wie in Kap. 2 erläutert, wird leichter Ga-Überschuss ohne die Ausbildung von Fremdphasen in das Chalkopyritgitter eingebaut. Ausser dem Mo(110)-Reflex treten daher bei der Ga-reichen Schicht nur die Reflexe der CuGaSe₂-Phase auf. Der das Diffraktogramm dominierende (112)-Reflex des CuGaSe₂ spiegelt die bevorzugte [112]-Wachstumsrichtung auf Mo(110) wieder. Die

zu erkennende Doppelstruktur der weiteren CuGaSe₂-Reflexe resultiert aus der in Kap. 2 erläuterten tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle. Bei der Cu-reichen Schicht, die einen Absorber zum Ende des ersten Präparationsschrittes widerspiegelt, sind zusätzlich die Reflexe der (111)- und (220)-Ebenen der Cu_{1.85}Se-Phase zu erkennen.

In den Abb. 5.2 und 5.3 sind Oberflächen und Bruchkanten von Mo/CuGaSe₂-Schichten einer integralen Komposition $[Ga]/([Ga]+[Cu])=0.52$ gezeigt. Diese leicht Ga-reiche Zusammensetzung führt zu den höchsten Wirkungsgraden der Solarzellen. Die beiden gezeigten Schichten unterscheiden sich jedoch in der

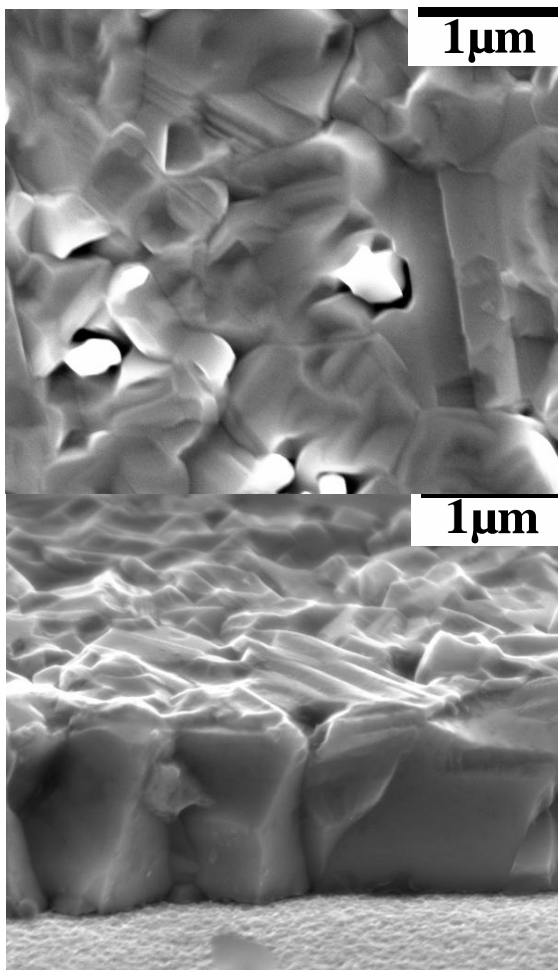


Abbildung 5.4: SEM Oberflächen- und Bruchkanten Aufnahme einer leicht Cu-reichen, nahezu stöchiometrischen CuGaSe₂-Schicht nach dem ersten Schritt des Prozesses. Die Komposition ist $[Ga]/([Ga]+[Cu]) \approx 0.50$.

Präparation in der Höhe des Cu-Überschuss während des ersten Prozessschrittes. So wurde die in Abb. 5.2 mit leichtem Cu-Überschuss $[Ga]/([Ga]+[Cu])=0.48$ und die in Abb. 5.3 gezeigte Schicht mit höherem Cu-Überschuss $[Ga]/([Ga]+[Cu])=0.43$ während des ersten Schrittes des Prozess präpariert.

Deutliche Kennzeichen der Schicht in Abb. 5.2, die in der ersten Stufe mit einer Zusammensetzung näher an der Stöchiometrie gewachsen wurde und zu höheren Leerlaufspannungen der Solarzellen führt, sind größere Kristallite (Oberflächenaufnahme Abb. 5.2 und 5.3), ausgeprägteres kolumnares Wachstum und glat-

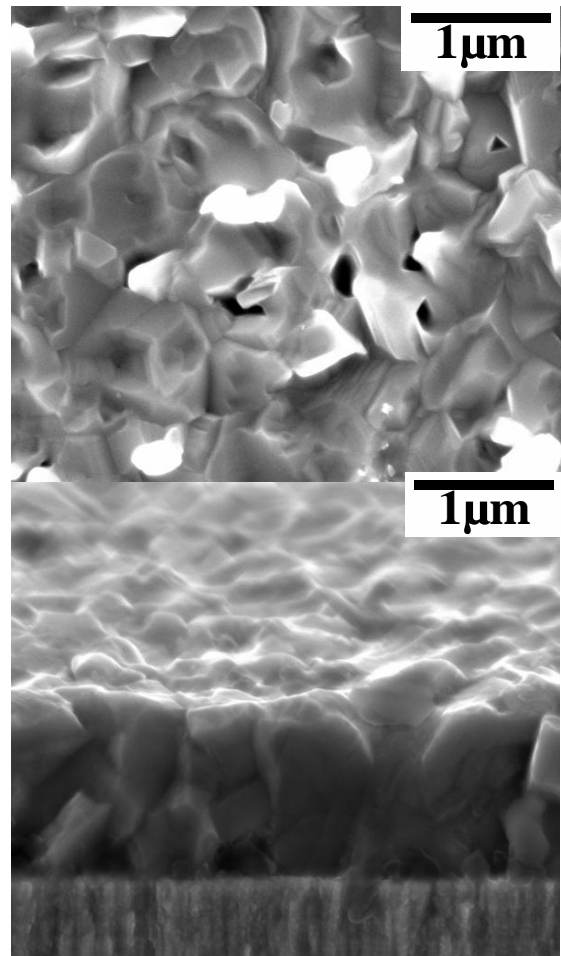


Abbildung 5.5: SEM Oberflächen- und Bruchkanten Aufnahme einer Cu-reichen CuGaSe₂-Schicht nach dem ersten Schritt des Präparationsprozess. Die Komposition $[Ga]/([Ga]+[Cu])=0.45$ ist etwas Cu-reicher als in Abb. 5.4.

tere Oberflächen (Bruchkante Abb. 5.2 und 5.3).

Um sicherzustellen, dass diese Unterschiede tatsächlich im Wachstum unter Cu-Überschuss begründet sind, wurden Cu-reiche Absorber nach Abschluss des ersten Prozessschrittes betrachtet. Sie sind in Abb. 5.4 und 5.5 abgebildet. Es ist erkennbar, dass die morphologischen und strukturellen Unterschiede der unter Cu-Überschuss gewachsenen Schichten mit der Höhe des Cu-Überschuss korreliert sind. Die Cu-reiche Schicht in Abb. 5.5 ist durch Kristallitgrößen unter $1\mu\text{m}$, die nahe an der Stöchiometrie gewachsene Schicht in Abb. 5.4 über $1\mu\text{m}$ charakterisiert. Das Wachstum unter zu hohem Cu-Überangebot

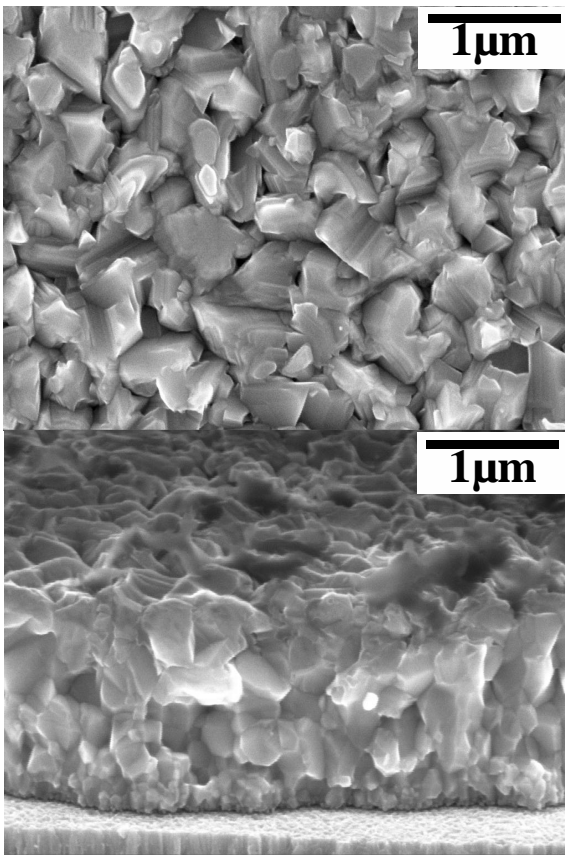


Abbildung 5.6: SEM Oberflächen- und Bruchkanten-aufnahme einer leicht Ga-reichen und ausschliesslich unter Ga-Überangebot präparierten Schicht.

führt also zur Unterdrückung des lateralen CuGaSe₂-Kristallitwachstums.

Um zu zeigen, wie das Wachstum unter Cu-Überschuss in Zusammenhang mit den optimierten PVD-Prozessparametern zu einer verbesserten Struktur der Absorberschichten führt, muss die Schicht in Abb. 5.2 mit der SEM-Aufnahme in Abb. 5.6 verglichen werden. Die Schichtzusammensetzung ist hier ebenfalls leicht Ga-reich, allerdings wurde nicht mit den optimierten Parametern präpariert, sondern während der gesamten Depositionsdauer unter Ga-Überschuss abgeschieden. Die Korngrößen sind hier signifikant kleiner und zahlreiche Korngrenzen verlaufen quer zum Schichtwachstum.

Die hier für CuGaSe₂ entdeckte Korrelation von Cu-Überschuss und Kristallitgröße ist für polykristallines CuInSe₂ nicht bekannt. Charakteristisch für das CuInSe₂-Schichtwachstum unter Cu-Überschuss sind

oberflächlich angeordnete Cu₂Se-Cluster [122]. Daher wurden weitere strukturelle Untersuchungen Cu-reicher Schichten mittels TEM (*Transmission Electron Microscopy*) durchgeführt.

In Abb. 5.7 ist eine TEM-Querschnittsaufnahme einer Schicht mit Cu-reicher Zusammensetzung $[Ga]/([Ga]+[Cu])=0.46$ nach dem ersten Präparations-schritt gezeigt. Die Korngröße ist kleiner als 1 μm.

Die meisten Kristallite bestehen aus stöchiometrischem CuGaSe₂, wie mittels EDX-Punktmessung (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*) bestätigt wurde. Es wurden jedoch auch Körner entdeckt, die nur aus Cu und Se bestehen und durch höheren Kontrast in der Aufnahme erkennbar sind (mit Pfeilen markiert in Abb. 5.7). Die Kupferselenidkristallite be-

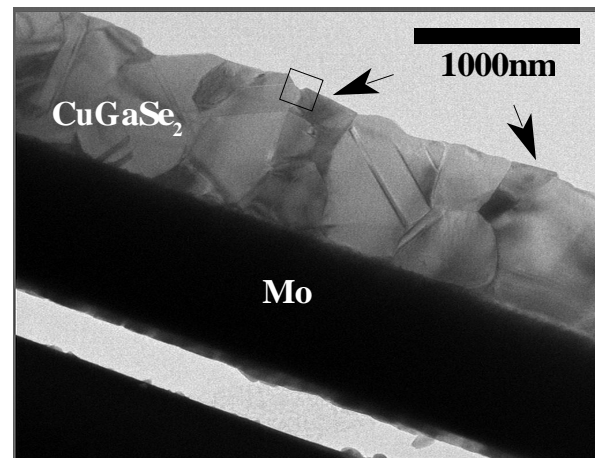


Abbildung 5.7: TEM-Aufnahme eines polykristallinen Cu-reichen CuGaSe₂-Schichtquerschnitts. Mittels EDX-Punktmessung konnte in den dunklen, mit Pfeilen markierten Kristalliten nur Cu und Se nachgewiesen werden.

finden sich ausschliesslich zwischen den CuGaSe₂-Kristalliten und sind alle mit der Filmoberfläche verbunden. Ausserdem wurde ein Korn gefunden, das durch die ganze Schicht verläuft und Kontakt mit der Mo-Schicht hat.

In Abb. 5.8 ist die HRTEM-Aufnahme (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) des in Abb. 5.7 markierten Bereichs vergrößert dargestellt. Hier wird eine an ein Cu_{2-x}Se-Korn grenzende Region gezeigt. Der Netzebenenabstand von 6.8 Å in dem Cu_{2-x}Se-Kristallit ist eingezeichnet, der dem entlang der [111]-Richtung des kubischen Se-Untergitters

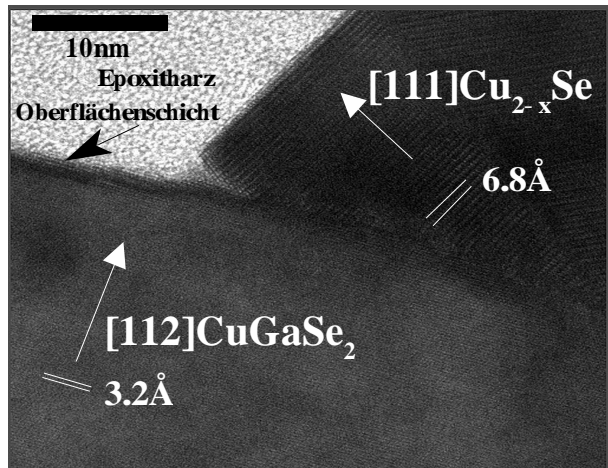


Abbildung 5.8: HRTEM-Aufnahme des in Abb. 5.7 markierten Bereiches an der Grenze eines Cu_{2-x}Se -Kristalliten.

der Niedertemperatur- β -Phase von Cu_{2-x}Se entspricht [122, 123, 124]. In den CuGaSe_2 -Kristalliten ist der Abstand von 3.2 \AA eingezeichnet, der den der (112)-Ebenen des CuGaSe_2 wiedergibt.

Ein weiteres Merkmal, das in Abb. 5.8 zu erkennen ist, ist die ca. 2nm dicke Oberflächenschicht, die sich geschlossen über den gesamten untersuchten Bereich erstreckt. EDX-Punktmessungen an oberflächennahen Bereichen ergaben Cu-reichere Zusammensetzungen als im Volumen, daher könnte diese Schicht einer Kupferselenidphase entsprechen.

Über die direkte Beobachtung einer derartigen Schicht anhand von TEM-Aufnahmen bei CuInSe_2 wurde bisher noch nicht berichtet.

Die Existenz dieser Oberflächenschicht fügt sich jedoch in das Wachstumsmodell von Klenk [111], in dem die bei Temperaturen über 500°C und hohem Se-Überschuss flüssige Cu_{2-x}Se -Oberflächenphase als Flussmittel für quasi-epitaktisches Wachstum der darunterliegenden Chalkopyritphase wirkt.

Die Entdeckung der dünnen Schicht als auch der Cu_{2-x}Se -Kristallite führt zu der Vorstellung, dass die an der Oberfläche bewegliche flüssige Schicht an bestimmten Stellen zu den Cu_{2-x}Se -Kristalliten segregiert. Mit zunehmendem Cu-Überschuss erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Cu_{2-x}Se -Kristallitbildung, die das laterale Wachstum der CuGaSe_2 -Kristalle unterdrücken und die Ausbildung einer hohen morpholo-

gischen und strukturellen Qualität der Schicht behindern.

5.2 Epitaktisches CuGaSe_2

Als Referenzmaterial ohne Korngrenzen und Verunreinigungen durch eindiffundierte Fremdatome aus dem Glassubstrat wurden epitaktische Schichten auf semi-isolierendem (001) GaAs für die elektrische Charakterisierung gewachsen.

Epitaktische CuGaSe_2 -Schichten auf GaAs werden am HMI auch mittels MOCVD präpariert [128, 19]. Allerdings sind die in dieser Arbeit mittels PVD präparierten epitaktischen Schichten mit völlig identischen Quellmaterialien und Prozessparametern, wie z.B. Aufdampfzeiten und Substrattemperatur hergestellt worden, welche für den Präparationsprozess der polykristallinen Schichten verwendet und optimiert wurden.

Dies bietet erstmalig die Grundlage dafür, die Unterschiede in den elektrischen Eigenschaften der Schichten (siehe Kap. 7) ausschließlich den Korngrenzen und etwaigen eindiffundierten Dotieratomen aus dem Glassubstrat zuzuordnen.

In diesem Kapitel wird das Wachstum und die Qualität der präparierten Epitaxieschichten anhand ihrer strukturellen und morphologischen Eigenschaften beschrieben. Die Grundlagen des epitaktischen Wachstums von CuGaSe_2 auf (001) GaAs sind ausführlich in [19] behandelt, für eine tiefergehende Diskussion sei daher auf diese Arbeit verwiesen.

5.2.1 Schichtwachstum

Bei heteroepitaktisch gewachsenen Halbleitern ist die kristallographische Orientierung stark von den Gitterabständen und vom gewählten Substratmaterial abhängig. Weiterhin führen unterschiedliche Gitterkonstanten und thermische Ausdehnungskoeffizienten zu Verspannungen und Gitterfehlpassungen an der Grenzfläche. Die relevanten Parameter für GaAs und CuGaSe_2 sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Wie schon in [19, 128] gezeigt, führt diese Wahl des Substrats zu $c[001]$ -orientiertem Wachstum der CuGaSe_2 -Schicht, d.h. die c -Achse der tetragonalen Einheitszelle steht senkrecht auf der Substratebene.

Material	Struktur	a[nm]	c[nm]	$\alpha_a [10^{-6} K]$	$\alpha_c [10^{-6} K]$
CuGaSe ₂	tetragonal Chalkopyrit	0.5614 [125]	1.1022 [125]	13.1 [126]	5.2 [126]
GaAs	kubisch Zinkblende	0.5653 [127]	c=a	6.8 [127]	$\alpha_c = \alpha_a$

Tabelle 5.1: Gitterparameter a und c bei Raumtemperatur und thermische Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_c von GaAs und CuGaSe₂.

Daher wird sich bei epitaktischem Aufwachsen der Gitterparameter a von CuGaSe₂ an die Gitterkonstante des kubischen GaAs anpassen, wie in Abb. 5.9 schematisch gezeigt. Die Gitterfehlpassung beträgt dabei 0.7% (vgl. Tab. 5.1) bei Raumtemperatur und unter der Annahme einer linearen Änderung der Gitterkonstanten 0.4% bei der Wachstumstemperatur von ca. 500 °C. An der Grenzfläche tritt zunächst *pseudo-*

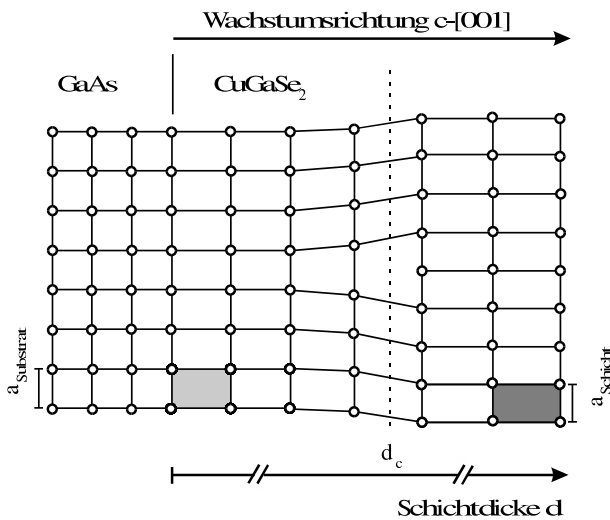


Abbildung 5.9: Schematisches epitaktisches Wachstum von CuGaSe₂/GaAs(001). Hellgrau unterlegt ist eine verspannte Einheitszelle, dunkelgrau eine relaxierte. Bis zur kritischen Schichtdicke d_c liegt pseudomorphes Wachstum vor.

domorphes Wachstum des CuGaSe₂ auf der GaAs Substratoberfläche auf, d.h. es erfolgt ein Schichtwachstum mit der Gitterkonstanten a des Substrats und es tritt eine mechanische Verspannung auf. Dies geschieht bis zu einer kritischen Schichtdicke d_c , die wie in [19] anhand von TEM-Aufnahmen an MOCVD-präparierten (001) GaAs/CuGaSe₂-Epitaxieschichten ermittelt, nach etwa 30 Netzebenenabständen erreicht

ist. Oberhalb davon ist es energetisch günstiger, die elastische Verspannung durch die Ausbildung von Versetzungen zu reduzieren. Schematisch ist dieser Sachverhalt in Abb. 5.9 gezeigt.

Unabhängig davon, ob die Verspannung durch Gitterfehlpassung über die Bildung von Versetzungen im Lauf des Schichtwachstums abgebaut wurde, wird beim Abkühlen nach erfolgter Deposition eine Verspannung aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht erfolgen. Dieser Beitrag überwiegt mit Zunahme der Schichtdicke.

5.2.2 Nachweis der Epitaxie

Der Nachweis der Qualität des epitaktischen Wachstums erfolgte mit Hilfe von drei verschiedenen Methoden. Die Oberflächenhomogenität und die Qualität der Grenzfläche wurde mittels SEM Aufsicht- und Bruchkantenaufnahmen der Schichten sichergestellt. Durch Röntgendiffraktometrie wurde bewiesen, dass ein hohes Maß an einheitlicher Orientierung vorliegt. Der letztendliche Nachweis der Epitaxie wurde mit ECP-Aufnahmen (*Electron Channeling Pattern*) geführt.

In der nachfolgenden SEM-Aufnahme in Abb. 5.10 ist der Querschnitt einer leicht Ga-reichen Epitaxieschicht gezeigt.

Die aus diesem Bild ermittelte Dicke der Schicht beträgt 1.5 μm , was mit der durch RFA bestimmten Dicke einer im selben Prozess simultan präparierten polykristallinen Schicht auf Glas/Mo von 1.49 μm gut übereinstimmt¹. Zu sehen ist ein homogener Schichtquerschnitt. Der für das epitaktische Wachstum problema-

¹ Komposition und Dicke der Epitaxieschichten werden jeweils anhand von auf Glas/Mo simultan gewachsenen polykristallinen Schichten überprüft, da bei einer CuGaSe₂/Mo/Glas-Struktur bei der RFA-Analyse kein Signal der K_{α} -Linie aus dem Substrat überlagert ist. Daher können zuverlässigere Werte erzielt werden.

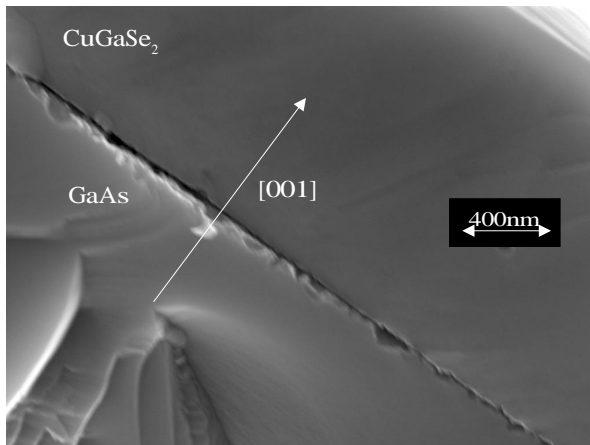


Abbildung 5.10: SEM-Bruchkantenaufnahme der GaAs/CuGaSe₂-Grenzfläche.

tische Bereich der Grenzfläche zeigt leichte Unregelmäßigkeiten. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Probe nicht geschliffen, sondern durch einfaches Brechen der Schicht für die Querschnittsaufnahme vorbereitet worden ist. Das epitaktische und hoch orientierte

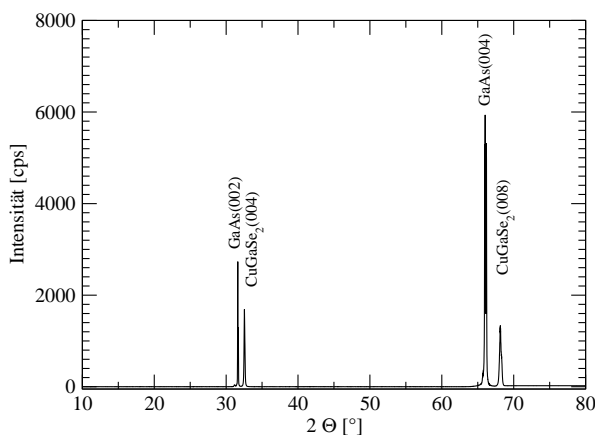


Abbildung 5.11: Röntgendiffraktogramm einer CuGaSe₂/GaAs(001)-Heteroepitaxieschicht. Die Beugungsreflexe sind anhand der JCPDS-Datensätze 32-389 und 35-1100 identifiziert.

Wachstum ist jedenfalls nicht beeinträchtigt. Das Röntgendiffraktogramm in Abb. 5.11 zeigt, dass nur Reflexe von Netzebenenscharen auftreten, die parallel zur Oberfläche verlaufen, nämlich CuGaSe₂ (004) und -(008). Hochorientiertes Schichtwachstum mit der c-Achse des CuGaSe₂ senkrecht auf der GaAs (001)-Oberfläche ist also gegeben.

Die ECP-Aufnahme in Abb. 5.12 kann als Nachweis des epitaktischen Wachstums betrachtet werden. Eine solche Aufnahme wird erzeugt, indem in ei-

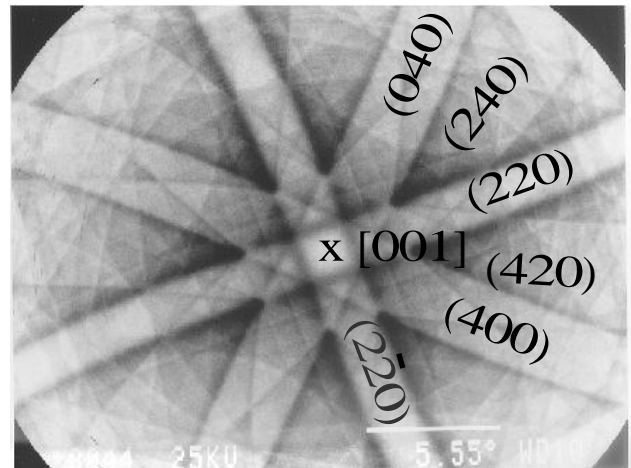


Abbildung 5.12: Electron Channeling Aufnahme einer epitaktischen CuGaSe₂-Schicht. Der zentrale Pol 4-zähliger Symmetrie, der die [001]-Richtung des CuGaSe₂ wiedergibt, und eine mögliche Indizierung der Bänder nach [129] sind eingezeichnet.

nem SEM-Aufbau die Zahl der rückgestreuten Elektronen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel auf die Probe gemessen wird. Durch derartige Elektronenbeugungsverfahren kann das reziproke Gitter abgebildet werden. In einkristallinen Proben ergibt sich eine typische Bänderstruktur (Kikuchi-Bänder). Die Breite der Bänder ist dabei über die Bragg-Bedingung reziprok mit dem betreffenden Netzebenenabstand verknüpft. Abbildung 5.12 wird dominiert von vier, zu niedrig indizierten Netzebenen gehörenden Bändern. Diese treffen in einem Pol 4-zähliger Symmetrie zusammen, welcher im tetragonalen System einzig dem [001]-Pol zugeordnet werden kann [129, 130]. Die (400,040,220,220) Indizierung erfolgte nach [129] und stellt eine mögliche Zuordnung dar. Zudem sind in Abb. 5.12 zwei weitere nur schwach ausgeprägte Bänder (420,240) indiziert. Desweiteren kann aus der zentralen Position des Pols auf die [001]-Wachstumsrichtung des CuGaSe₂ auf (001) GaAs geschlossen werden, wodurch die mittels XRD bestimmte Orientierung bestätigt wird.

Aus dem Vorhandensein und der Schärfe insbesondere der nur durch einzelne Linien erkennbaren Kikuchi-

Bändern von höher indizierten Ebenen kann eine ausgeprägte strukturelle Perfektion der Probe abgeleitet werden [129]. Für eine hohe Güte der Oberflächentopographie spricht das Ausbleiben der sonst typischen Ringmuster.

Die Fläche, die zu dieser Aufnahme beiträgt, ist typischerweise $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, und daher kann die Epitaxie bestätigt werden.