

2 Grundlagen und bisherige Ergebnisse

2.1 Materialeigenschaften von CuGaSe₂ und ihre Messung

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit wichtigen Materialeigenschaften von CuGaSe₂ und Methoden für ihre Messung vorgestellt. Zunächst wird die Kristallstruktur des Chalkopyritgitters besprochen und die Untersuchung der Kristallstruktur mit Röntgendiffraktometrie (XRD) dargestellt. Als eine weitere Methode zur Untersuchung von Kristallgitterschwingungen und damit auch zur Charakterisierung von Fremdphasen wird anschließend Raman-Spektroskopie vorgestellt (Kapitel 2.1.1).

Das Phasendiagramm von CuGaSe₂ verdeutlicht anschließend den Existenzbereich von einphasigem CuGaSe₂, bevor bei Abweichung von der idealen Stöchiometrie auftretende Eigendefekte diskutiert werden. Als Methoden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von CuGaSe₂-Schichten werden anschließend die energiedispersive Röntgenemissionsspektroskopie (engl.: energy-dispersive X-ray spectroscopy EDX) und die Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) mit Flammentechnik vorgestellt. Letztere Methode wurde standardisiert durchgeführt und kam zum Einsatz, um die standardfrei gewonnenen Ergebnisse aus den EDX-Messungen zu bestätigen. Diskutiert werden Aufbau, Meßprinzip und Fehlergrenzen der einzelnen Methoden (Kapitel 2.1.2.).

Nach einer Diskussion der optischen Bandlücke von CuGaSe₂ wird auf die elektrische Wirkung von Eigendefekten als Donatoren oder Akzeptoren innerhalb der Bandlücke eingegangen. Schließlich wird Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) als Methode zur Defektanalyse beschrieben und das charakteristische Verhalten der in dieser Arbeit beobachteten strahlenden Rekombinationen erläutert (Kapitel 2.1.3.)

2.1.1 Kristallstruktur

2.1.1.1 Chalkopyritstruktur von CuGaSe₂

CuGaSe₂ kristallisiert in der Chalkopyritstruktur, die erstmals von Hahn et al. [15] diskutiert wurde. Die Bezeichnung beruht auf dem Element CuFeS₂ (Kupferkies oder Chalkopyrit), das in der gleichen Kristallstruktur vorliegt. Der Halbleiter CuGaSe₂ gehört zur Gruppe der ternären I-III-VI₂-Verbindungen und liegt als tetragonales Kristallgitter der Raumgruppe $\bar{1}42d$ vor.

Gemäß der Grimm-Sommerfeldschen Regel [16] lassen sich diese Verbindungen aus den Gruppe IV-Halbleitern herleiten. Bei Beibehaltung der mittleren Valenzelektronenzahl von vier pro Atom ergibt sich eine Gruppe von Halbleitern mit tetraedrischer Koordination auf der Basis der sp³-Hybridisierung ihrer Grundbausteine. Wegen dem ionischen Anteil der sich dabei ergebenden kovalenten Bindungen im Kristall spricht man bei den Bindungspartnern geringerer Elektronegativität Cu und Ga von Kationen und bei Se entsprechend von Anionen. Die den I-III-VI₂-Chalkopyriten hierbei isoelektronisch analogen Verbindungen sind die II-VI-Halbleiter (z.B. ZnSe), die in der Zinkblendestruktur kristallisieren.

Daher stellt das Chalkopyritgitter eine Modifikation zweier ineinandergreifender Zinkblendestrukturen dar (Abbildung 1). Die Größe der Elementarzelle ist relativ zu einem Zinkblendegitter entlang der c-Achse verdoppelt. Das sogenannte Kationenuntergitter der Chalkopyritstruktur enthält dementsprechend zwei Atomsorten A^I und B^{III}. Die Ordnung des Kristalls ist durch die Besetzung der (021)-Ebenen durch ausschließlich eine dieser beiden Atomsorten gekennzeichnet.

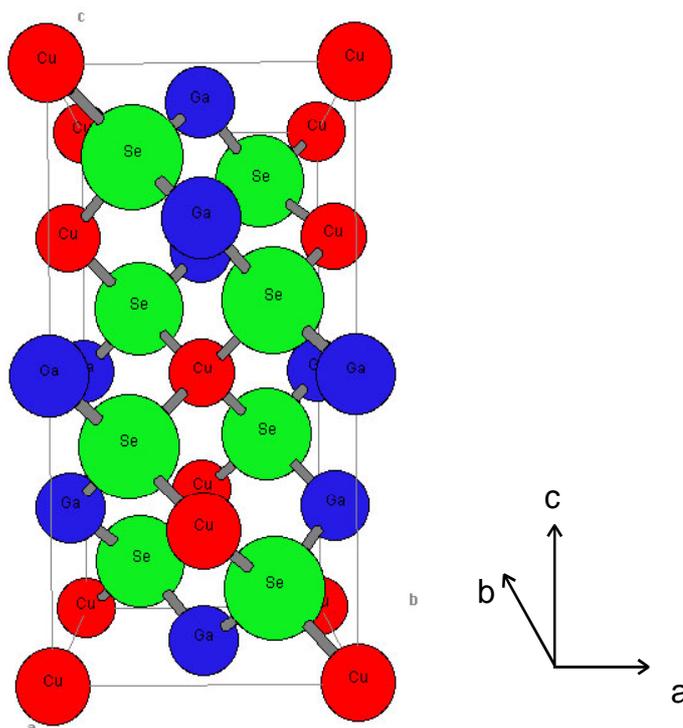


Abbildung 1: Schematische Darstellung der CuGaSe_2 -Einheitszelle.

Jedes Kation ist tetraedrisch an vier Anionen C^{VI} gebunden. Aus den verschiedenen Bindungslängen $A^{\text{I}} - \text{C}^{\text{VI}}$ und $B^{\text{III}} - \text{C}^{\text{VI}}$ resultiert die tetragonale Verzerrung η der Einheitszelle und die Verschiebung u des Anions aus seiner Ideallage, wie sie sich für eine einfache Verdopplung der Zinkblendstruktur ergeben würde:

$$\eta = c/2a \text{ (für } \text{CuGaSe}_2 \text{ gilt } c < 2a) \quad (1)$$

und

$$u = \frac{1}{4} + \frac{R_{A-C}^2 - R_{B-C}^2}{a^2} \quad (2)$$

Hierbei bezeichnen R_{A-C} und R_{B-C} die Bindungslängen und c und a die Gitterkonstanten der Einheitszelle. Die Einheitszelle von CuGaSe_2 ist entlang der c -Achse gestaucht und das Se-Atom ist etwas zu den Ga-Atomen hin ausgelenkt.

In der Literatur werden Werte für die Gitterkonstanten a und c von CuGaSe_2 angegeben [17], [18]. Hierbei sind hauptsächlich Werte für Einkristalle aufgeführt, zusätzlich finden sich auch Werte für mittels RF-Sputtern hergestellte Schichten. Diese werden in Kapitel 3 mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten verglichen (siehe Tabelle 13). Als Orientierung können die Werte $a = b = 5,6 \text{ \AA}$ und $c = 11,0 \text{ \AA}$ verwendet werden (entsprechend der JCPDS-Pulverreferenz 35-1100 für CuGaSe_2).

2.1.1.2 Strukturanalyse mit Röntgendiffraktometrie

Informationen über die Struktur des Kristalls und seine Gitterkonstanten können mittels Röntgendiffraktometrie gewonnen werden. In der Beschreibung dieser Methode mit der kinematischen

Beugungstheorie wird der Primärstrahl der Röntgenbeugung durch eine ebene Welle beschrieben. An den Streuzentren des bestrahlten Mediums werden durch diese Primärwelle sekundäre Kugelwellen angeregt, deren vom Streumedium abhängige Amplitude und Phasenlänge durch eine komplexe Streudichte ρ beschrieben wird. Diese kann bei einer periodischen Struktur wie einem Kristall als Fourier-Reihe des reziproken Gitters dargestellt werden. Für die Streuintensität ergibt sich dann:

$$I(\Delta\bar{k}) \sim \left| \sum_{\bar{G}} \rho_{\bar{G}} \int \exp[i(\bar{G} - \Delta\bar{k}) \cdot \bar{r}] d\bar{r} \right|^2 \quad (3)$$

Hierbei bezeichnen \bar{G} die reziproken Gittervektoren und $\Delta\bar{k}$ den Streuvektor. Die vektorielle Form der Streubedingung für das Auftreten eines Beugungsreflexes läßt sich nach Auswertung des Integrals schreiben als

$$\Delta\bar{k} = \bar{k}_s - \bar{k}_i = \bar{G} . \quad (4)$$

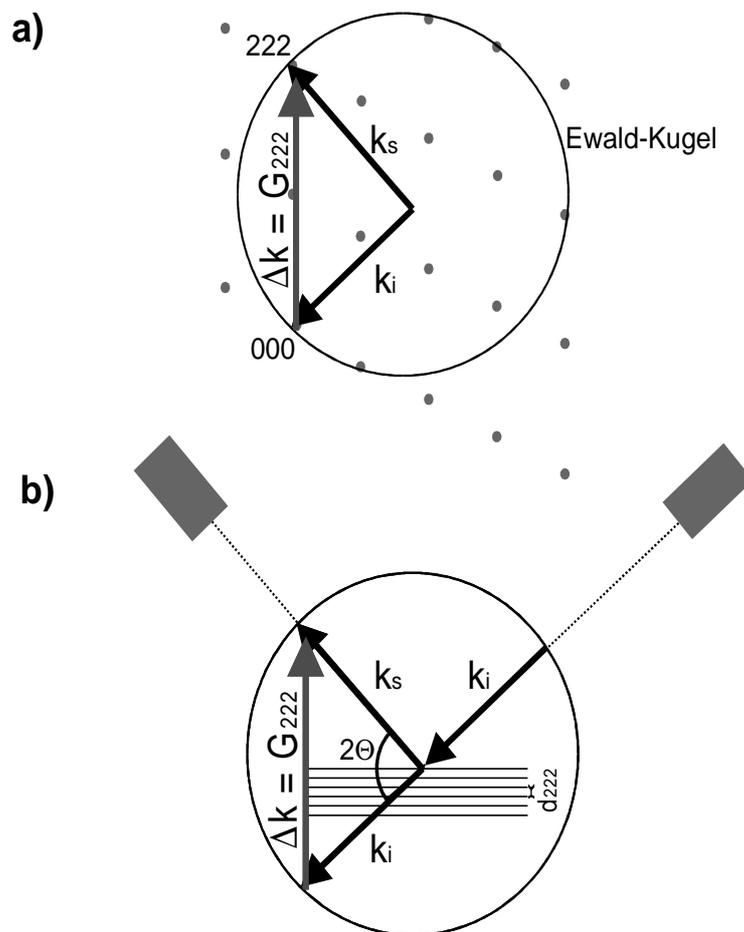


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Ewaldkonstruktion im reziproken Raum zur Illustration der vektoriellen Streubedingung (a) und Meßprinzip der Röntgendiffraktometrie im Ortsraum unter Verwendung des Braggwinkels θ und der beugenden Netzebenenschar mit Abstand d (b).

Die vektorielle Streubedingung wird durch die sogenannte Ewald-Konstruktion im reziproken Raum veranschaulicht (Abbildung 2). Hierbei wird der Wellenvektor k_i des Primärstrahls mit seinem Endpunkt im Ursprung (000) des reziproken Gitters eingezeichnet. Gemäß der Streubedingung muß der Endpunkt des Sekundärstrahls k_s auf einer Kugel um den Anfangspunkt mit Radius des Primärstrahls liegen, der sogenannten Ewald-Kugel. Daher treten Beugungsreflexe nur für die Richtungen des Sekundärstrahls auf, für die die Ewald-Kugel reziproke Gitterpunkte schneidet.

Die Intensität der Beugungsreflexe wird durch die Fourier-Koeffizienten ρ_{hkl} der Streudichte bestimmt. Aufgrund der Translationsinvarianz des Kristallgitters kann das Integral der Fourier-Transformation auf nur eine Einheitszelle beschränkt werden. Durch Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Elektronen des Festkörpers kann die Streudichte innerhalb einer Elementarzelle durch die Streudichte ρ_α einzelner Atome dargestellt werden. Ab der dritten Periode des Periodensystems ist der Großteil der Elektronen im kernnahen Rumpfniveau konzentriert, also von der Festkörperbindung kaum beeinflusst. Es gilt daher:

$$\rho_{hkl} = \frac{1}{V_Z} \sum_{\alpha} \exp[-i\bar{G}_{hkl} \cdot \bar{r}_{\alpha}] \underbrace{\int_{Atom \alpha} \rho_{\alpha}(\bar{r}') \exp[-i\bar{G}_{hkl} \cdot \bar{r}'] d\bar{r}'}_{f_{\alpha}} \quad (5)$$

Hierbei bezeichnet r_{α} den Ortsvektor des Atoms α innerhalb der Elementarzelle mit Volumen V_Z und f_{α} den sogenannten Atomfaktor. Die in der Definition der Streudichte angegebene Summe (siehe Gleichung (5)) wird als Strukturfaktor F_{hkl} für den Beugungsreflex (hkl) bezeichnet. Wird die Atomposition innerhalb der Einheitszelle durch die Relativkoordinaten ausgedrückt, so folgt unter Verwendung der Definition der Atomfaktoren f_{α} :

$$F_{hkl} = \sum_{\alpha} f_{\alpha} \exp[-i2\pi(u_{\alpha}h + v_{\alpha}k + w_{\alpha}l)] \quad (6)$$

Hierbei wird über alle Atome α der Einheitszelle summiert.

Der Strukturfaktor beschreibt die phasenkohärente Überlagerung der Streuwellen, die von den Atomen α innerhalb einer Elementarzelle emittiert werden. Folglich werde in Abhängigkeit vom Strukturfaktor bestimmte Reflexe durch destruktive Interferenz der Teilwellen ausgelöscht. Derartige Auslöschungsbedingungen ergeben sich um so mehr, je höher die Symmetrie der Einheitszelle ist.

Die niedrige Symmetrie der Chalkopyritstruktur führt dazu, daß im Vergleich zum Zinkblendegitter zusätzliche, erlaubte Beugungsreflexe auftauchen (siehe Abbildung 3).

Nach Jaffe et al. [19] können die im Chalkopyritgitter beobachteten Reflexe in drei Gruppen aufgeteilt werden:

- (a) $(h,k,l/2)$ alle gerade oder ungerade: Diese Reflexe haben alle gerade oder ungerade Indizes und leiten sich aus der Zinkblendestruktur her. Die tetragonale Verzerrung der Einheitszelle η bewirkt eine Reflexaufspaltung ehemals singulärer Linien der Zinkblendestruktur z.B. in die Reflexe (220) und (204), die für die Chalkopyritstruktur typisch sind. Der (112)-Reflex, der bei allen Untersuchungen in dieser Arbeit am stärksten auftritt (hohe Packungsdichte der korrespondierenden (112)-Fläche), gehört auch zu dieser Gruppe und kann Aufschluß über die Bindung des Se-Atoms an Cu- oder Ga-Atome geben.
- (b) (h,k) gerade, $l/2$ ungerade oder umgekehrt: Diese Reflexionen entstehen durch Beugung ausschließlich am Anionenuntergitter. Ihr Auftreten ist mit dem lateralen Abrücken der Se-Atome von der Position $u = 0,25$ begründet.

- (c) *h gerade, (k,l) ungerade oder k gerade und (h,l) ungerade*: Diese Beugungsreflexe beinhalten sowohl einen Anionen- als auch einen Kationenbeitrag (der auf unterschiedlichen Atomfaktoren f_{Cu} und f_{Ga} beruht). Sie werden häufig als Übergitterpeaks bezeichnet. Insbesondere der (101)-Reflex als ein Vertreter dieser Gruppe von Beugungsreflexen wird durch eine vergrößerte Intensität meßbar (d.h. sein Strukturfaktor vergrößert sich), wenn eine Erhöhung der Dichte unbesetzter Cu-Punktlagen oder mit Ga-Atomen besetzten Cu-Punktlagen auftritt [20]. Daher ist diese Gruppe von Beugungsreflexen ein guter Indikator für Kristalldefekte im $CuGaSe_2$ -Gitter.

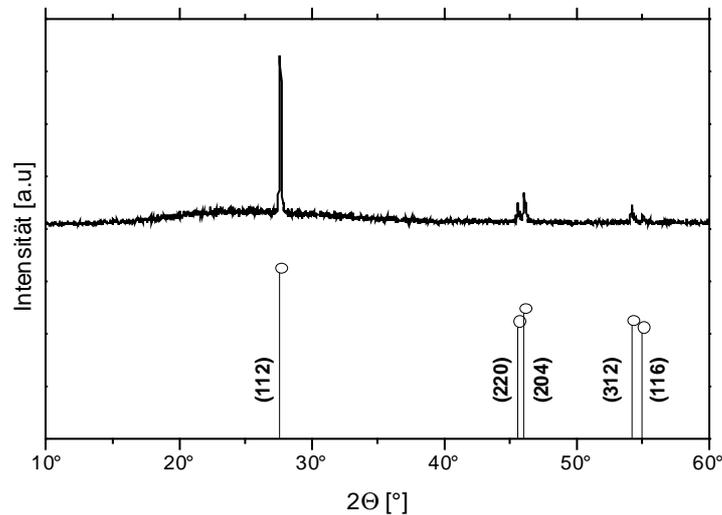


Abbildung 3: XRD-Diffraktogramm einer unter Standardbedingungen abgeschiedenen $CuGaSe_2$ -Dünnschicht und Kennzeichnung der auftretenden Beugungsreflexe (nach Referenz JCPDS 35-11009).

Die gemessenen Beugungsreflexe weisen stets eine bestimmte Winkelbreite auf. In diese Breite gehen Einflüsse ein, die durch das apparative Auflösungsvermögen, intrinsische Materialeigenschaften und das bestrahlte Streuvolumen beschrieben werden können. Das gemessene Linienprofil des Beugungsreflexes kann als eine Faltung des Emissionsprofils der Quelle (a), dem Einfluß der Meßapparatur (b) und Probeneigenschaften (c) aufgefaßt werden.

Im folgenden soll kurz auf diese verschiedenen Anteile eingegangen werden:

- (a) Das Emissionsprofil der hier verwendeten $Cu K_{\alpha}$ -Strahlung setzt sich aus zwei Hauptkomponenten $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ zusammen, die etwa 99% der Intensität der Röntgenstrahlung ausmachen. Ferner existiert eine Gruppe von sogenannten Satelliten-Linien, die auf der hochenergetischen Seite der Emission liegen. Die Emissionslinien der $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Komponente weisen eine Asymmetrie auf, die auf die Feinstruktur der zugrunde liegenden Übergänge zurückgeführt werden kann. Daher ist eine Anpassung dieser Doppelstruktur mit je zwei Lorentz-Profilen notwendig, um eine ausreichende Anpassung des gesamten Emissionsspektrums zu erreichen [21].
- (b) Für ein ideales Diffraktometer würde die beobachtete Linienform der Beugungsreflexe exakt der des Emissionsprofils der Röntgenquelle entsprechen. Aufgrund von Einflüssen der realen Meßapparatur kommt es zu einer Vielzahl instrumenteller Aberrationen der idealen Linienform. Den wesentlichsten Einfluß auf die Verbreiterung der Emissionslinien haben hierbei die zur Begrenzung des Röntgenstrahls verwendeten Blenden auf der Quellen- und Detektorseite. Ferner ist von Bedeutung, ob zur Aufweitung des Strahls zusätzliche Spiegel verwendet wurden. Dies hat ebenfalls einen Einfluß auf die Verbreiterung des Emissionsprofils und damit

auf die instrumentelle Verbreiterung der gemessenen Beugungsreflexe. Eine ausführliche Darstellung der jeweiligen Aberrations-Funktionen gibt Cheary in [22] und [23].

- (c) Die polykristalline Struktur der untersuchten Schichten verursacht eine bedeutende Verbreiterung der Beugungsreflexe. Durch die begrenzte Ausdehnung des kohärent anregbaren Streumediums (begrenzt durch die Kristallitgröße D) ergibt sich eine Streudichte im Realraum, die durch die Multiplikation eines Spaltprofils der Breite D mit einem unendlich periodischen Bravaisgitter (Netzebenenabstand d) dargestellt werden kann. Entsprechend ergibt sich die Streudichte im reziproken Raum durch die Faltung der fouriertransformierten Spaltfunktion (Breite $4\pi/D$) mit dem reziproken Gitter (Abstand $2\pi/d$). Das sich aus der Quadrierung der Streudichte im reziproken Raum ergebende Reflexprofil $I(k) \sim |\rho(k)|^2$ besitzt folglich eine Halbwertsbreite [24]:

$$\Delta G = 0,9 \cdot 2\pi / D. \quad (7)$$

Aus diesem Zusammenhang läßt sich die bekannte Scherrer-Formel herleiten, die zur Abschätzung der Kristallitgröße aus der Halbwertsbreite der Beugungsreflexe verwendet werden kann (siehe Kapitel 3.2.2.1). Für diese Herleitung ist jedoch zu berücksichtigen, daß die hier beschriebenen Betrachtungen auf der Grundlage kubischer Kristalle entstanden sind. Eine Berechnung der Kristallitgröße kann nach genauer Kenntnis der instrumentellen Verbreiterung erfolgen [25]. Das der Kristallitgrößenverbreiterung zugrunde liegende Linienprofil läßt sich durch ein Lorentz-Profil beschreiben. Insbesondere gilt für die Halbwertsbreite $FWHM_{CS}$ [26]

$$FWHM_{CS} \sim \frac{1}{\cos(\Theta)CS} \quad (8)$$

Hierbei bezeichnet CS die Kristallitgröße in nm und Θ den Meßwinkel.

In Abbildung 4 ist die Anpassung des theoretischen Profilverlaufs an ein gemessenes Linienprofil unter Berücksichtigung des Emissions-Profiles (a), der instrumentellen Aberrationen (b) und der Kristallitgrößenverbreiterung dargestellt (c).

Das sich ergebende Linien-Profil weist einen asymmetrischen Verlauf zwischen einem Gauß- und einem Lorentz-Profil auf. Die Anpassung der Linien-Profile ist mit einer Pearson- oder einer Pseudo-Voigt-Funktion möglich. Diese berücksichtigen die Form der Ausläufer des Linien-Profils. Beide Funktionen stellen eine Mittelung zwischen einem Gauß- und einem Lorentz-Profil dar. Die Pseudo-Voigt-Funktion stellt die analytische Näherung der Voigt-Funktion dar, die ihrerseits aus einer Faltung eines Lorentz- mit einem Gauß-Profil hervorgeht. In dieser Arbeit wird die Anpassung der gemessenen Linien-Profile mit einer Split-Pseudo-Voigt (SPV)-Funktion vorgenommen, um dem asymmetrischen Charakter der gemessenen Linienverläufe zu entsprechen. Eine derartige Funktion benutzt auf der nieder- bzw. höherwinkligen Seite des Profils verschiedene Halbwertsbreiten und gegebenenfalls verschiedene Mischungsfaktoren η zwischen Lorentz- und Gauß-Profilen entsprechend der Definition der Pseudo-Voigt Funktion

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G. \quad (9)$$

Hierbei stellen G und L die entsprechenden Gauß- bzw. Lorentz-Profile dar. Der Mischungsfaktor η liegt zwischen 0 und 1. Für die SPV-Funktion kann dann entsprechend formuliert werden:

$$SPV = \frac{2(PV_{links} + aPV_{rechts})}{(1+a)}$$

mit

$$PV_{links} = PV(\eta_1, \frac{FWHM_{links}}{2}) \quad \text{für } (-\infty < x < 0)$$

$$PV_{rechts} = PV(\eta_2, \frac{FWHM_{rechts}}{2}) \quad \text{für } (0 < x < \infty)$$

$$a = \frac{PV_{links}(x=0)}{PV_{rechts}(x=0)} \quad (10)$$

In dieser Arbeit wurde die Einkristalldiffraktometrie in der sogenannten Bragg-Brentano Geometrie verwendet [27], die in Abbildung 2 b bereits schematisch dargestellt ist. Die Messungen wurden mit einem Diffraktometer D8 der Firma Bruker durchgeführt. Zur Aufnahme von Übersichtsspektren wurde ein ortsempfindliches Durchfluß-Proportionalzählrohr verwendet (OED). Für genauere Untersuchung einzelner Winkelbereiche diente ein Szintillationszähler, der eine geringere apparative Halbwertsbreite aufwies und folglich eine höhere Auflösung der gemessenen Diffraktogramme ermöglichte [23]. Die apparative Halbwertsbreite des Referenzreflexes eines SiO₂-Substrats betrug bei Verwendung des OED-Detektors 0,125°, bei Verwendung des Szintillationszählers 0,05°. Die Schrittweite wurde im Rahmen der Genauigkeit der Meßapparatur mit 0,017°/Meßschritt maximal gewählt.

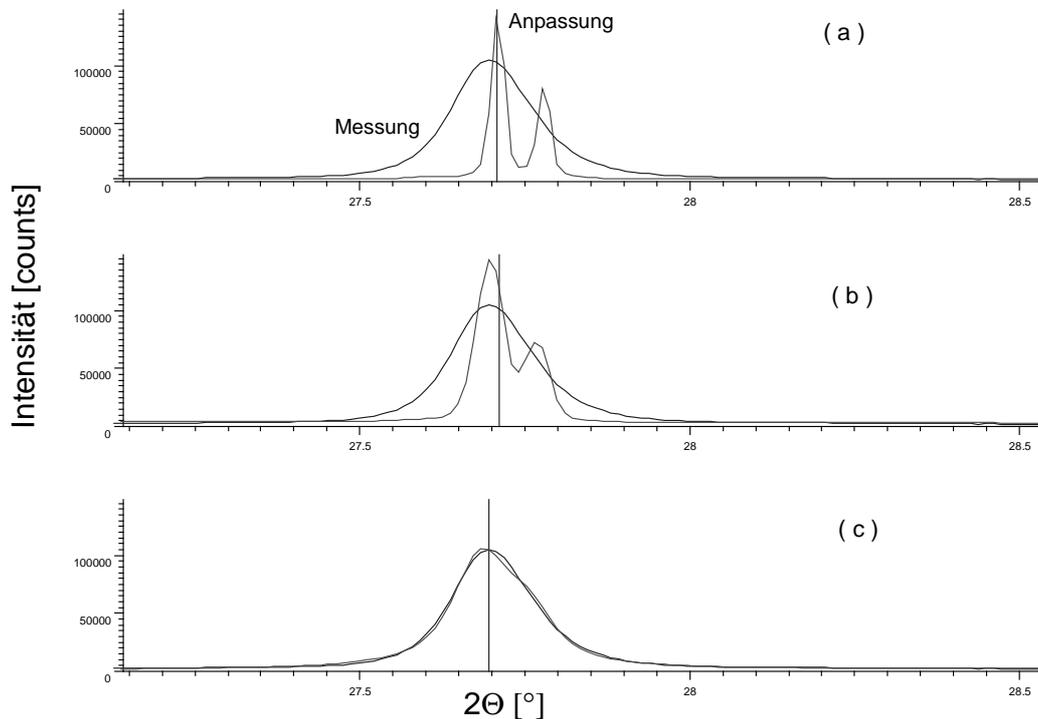


Abbildung 4: Anpassung der theoretischen Linienverläufe an ein gemessenes Linienprofil unter Berücksichtigung (a) des Emissionsprofils, (b) der instrumentellen Linienverbreiterung und (c) der Verbreiterung durch die Kristallgröße.

2.1.1.3 Raman-Spektroskopie

Eine Untersuchung des Chalkopyrit-Kristallgitters und eventuell auftretender Fremdphasen bei der CuGaSe₂-Präparation ist mittels Raman-Spektroskopie möglich. Als Raman-Streuung wird die Lichtstreuung an optischen Phononen im Kristallgitter bezeichnet. Die Raman-Streuung beruht auf der Änderung der Polarisierbarkeit (bzw. der Suszeptibilität) der Kristalle durch angeregte optische Phononen. Eine gute Darstellung der Meßmethode findet sich in [28].

Die durch eine schwingungsinduzierte Änderung des Atomabstands modulierte Polarisierbarkeit $\alpha(\Omega)$ führt bei Einstrahlung elektromagnetischer Wellen, also Anlegen eines elektrischen Feldes $E(\omega) = E_0 \cos(\omega t)$ zu einer Polarisation der Form

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{\alpha_1 E_0}{2} (\cos[(\omega + \Omega)t] + \cos[(\omega - \Omega)t]) \quad (11)$$

mit

$$\alpha(\Omega) = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\Omega t)$$

Das sich im Kristall ausbreitende (gestreute) Licht hat also nicht nur die Frequenz ω , sondern auch die schwachen Seitenbänder bei $\omega \pm \Omega$. Im Kristallgitter sind Streubeiträge aus verschiedenen Elementarzellen nur dann meßbar, wenn diese konstruktiv miteinander interessieren. In der quantenmechanischen Betrachtungsweise, bei der die Raman-Streuung als Emission bzw. Absorption eines Phonons aufgefaßt wird, entspricht dies der Energie- und Impulserhaltung. Zudem ist bei Lichtstreuung (kleine Impulse der einfallenden Strahlung) zu beachten, daß nur Prozesse mit kleinem Phononenimpuls beobachtbar sind, also nur Phononen aus dem Zentrum der Brillouin-Zone spektroskopiert werden können. Je nachdem, ob die Phononen absorbiert oder emittiert werden, liegt das Streulicht bei höherer oder niedrigerer Energie relativ zur Erregerenergie und man spricht von Anti-Stokes- bzw. Stokes-Streuung.

Damit ein Phonon zu einem Raman-Prozeß beiträgt, muß es die Polarisierbarkeit des Kristalls ändern. Dies geschieht nicht durch jede Kristallschwingung. Bezeichnet Q die Normalkoordinate einer Schwingung, so muß für eine sogenannte „Raman-aktive“ Schwingungsmode gelten:

$$\frac{d\alpha}{dQ} \neq 0. \quad (12)$$

Erzeugt die Schwingung ein Dipolmoment, kann sie zusätzlich zu einer Infrarotabsorption führen. Die entsprechende Einteilung der Phononen in Raman-aktive und infrarotaktive Schwingungen entspricht den gruppentheoretisch ableitbaren Auswahlregeln [28] für die irreduzible Darstellung der dem Kristallgitter zugrundeliegenden Punktgruppe, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

Während die Streuung an optischen Phononen als Raman-Prozeß bezeichnet wird, wird die Streuung an akustischen Phononen Brillouin-Streuung genannt. Die aus der Molekülphysik stammende Definition der beiden Streuprozesse als Streuung aufgrund schwingungsinduzierter Änderung der Polarisierbarkeit der Moleküle (Raman-Streuung) und schwingungsinduzierter Dichteänderung des Mediums (Brillouin-Streuung) gilt im Festkörper nicht mehr, da transversale akustische Moden zwar Lichtstreuung bewirken, jedoch nicht zu einer Dichteänderung führen. Verallgemeinert wird festgelegt, daß Raman-Spektroskopie an Phononen mit einer Dispersionsrelation $\omega(Q) \neq 0$ und Brillouin-Spektroskopie an Phononen mit einer Dispersionsrelation $\omega(Q) = 0$ durchgeführt wird.

Eine sehr gute Herleitung der theoretisch zu erwartenden Phononenmoden im Chalkopyritgitter geben Camassel et al. [29]. Die für das Gitter berechneten 19 Raman-aktiven Schwingungsmoden ergeben sich aus einer Symmetriebetrachtung des Gitters bei Aufteilung der Einheitszelle in vier und der primitiven Zelle in zwei formale Einheiten [30].

Im folgenden werden kurz die bei Messungen an CuGaSe_2 -Einkristallen häufig beobachteten optischen Raman-Moden vorgestellt [30],[31],[32]. Auf die jeweilige Entartung der Moden wird dabei nicht eingegangen:

- Die am stärksten ausgeprägte Mode trägt die A_1 -Symmetrie und bezeichnet die Schwingung des Anionen-(Se-) Untergitters bei einer gleichzeitigen Ruheposition der Kationen Cu und Ga.
- Die E-Mode beinhaltet die Schwingung von Se-, Cu- und Ga- Atomen in Phase oder Antiphase. Die Schwingungen ist durch die sp^3 -Hybridisierung des Se-Atoms und die entsprechend gebundenen Cu- und Ga- Atome vorgegeben.
- Die B_1 -Mode beinhaltet die Schwingung entlang der Bindungsrichtungen der Ga-Se bzw. Cu-Se Bindungen in Phase oder Antiphase.

Die Messungen an CuGaSe_2 -Schichten in dieser Arbeit wurden mit einem Aufbau für Mikro-Raman-Spektroskopie durchgeführt. Hierbei wird der anregende Laserstrahl auf etwa $2\ \mu\text{m}$ Durchmesser auf der Probenoberfläche fokussiert, was lateral aufgelöste Messungen ermöglichte. Die Anregung erfolgte mit Laserlicht einer Wellenlänge von $\lambda_{exc} = 514\ \text{nm}$ (2,52 eV) bei einer Energie oberhalb der Bandlücke von CuGaSe_2 .

2.1.2 Phasenverhalten und Einfluß der Zusammensetzung

2.1.2.1 Phasendiagramm von CuGaSe_2

Signifikante Abweichungen von der idealen Stöchiometrie sind für Chalkopyrit-Dünnschichten verschiedener Präparation typisch. Die Kenntnis der bei Abweichung von der idealen Stöchiometrie zu erwartenden Phasen ist daher von besonderer Bedeutung. Im ternären System Cu-Ga-Se ist dabei der Pseudobinärschnitt $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ von Interesse. Abbildung 5 zeigt das von Mikkelsen et al. veröffentlichte Phasendiagramm entlang des Schnittes $(\text{Cu}_2\text{Se})_{1-x}(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_x$ [33].

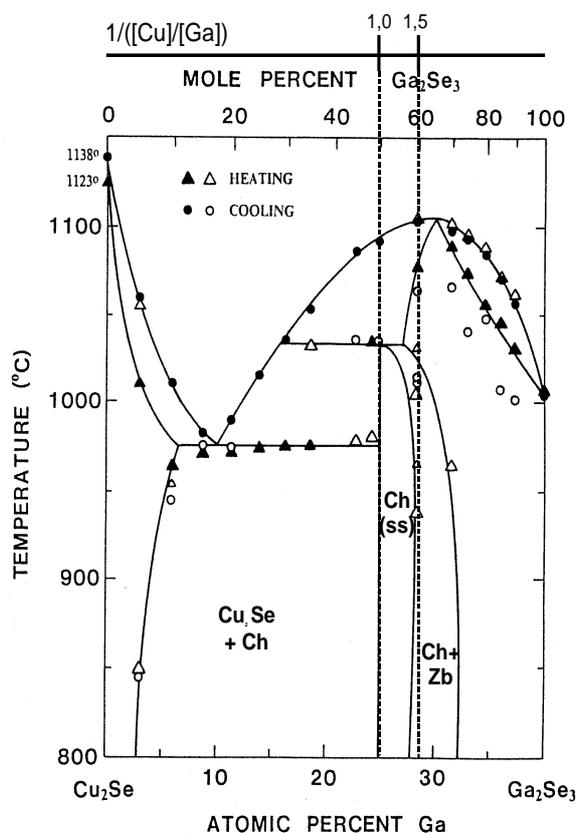


Abbildung 5: Phasendiagramm für den Pseudobinärschnitt $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ nach Mikkelsen [33]. Zusätzlich ist der der molaren Zusammensetzung entsprechende Bereich des $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis gekennzeichnet.

Für die genaue Analyse der in dieser Arbeit abgeschiedenen Schichten ist das Diagramm nur bedingt geeignet, da der relevante Substrattemperaturbereich (ca. 500 °C) hier nicht untersucht ist. Jedoch kann ein Überblick über die zu erwartenden Phasen in Abhängigkeit vom $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Verhältnis der Schichten gewonnen werden. Der qualitative Vergleich der für das Phasendiagramm im thermodynamischen Gleichgewicht ermittelten Daten mit den Untersuchungen in dieser Arbeit ist möglich, da der hier verwendete CVD-Prozess ebenfalls nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht abläuft, wie der Vergleich mit entsprechenden Simulationen zeigt (Kapitel 2.2.3).

Für diese Arbeit sind die Phasen im Ga-reichen Gebiet von besonderer Bedeutung. Mikkelsen interpretiert den Bereich von $x \approx 0,50 - 0,58$ als Phasenbreite des einphasig vorliegenden CuGaSe_2

($[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,0 - 1/1,35$) Für $x \approx 0,58 - 0,65$ wird eine Mischung aus kubischem Ga_2Se_3 und der Chalkopyritphase angenommen. Schon bei geringstem Cu-Überschuß beginnt das Gebiet der Phasenkoexistenz von Cu_2Se und der Chalkopyritphase. Variationen bei Präparation unter Cu-Überschuß sollten daher lediglich den Anteil der binären Phase beeinflussen, die CuGaSe_2 -Phase jedoch weitestgehend unverändert lassen. Auf der Ga-reichen Seite zeigt sich hingegen eine erhöhte Toleranz des Materials gegenüber Ga-Reichtum. Diese ist für die Interpretation zahlreicher strukturelle Defekte von CuGaSe_2 und den elektrischen Eigenschaften von Bedeutung (Kapitel 2.1.2.2.).

Da in dieser Arbeit keine Präparation von Ga-haltigen Schichten mit einem Anteil größer als etwa 28 at% (dies entspricht einem Wert von etwa 58 mol% Ga_2Se_3 entlang des pseudobinären Schnitts oder $[\text{Cu}]/[\text{Ga}] = 1/1,35$) beobachtet wurde (siehe Kapitel 3.1), wird eine andere Interpretation des Solidusgebiets 58-65 mol% Ga_2Se_3 von Palatnik et al. [34] nicht hinzugezogen. Hier wurde die Existenz einer sogenannten δ -Phase, basierend auf CuGa_5Se_8 postuliert.

2.1.2.2 Eigendefekte

Die elektrischen Eigenschaften von CuGaSe_2 werden wesentlich durch Eigendefekte bestimmt. Wie an dem Phasendiagramm nach Mikkelsen (Abbildung 5) ablesbar ist, zeigen alle Chalkopyritverbindungen eine hohe strukturelle Toleranz gegenüber Änderungen der Zusammensetzung, d.h. trotz hoher Abweichungen von der idealen Zusammensetzung bleibt die Chalkopyritstruktur stabil. Folglich spielen Eigendefekte eine entscheidende Rolle für die Dotierbarkeit dieser Materialien, da geringe Stöchiometrieabweichungen von wenigen 0,1 at% bereits Defektdichten in der Größenordnung von 10^{19} cm^{-3} nach sich ziehen.

In Chalkopyrithalbleitern sind nach Neumann et al. [35] insgesamt 12 intrinsische Punktdefekte möglich: 3 Leerstellen-Defekte, 3 interstitielle Defekte (Atome auf Zwischengitterplätzen) und 6 Fehlbesetzungen (antisite-Defekte). In Tabelle 1 sind diese Defekte mit ihrer üblichen Bezeichnungsweise aufgeführt. Ferner werden ihr im ionischen Modell erwarteter elektrischer Charakter angegeben und die von Neumann et al. [35] berechneten Bildungsenthalpien solcher Defekte für CuGaSe_2 aufgeführt.

Tabelle 1: Intrinsische Punktdefekte in nicht-stöchiometrischem CuGaSe_2 unter Angabe des elektrischen Charakters und der Bildungsenthalpie nach Neumann et al. [35]

Punktdefekt	Bezeichnung	elektrischer Charakter	Bildungsenthalpie ΔH_i [eV]
Leerstellen-Defekte	V_{Cu}	A	2,7
	V_{Ga}	A	2,5
	V_{Se}	D	2,6
interstitielle Defekte	Cu_i	D	4,6
	Ga_i	D	9,9
	Se_i	A	23,7
Fehlbesetzungen	Cu_{Ga}	A	2,1
	Ga_{Cu}	D	2,3
	Cu_{Se}	A	7,4
	Se_{Cu}	D	8,1
	Ga_{Se}	A	3,7
	Se_{Ga}	D	3,4

Demzufolge ist eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Leerstellen-Defekten und Fehlbesetzungen zu erwarten, während interstitielle Defekte sich mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit bilden.

In der Literatur wurde bisher ausschließlich von p-Leitung bei CuGaSe₂ berichtet. Diese wird meistens auf Cu-Leerstellen (V_{Cu}) als vorherrschendem Akzeptor zurückgeführt [17],[36],[37]. Durch gleichzeitiges Auftreten von akzeptorischen und donatorischen Defekten in entsprechender Dichte wird häufig Kompensation bei CuGaSe₂ festgestellt. Eine Typinversion, wie sie im Falle von CuInSe₂ nach Ausheizen von Einkristallen unter Se-Mangel beobachtet wurde, zeigt CuGaSe₂ nicht [38]. Dies läßt auf andere Defektbildungsmechanismen in beiden Materialien schließen.

Extrinsische Dotierung von CuGaSe₂ zum Erreichen von n-Leitung wurde kürzlich von Schön et al. [39] berichtet. Hierbei wurden Einkristalle durch Implantation von Germanium fremddotiert. Nach darauffolgendem Ausheizen der Einkristalle in einer Zn-haltigen Atmosphäre konnte n-Leitung nachgewiesen werden.

Die vorhandenen experimentellen Daten zu elektrischen Eigenschaften von CuGaSe₂, besonders zu den beteiligten Defektniveaus und deren Aktivierungsenergien, ergeben bislang kein geschlossenes Bild. Theoretische Untersuchungen von Zunger et al. [40] weisen darauf hin, daß neben der Betrachtung von Punktdefekten auch sogenannte Defektkomplexe zu berücksichtigen sind, die gegenüber den Punktdefekten herabgesetzte Bildungsenthalpien zeigen müßten. Hinzu käme eine Abhängigkeit der Bildungsenthalpie solcher Defektkomplexe von der Lage des Fermi-niveaus.

2.1.2.3 Methoden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

Energiedispersive Röntgenemissionsspektroskopie (EDX)

Die Elementanalyse mit einer rasternden Elektronenprobe wurde erstmals 1956 durch Cosslett et al. [41] realisiert. Heute ist die Anwendung dieser Technik in Verbindung mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) üblich. Bei Verwendung von Halbleiterdetektoren (z.B. Li:Si oder Ge) in Verbindung mit Vielkanalanalysatoren können simultan die spezifischen Energien der Röntgenquanten aller zu untersuchenden Elemente detektiert werden. Gleichzeitig sorgt der große Raumwinkelbereich, in dem die Röntgenstrahlung der Probe detektiert wird, für eine hohe Effektivität dieser Methode.

Bei Beschuß der Probe mit Elektronen einer bestimmten Primärenergie kommt es neben der elastischen Wechselwirkung und der Strahlungsbremmung im elektrischen Feld der Kerne auch zu einer Ionisationsbremmung der Elektronen, bei der aus den inneren Schalen der Atomhülle ebenfalls Elektronen herausgeschlagen werden. Die bei dem anschließenden Übergang eines Elektrons der äußeren Schale emittierte Röntgenstrahlung besitzt diskrete und elementcharakteristische Energien. Ebenfalls möglich ist die Emission eines Elektrons innerhalb eines Auger-Prozesses, dessen kinetische Energie ebenfalls spezifisch für das jeweilige Element ist.

Die Eindringtiefe der Elektronen R_e ergibt sich gemäß der empirischen Kanaya-Okayama Beziehung [42] zu

$$R_e = \frac{0,0276 \cdot A \cdot E_0^{1,67}}{\rho \cdot Z^{0,89}} \quad (13)$$

wobei E_0 die Energie des einfallenden Elektronenstrahls, A das Atomgewicht der zu untersuchenden Verbindung, ρ die Dichte des Materials und Z die Ordnungszahl ist. Für Verbindungen wird die mittlere Ordnungszahl \bar{Z} verwendet. Diese ist definiert als:

$$\bar{Z} = \sum_j c_j \cdot Z_j \quad (14)$$

Hierbei bezeichnet Z_j die Ordnungszahl des Elements j und c_j dessen Gewichtskonzentration in der Verbindung. Die sich ergebenden Werte für Cu, Ga, Se und das in dieser Arbeit untersuchte CuGaSe_2 sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Zusammenstellung der Eindringtiefe R_e von Elektronen für die Elemente Cu, Ga und Se und die Verbindung CuGaSe_2 (aus [43]).

	$A^{[44]}$ [g/mol]	E_0 [keV]	$\rho^{[44]}$ [g/cm ³]	Z	R_e [µm]
Cu	63,546	20	8,92	29	1,46
Ga	69,72	20	5,90	31	2,29
Se	78,96	20	4,81	34	2,92
CuGaSe_2	291,186	20	5,612	32,19	9,70

Bei einer Anregungsenergie von $E_0 = 20$ keV ergeben sich bei einer mittleren CuGaSe_2 -Schichtdicke von 1-2 µm keine Beschränkungen der Meßmethode in bezug auf die Eindringtiefe der Primärelektronen. Vielmehr wird auch das Substratmaterial zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt. Durch Modifikation von Gleichung (14) erhält man ebenfalls eine Relation für die mittlere maximale Erzeugungstiefe z der charakteristischen Röntgenstrahlung:

$$z = \frac{0,0276 \cdot A}{\rho \cdot Z^{0,89}} \cdot (E_0^{1,67} - E_c^{1,67}). \quad (15)$$

Hierbei bezeichnet E_c die kritische Anregungsenergie der jeweiligen inneren Schale. Die sich ergebenden Werte für z bezüglich der K_α -Linien von Cu, Ga und Se in einer CuGaSe_2 -Matrix sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Maximale Erzeugungstiefe z für charakteristische Röntgenstrahlung der Elemente Cu, Ga und Se in einer CuGaSe_2 -Matrix.

	$A^{[44]}$ [g/mol]	E_0 [keV]	E_c [keV]	$\rho^{[44]}$ [g/cm ³]	Z	z [µm]
Cu- K_α	63,546	20	8,03	5,612	29	1,82
Ga- K_α	69,72	20	9,29	5,612	31	1,73
Se- K_α	78,96	20	11,25	5,612	34	1,55

Es zeigt sich, daß durch die geeignete Wahl der Anregungsenergie der Elektronen die mit EDX ermittelten Elementzusammensetzungen auch tiefenabhängig sind. Daher wurde die Anregungsenergie in dieser Arbeit so gewählt, daß sich die maximalen Erzeugungstiefen z der charakteristischen Röntgenstrahlung in der Größenordnung der Schichtdicke befanden, um eine möglichst über das gesamte Volumen gemittelte Information zu erhalten.

Erkennbar ist, daß für die betrachteten Elemente die Röntgenstrahlung in etwa der gleichen Tiefe der als glatt und homogen angenommenen Probe erzeugt wird, was eine Analyse der Elementzusammensetzung erleichtert. Die zusätzlich durch die Fokussierung des Elektronenstrahls gegebene laterale Auflösung erfordert, die durch EDX gewonnenen Elementzusammensetzungen mit der Morphologie der untersuchten Schichten zu korrelieren, da kein integraler Wert für die Elementzusammensetzung ermittelt wird, wie dies bei AAS-Messungen der Fall ist. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß selbst bei einer Fokussierung des anregenden Elektronenstrahls auf wenige Mikrometer die Ausbreitung der anregenden Strahlung in der Probe nicht linear geschieht. Vielmehr bildet sich eine sogenannte „Anregungsbirne“, die eine laterale Auflösung der Meßinformationen im Bereich von Mikrometern verhindert. Eine ausführliche Diskussion der Geometrie und Ausbreitung der Strahlung innerhalb der Probe findet sich in [45]. In dieser Arbeit wurden deshalb an einer Vielzahl der Schichten Messungen an mehreren Punkten der Oberfläche durchgeführt. Jedoch ergab sich bei allen beobachteten Morphologien keine wesentliche Streuung der Werte.

Zur quantitativen Auswertung der standardfrei gemessenen Peakintensitäten müssen folgende Faktoren berücksichtigt werden:

- Die durch einen exponentiellen Schwächungsansatz nach Lambert-Beer beschriebene Absorption der charakteristischen Röntgenstrahlung hängt entscheidend mit der Erzeugungstiefe z zusammen, die mit der mittleren freien Weglänge verknüpft ist. Ferner spielt der Massenabsorptionskoeffizient des untersuchten Materials eine entscheidende Rolle. Die Nichtlinearität dieser Absorptionsprozesse erschwert die quantitative Auswertung.
- Die sekundäre Erzeugung von Vakanzten und demzufolge von weiteren Röntgenquanten anderer Energie ist im betrachteten Energiebereich $E_0 = 20$ keV der Primärelektronen möglich [46]. Er wirkt sich in 2. Ordnung als Fluoreszenzerhöhung der charakteristischen Strahlung eines anderen Elements aus und ist in der quantitativen Auswertung zu berücksichtigen (Peaküberhöhung F).
- Die elastische Rückstreuung von Primärelektronen reduziert die Anzahl der zur Erzeugung von charakteristischer Strahlung zur Verfügung stehenden Elektronen und muß bei der Bestimmung der Konzentration eines bestimmten Elements beachtet werden.
- Das durch Wechselwirkung des elektrischen Kernfelds mit den Primärelektronen erzeugte Bremsstrahlungskontinuum verfälscht die bei einer bestimmten Energie gemessene Peakintensität der charakteristischen Strahlung. Der so entstandene Untergrund U muß vor einer quantitativen Analyse der Peaks P abgezogen werden. Das hierbei ermittelte P/U -Verhältnis beschreibt das Verhältnis der Zahl von Quanten der charakteristischen Strahlung zur Zahl der Bremsstrahlungsquanten gleicher Energie. Für den Fall großer Linienintensitäten ergibt sich für den relativen Fehler von P/U [47]:

$$\frac{\Delta P/U}{P/U} \approx \frac{\Delta U}{U} \quad (16)$$

Hierbei bezeichnet U die dem Untergrund zuzuordnende Zahl der gemessenen Impulse und P die Differenz von insgesamt gemessener Impulszahl und Untergrund. Es zeigt sich, daß neben einer hohen Akkumulationszeit der Spektren auch eine genaue Bestimmung des Untergrunds notwendig ist. Diese bestimmt wesentlich den relativen Fehler der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse. Die Genauigkeit der Untergrundbestimmung ist besonders durch das Signal-Rausch-Verhältnis des verwendeten Detektors gegeben. Die durchgeführten Bestimmungen des $[Cu]/[Ga]$ -Verhältnis von $CuGaSe_2$ -Schichten weisen relative Fehler im Bereich 6 – 8 % auf.

- Die Nachweisgrenze der einzelnen Elemente wurde theoretisch für die in dieser Arbeit zur Anpassung verwendete charakteristische K_{α} -Strahlung ermittelt und liegt elementspezifisch bei

einer Konzentration von etwa 0,5 %. Dies bedeutet zusätzlich, daß die EDX-Analysen nicht geeignet sind, um eine Verunreinigung der abgeschiedenen Schichten durch Transportgasatome zu untersuchen. Dies geschieht in Kapitel 3.1.3 mit Hilfe der Röntgen-photoemissionsspektroskopie (XPS).

Für die Detektion leichter Elemente ist die EDX-Methode nur bedingt geeignet. Ursache hierfür ist, daß für charakteristische Strahlung einer Energie von weniger als 1 keV die geringe Impulsausbeute der Bremsstrahlung eine Trennung von Untergrund und Peaküberhöhung verhindert. Weiterhin kommt es zu einer deutlichen Asymmetrie der dem Untergrund überlagerten Emissionsprofile, deren Ursachen in [45] ausführlich besprochen sind. Daher ist für Elemente mit einer Ordnungszahl $Z < 11$ die Bestimmung der Elementkonzentration nicht mehr zuverlässig möglich. Dies gilt zum Beispiel für Natrium ($Z = 11$), das als Bestandteil der verwendeten Glassubstrate nicht mittels EDX detektiert werden kann.

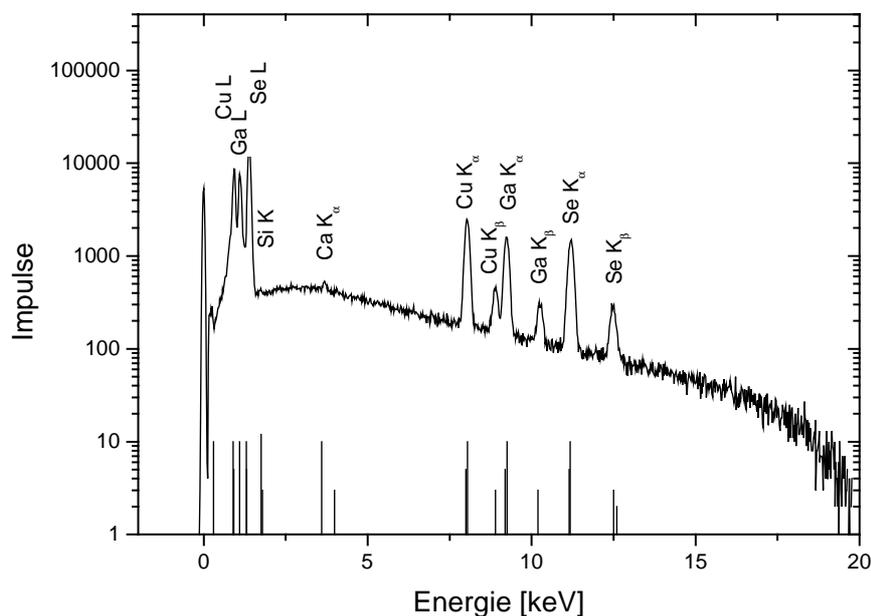


Abbildung 6: Beispielhaftes EDX-Spektrum einer CuGaSe_2 -Schicht ($T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$). Erkennbar sind die einzelnen elementspezifischen Emissionen und die zur Anpassung verwendeten Referenzemissionen [47]. Die Anregung erfolgte bei $E_0 = 20 \text{ keV}$.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurde ein EDX-Gerät der Firma Röntec verwendet (Röntec M2). Bei dem verwendeten Detektor handelte es sich um einen Li-gedrifteten Si-Detektor (Si:Li-Detektor), der im verwendeten Energiebereich bis 20 keV eine maximale Nachweiseffektivität besitzt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der zugehörigen Software der Firma Röntec. Hierbei wird das P/U -Verhältnis angepaßt. Weitere Korrekturen werden für die Rückstreuung R und die Fluoreszenzerhöhung F durchgeführt. Die Anpassung der Elementkonzentrationen für Cu, Ga und Se erfolgte anhand der $\text{Cu } K_{\alpha}$ -, $\text{Ga } K_{\alpha}$ - und $\text{Se } K_{\alpha}$ -Linien der charakteristischen Röntgenstrahlung. Der Fehler dieser Messungen ist hauptsächlich durch das Signal-Rausch Verhältnis der aufgenommenen Spektren bestimmt, da dieses wesentlich die Auflösung des Verhältnis von Untergrund und Peaküberhöhung bestimmt.

Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)

Nach Entdeckung der Grundlagen dieses Verfahrens 1860 durch Kirchhoff und Bunsen erkannte Alan Walsh 1955 die Bedeutung der Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) für kommerzielle Analysegeräte [48]. Aufgrund ihrer Elementselektivität und ihrer großen Empfindlichkeit (bis zu 10^{-14} g) hat sich die AAS zu einer wichtigen integralen Analysemethode für die quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Halbleitern und Metallen entwickelt.

Bei der AAS wird das Spektrum des zu bestimmenden Elements (z.B. Cu oder Ga) von einer Hohlkathodenlampe ausgesendet. Zunächst wird die zu untersuchende Schicht (z.B. in einer 5 vol% HNO_3 -Lösung) naßchemisch vom Substrat gelöst. Die Probenlösung (eine Lösung der naßchemisch geätzten Schicht) wird durch Versprühen in eine Flamme atomisiert (die Atome liegen im Grundzustand vor). In der Flamme wird dann ein der Konzentration des Elements entsprechender Anteil der Strahlung bei der energetischen Lage der Resonanzlinie absorbiert, während Spektrallinien, die nur in Emission auftreten, nicht geschwächt werden. Nach der spektralen Zerlegung der Strahlung in einem Monochromator wird mit einem Detektor die Extinktion der Resonanzlinie gemessen. Dies ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt.

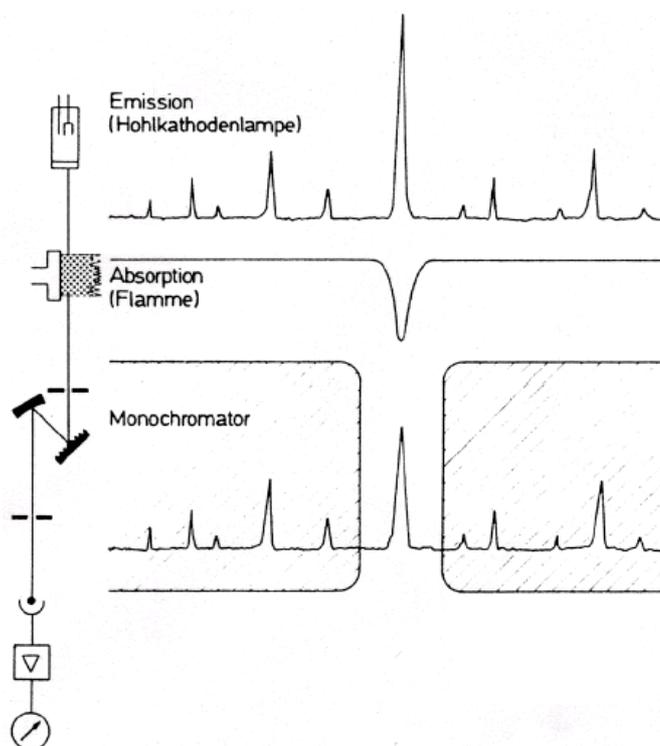


Abbildung 7: Schematische Darstellung zur Messung der Absorption im AAS-Verfahren. Von der Hohlkathodenlampe wird das Spektrum des zu bestimmenden Elements ausgesandt. Eine der Konzentration proportionale Absorption der Strahlung erfolgt in der Flamme, in der die Probenlösung durch Einsprühen atomisiert wird. Nach spektraler Zerlegung durch einen Monochromator ist die geschwächte Emission der Lampe als Extinktion mit einem Detektor meßbar (nach [49]).

Durch Vergleich des gemessenen Wertes mit einer Standardlösung bekannter Konzentration kann die Konzentration des entsprechenden Elements in der Lösung ermittelt werden. Die AAS wurde in dieser Arbeit verwendet, um neben den Untersuchungen mit EDX eine standartisierte Methode zur Elementanalyse heranzuziehen. Von besonderer Bedeutung für den Vergleich der Ergebnisse beider Methoden ist die Tatsache, daß bei der AAS die gesamte Schicht naßchemisch von dem Substrat

gelöst wird, die erhaltene Information also einen gemittelten Wert über das gesamte Schichtvolumen darstellt.

Für die Extinktion A ergibt sich in der logarithmischen Form des Lambert-Beer'schen Gesetzes die Proportionalität von Extinktion und Konzentration c :

$$A = \log \frac{I_0}{I_T} = d \cdot K \cdot c \quad (17)$$

Hier bezeichnen I_0 bzw. I_T die eingestrahelte bzw. transmittierte Intensität der Hohlkathodenlampe, d die Breite der Flamme, c die Konzentration des jeweiligen Elements in einer nur schwach absorbierenden wäßrigen Lösung und K eine material- und wellenlängenabhängige Schwächungskonstante.

Für die Messungen wurde ein Gerät der Firma Perkin-Elmer (Modell 5000) verwendet. Zur Atomisierung wurden Luft-Acetylen- (für Cu) oder Lachgas-Acetylen-Flammen (für Ga) verwendet. Die Proben wurden in Königswasser gelöst und anschließend mit Reinstwasser verdünnt. Als Standard dienten wäßrige Lösungen von Cu und Ga in einer 5% HNO₃-Lösung, die von der Firma Alfa Aesar in einer Reinheit von 99,995 % bezogen wurden.

Eine wesentliche Fehlerquelle bei der Bestimmung der Extinktion eines bestimmten Elements kann die Anwesenheit von Begleitsubstanzen in der Probe sein. Dieser sogenannte „Matrix-Effekt“ kann spektrale Interferenzen verursachen, die zu systematischen Fehlern bei der Messung führen. Diese Spektralinterferenzen beruhen auf einer unvollständigen Isolierung der von dem zu bestimmenden Element absorbierten Strahlung von anderer Strahlung oder Absorption, die in dem durch den Monochromator vorgegebenen Wellenlängenbereich ebenfalls vom Detektor erfaßt wird.

Eine Ursache für dieses Phänomen kann in der spektralen Überlappung der Absorptionslinien zweier Elemente liegen. Ein weiterer Grund kann sogenannte „Untergrundabsorption“ sein. Hiermit ist die breitbandige Absorption bzw. Streuung der Primärstrahlung bezeichnet, die in der Folge ein zu hohes Absorptionssignal vortäuschen. Eine Vielzahl dieser Störungen äußert sich in einer Änderung der Steigung der Bezugskurve (der Auftragung der Extinktion über der Konzentration).

Um für das in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem derartige Effekte ausschließen zu können, wurde eine Analyse mehrerer Probenlösungen im sogenannten Additionsverfahren durchgeführt. Hierbei werden der unbekanntes Probenlösung Standardlösungen verschiedener Konzentrationen (jeweils die Cu- oder Ga-Standardlösungen) beigemischt. Treten keine Interferenzeffekte auf, so wird die bekannte Elementkonzentration der Standardlösung lediglich um die Konzentration des gleichen Elements in der Probenlösung erhöht, was sich in einer Parallelverschiebung der Kalibriergeraden äußert.

In Abbildung 8 sind die Ergebnisse der Untersuchungen für die Elemente Ga und Cu dargestellt. Für die Messungen wurden jeweils die Emissionswellenlängen gewählt, bei denen die Bezugskurve die größte Steigung, also die höchste Empfindlichkeit aufwies (Ga: 294,4 nm; Cu: 324,8 nm).

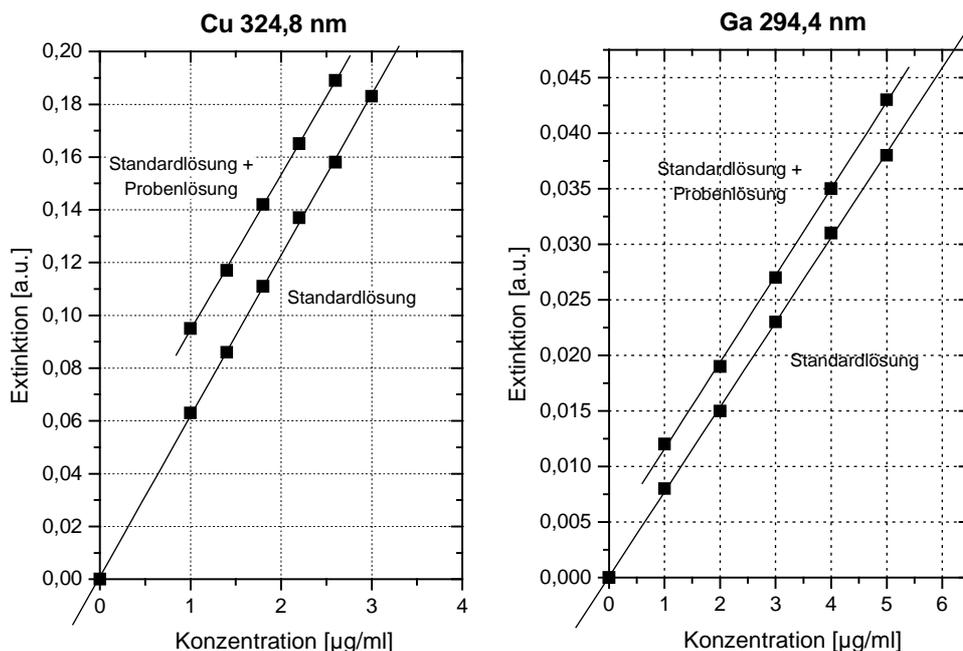


Abbildung 8: Additionsverfahren zur Untersuchung des Matrix-Effekts für die Elemente Cu und Ga. Dargestellt sind jeweils die Meßwerte für Messungen mit nur der Standardlösung und der Standardlösung+Probenlösung, sowie die angepaßten Ausgleichsgeraden.

Für beide Elemente weisen die jeweiligen linearen Interpolationen von Standardlösung und Standard-/Probenlösung innerhalb der Fehlergrenzen der Anpassung nur eine Parallelverschiebung der angepaßten Geraden auf, wie in Tabelle 4 dargestellt ist.

Tabelle 4: Parameter der angepaßten Geraden für Messungen nach dem Additionsverfahren zur Untersuchung des Matrix-Effekts für Cu und Ga.

		Steigungsfaktor			Achsenabschnitt	
		m	Δm	$\Delta m/m$	c	Δc
Cu 324,8 nm	Standard	0,0601	0,0007	1%	0,0010	0,0005
	Standard+Probe	0,0600	0,0006	1%	0,035	0,002
Ga 294,4 nm	Standard	0,0299	0,0008	0,5%	0,0012	0,0005
	Standard+Probe	0,2953	0,0004	0,3%	0,0178	0,0004

Daher wurden die in dieser Arbeit vorgestellten Elementzusammensetzungen [Cu]/[Ga] nach Erstellen einer Kalibriergeraden für beide Elemente (Cu und Ga) durch mehrmaliges Messen der Extinktion der Probenlösung bestimmt. Der Fehler der ermittelten Elementkonzentration ergibt sich danach aus dem relativen Fehler der gemessenen Extinktion und dem Fehler der linearen Anpassung der Kalibriergeraden. Für die in dieser Arbeit häufig herangezogenen [Cu]/[Ga]-Verhältnisse addieren sich dann die relativen Fehler.

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta m}{m}$$

(18)

Hierbei ist c die gesuchte Konzentration der Probenlösung, A die gemessene Extinktion und m die Steigung der Kalibriergeraden. Von besonderer Bedeutung für die Fehlerabschätzung ist also die genaue Einstellung der Konzentration der Standardlösungen durch Pipettieren und eine möglichst genaue Messung der Extinktion. Diese wurde durch jeweiliges Aufnehmen von mindestens fünf Meßwerten während eines Atomisierungsvorgangs (Einsprühen der Probenlösung in die Brennerflamme) sichergestellt. Die in dieser Arbeit vorgestellten AAS-Messungen zur Bestimmung des [Cu]/[Ga]-Gehalts von CuGaSe_2 -Schichten weisen einen relativen Fehler von 2 - 3 % auf, sind also genauer als die mit EDX durchgeführten Untersuchungen.

2.1.3 Bandstruktur und optische Eigenschaften

2.1.3.1 Optische Bandlücke von CuGaSe₂

Sowohl die kubischen Diamant- und Zinkblendegitter als auch die tetragonalen Chalkopyritgitter enthalten als wesentliche Bestandteile sp³-Hybridorbitale. Durch die in Kapitel 2.1.1 beschriebene Verdopplung der Elementarzelle, die tetragonale Verzerrung und die Anionenauslenkung kommt es zu einer Modifikation der Valenzbandstruktur, die sich in einem quasikubischen Modell ableiten lässt [50]. In Abbildung 9 ist der Übergang von der Zinkblende zur Chalkopyritstruktur dargestellt.

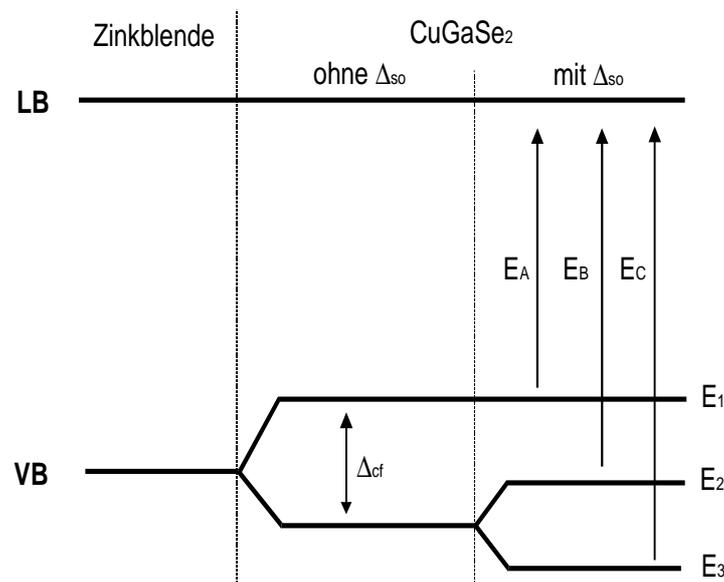


Abbildung 9: Schematisches Bänderdiagramm von CuGaSe₂ (am Γ -Punkt) im Vergleich zum Bänderdiagramm der Zinkblendestruktur.

Ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung kommt es zunächst im Fall des Zinkblendegitters zur Ausbildung eines s-artigen Leitungsbandes und eines dreifach entarteten p-artigen Valenzbandes. Im Chalkopyritkristall kommt es dann bei Berücksichtigung des tetragonalen Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu einer Aufhebung dieser Entartung im Valenzband. Die Aufspaltung der drei resultierenden Bänder berechnet sich gemäß Hopfield [50] zu:

$$E_{1,3} = E_2 - \frac{1}{2}(\Delta_{so} + \Delta_{cf}) \pm \frac{1}{2} \left[(\Delta_{so} + \Delta_{cf})^2 - \frac{8}{3} \Delta_{so} \Delta_{cf} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (19)$$

wobei Δ_{so} und Δ_{cf} die energetischen Aufspaltungen für Spin-Bahn-Kopplung und Kristallfeldaufspaltung bezeichnen. Daher ergeben sich neben der fundamentalen Bandlücke zwei weitere Übergänge zwischen Leitungs- und Valenzband, die im allgemeinen in der Reihenfolge aufsteigender Energie mit E_A , E_B und E_C bezeichnet werden.

In Tabelle 5 sind experimentell ermittelte Werte für die drei Übergangsenergien, wie sie von Shay et al. [17] für CuGaSe₂-Einkristalle angegeben werden, aufgelistet.

Tabelle 5. Experimentell bestimmte Energien der A-, B- und C-Übergänge von CuGaSe₂-Einkristallen am Γ -Punkt. Zusätzlich dargestellt sind die Beträge der Spin-Bahn- und der Kristallfeldaufspaltung (nach [17]).

T [K]	E_A [eV]	E_B [eV]	E_C [eV]	Δ_{so} [eV]	Δ_{cf} [eV]
300	1,68	1,75	1,96	0,23	-0,09

2.1.3.2 Eigendefekte als Donatoren und Akzeptoren

Die in Kapitel 2.1.2 beschriebenen strukturellen Defekte bei nicht-stöchiometrischem CuGaSe₂ wirken entsprechend ihres ionischen Charakters im Kristall als Akzeptoren oder Donatoren und sind energetisch innerhalb der in Kapitel 2.1.3.1 beschriebenen Bandlücke angesiedelt. Photolumineszenz-Messungen können zur Untersuchung dieser Defektniveaus dienen, wenn es bei Anregung von Elektron-Loch-Paaren zu strahlender Rekombination unter Beteiligung dieser Niveaus kommt. Eine genauere Beschreibung der Photolumineszenz-Spektroskopie folgt in Kapitel 2.1.3.3.

Viele bisher mittels Photolumineszenz-Untersuchungen durchgeführten Analysen der Defektstruktur von CuGaSe₂ wurden an Einkristallen durchgeführt. Aus Photolumineszenz-Messungen an CuGaSe₂-Schichten ergibt sich bislang kein einheitliches Bild der zu beobachtenden Emissionen. Für stöchiometrische Schichten wird von exzitoner Lumineszenz bei $E = 1,72$ eV berichtet [51]. Im Bereich von $E = 1,63 - 1,68$ eV wird für Ga- und Cu-reiche Schichten von verschiedenen Emissionen berichtet, die auf Donator-Akzeptor-Rekombination zurückgeführt werden [52],[51]. Es ergibt sich jedoch kein einheitliches Bild der an der Rekombination beteiligten Eigendefekte.

In Tabelle 6 sind Literaturwerte für die Ionisationsenergien von Donatoren und Akzeptoren aus Untersuchungen an CuGaSe₂-Einkristallen zusammengestellt.

Tabelle 6: Literaturwerte für die Ionisationsenergien von Donatoren und Akzeptoren (in meV) aus PL-Untersuchungen an CuGaSe₂-Einkristallen. Die defektchemische Zuordnung der jeweiligen Referenzen ist – soweit angegeben - in Klammern vermerkt

Donatoren	Akzeptoren	Referenz
80 (V_{Se})	40 (V_{Cu})	[53]
80 (V_{Se}) 110 (—)	50 (V_{Cu})	[36]
80 (V_{Se}) 110 (V_{Se}) 120 (Ga_i) 15 (Ga_{Cu})	15 (V_{Ga}) 85 (Se_i)	[54],[37]

Als häufigster Akzeptor wird ein bei etwa 40 - 50 meV Ionisierungsenergie liegendes Defektniveau gefunden. Eine oft aufgeführte Zuordnung dieses Defekts sind Cu-Leerstellen (V_{Cu}) in Korrelation mit der bei elektrischen Messungen häufig beobachteten p-Leitung. Ein häufig aufgeführter Donator bei etwa 80 meV Ionisierungsenergie wird mit Se-Leerstellen korreliert.

Ferner wird in der Literatur häufig für halogenunterstützt gewachsene CuGaSe₂-Einkristalle eine tiefe Störstelle angegeben, deren Lumineszenz bei etwa 1,3 eV liegt und die in verschiedenen Veröffentlichungen mit dem Einbau von Transportgasatomen korreliert wird [53],[36]. Aus sämtlichen

bislang für PL-Untersuchungen aufgeführten Modellen der Defektstruktur von CuGaSe_2 ergibt sich bislang kein einheitliches Bild bezüglich der Zuordnung einzelner Lumineszenzsignale zu bestimmten Defekten bzw. Übergängen zwischen Defekten.

2.1.3.3 Photolumineszenz-Spektroskopie

Photolumineszenz-Untersuchungen sind eine gute Methode zur Charakterisierung der Defekte in Halbleiterkristallen. Eine umfassende Darstellung optischer Prozesse in Halbleiterkristallen gibt Pankove in [55]. In dieser Arbeit wurden PL-Messungen an Proben mit variierendem $[\text{Cu}]/[\text{Ga}]$ -Gehalt durchgeführt, um näheren Aufschluß über die Defektstruktur der Schichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu erhalten.

Bei PL-Experimenten können drei grundlegende Prozesse unterschieden werden:

- Anregung: Durch die elektromagnetische Strahlung eines Lasers der Energie $h\nu > E_G$ werden Elektron-Loch-Paare (e-h Paare) erzeugt.
- Thermalisierung: Die angeregten e-h-Paare relaxieren aus ihrer Nicht-Gleichgewichts-Verteilung in ein quasi-thermisches Gleichgewicht.
- Rekombination: e-h Paare rekombinieren unter der Emission von Strahlung. Die Energie der emittierten Photonen hängt im Fall thermalisierter Lumineszenz nur von der Anregungsenergie ab.

In Abbildung 10 sind die wesentlichsten strahlenden Rekombinationspfade in einem Energieniveauschema aufgeführt. Im folgenden sollen die in dieser Arbeit nachgewiesenen Übergangstypen kurz beschrieben werden.

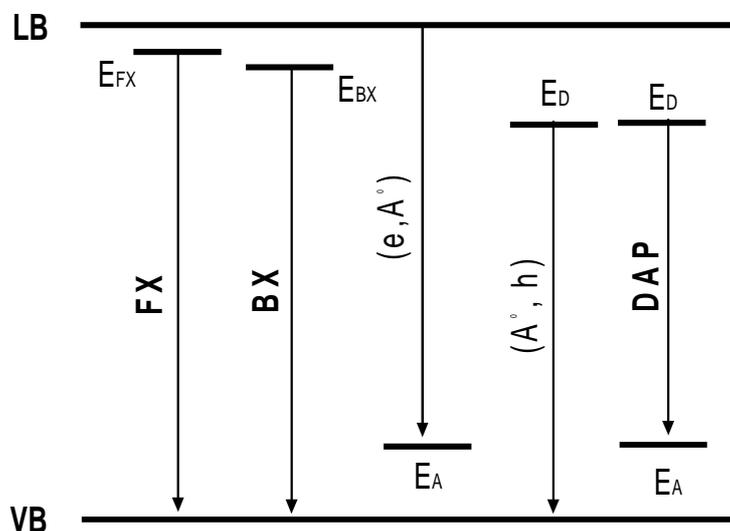


Abbildung 10: Schematische Darstellung der strahlenden Rekombinationspfade in Halbleitern (nach [55]). Die Kennzeichnung der einzelnen Übergänge findet sich im Text.

Bei der Rekombination zwischen einem freien Exziton (FX) und dem Valenzband sind sogenannte Wannier-Mott-Exzitonen von Bedeutung. Hierbei handelt es sich um e-h Paare, deren Ausdehnung im Bereich mehrerer Gitterkonstanten liegt, und die für Halbleiter mit hohem kovalenten Bindungsanteil typisch sind. Die Bindungszustände des Wannier-Mott-Exzitons lassen sich in Analogie zum

Wasserstoffatom beschreiben. Für die Energielage der Exzitonen im Lumineszenzspektrum folgt dann:

$$h\nu_{FX} = E_G - E_{FX}$$

mit

$$E_{FX} = \frac{\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)^{-1} \cdot e^4}{2\hbar(4\pi\epsilon_0\epsilon(\omega))^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (20)$$

Hierbei bezeichnet \hbar die Planck-Konstante, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und $\epsilon(\omega)$ die Dielektrizitätskonstante des Halbleiters. Die effektiven Massen von Elektronen und Löchern sind mit m_e und m_h bezeichnet. Die Bindungsenergie der freien Exzitonen ist davon abhängig, wie stark die Polarisierbarkeit des Gitters das Coulombpotential des Lochs abschirmt, in dem die Energieniveaus des Elektrons berechnet werden. Im Falle des CuGaSe₂ liegen Gitterschwingungen im Bereich von $5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [31], so daß nach einem von Knox et al. [56] formulierten Kriterium, daß die Kreisfrequenz der Exzitonbewegung mit der Gitterschwingung korreliert, die Abschirmung mit $\epsilon(\omega) = \epsilon(0)$, also der statischen Dielektrizitätskonstante beschrieben werden kann. Mit dem bei Syrbu et al. [57] für CuGaSe₂ angegebenen Wert $\epsilon(0) = 11,0$ ergibt sich daraus für die freien Exzitonen in CuGaSe₂ ein Wert von $E_{FX} = 14 \text{ meV}$

Freie Exzitonen können sowohl mit neutralen als auch mit ionisierten Störstellen Komplexe bilden. Aufgrund ihrer stärkeren Lokalisierung haben die gebundenen Exzitonen (BX) keine kinetische Energie mehr. Ihre Bindungsenergie hängt von der Ionisierungsenergie der Störstelle ab [58]. Es wird zwischen Komplexen mit neutralen ((D⁰,X), (A⁰,X)) und ionisierten ((D⁺,X), (A⁻,X)) Donatoren und Akzeptoren unterschieden. Für die energetische Lage der BX-Lumineszenz ergibt sich folglich:

$$h\nu_{BX} = E_G - E_{BX} \quad (21)$$

Als Band-Störstellen-Übergang (FB) wird die Rekombination eines freien Ladungsträgers mit einem an eine Störstelle gebundenen Ladungsträger bezeichnet. Dabei kann ein Leitungsband-Akzeptor-(e,A⁰) oder ein Donator-Valenzband-Übergang (D⁰,h) auftreten. Die Beteiligung eines freien Ladungsträgers führt zu einer charakteristischen Linienform, die von Eagles berechnet wurde [59]. Für die Energielage des Übergangs gilt entsprechend:

$$h\nu_{FB} = E_G - E_A + kT. \quad (22)$$

Sind sowohl Donatoren als auch Akzeptoren im Halbleiter vorhanden, können strahlende Übergänge zwischen donatorgebundenen Elektronen und akzeptorgebundenen Löchern stattfinden:

$$D^0 + A^0 \rightarrow h\nu + D^+ + A^-. \quad (23)$$

Dieser Übergang hinterläßt einen gebundenen Zustand des DA-Paares, dessen Bindungsenergie durch die seine Coulomb-Anziehung gegeben ist. Folglich gilt unter Verwendung eines Mediums mit der statischen Dielektrizitätskonstante $\epsilon(0)$ und eines DA-Paares im Abstand r für die Coulomb-Energie E_C :

$$E_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon(0)r} \quad (24)$$

Daraus folgt für die Photonenenergie des DAP-Übergangs:

$$h\nu_{DA} = E_G - (E_D + E_A) + E_C. \quad (25)$$

Der Paarabstand r wird im wesentlichen durch die Kristallstruktur und die Gitterkonstanten festgelegt. Im Falle größerer Paarabstände ($> 40 \text{ \AA}$) werden durch Überlagerung der Linien mit verschiedenem r breite Emissionsbanden beobachtet.

Die für diesen Übergangstyp entwickelten Zusammenhänge gelten nur für niedrige Konzentrationen N von Donatoren und Akzeptoren (unter Verwendung der Ausdehnung der Wellenfunktion der Störstellen a muß gelten $Na^3 \ll 1$ [60]) und deutliches Überwiegen eines Defekttyps. Dies ist im Fall kompensierter Halbleiter nicht mehr gegeben und wird in Kapitel 4.1.1.2. ausführlicher diskutiert.

Durch Variation der Anregungsleistung oder der Temperatur der PL-Messung ist es möglich, die oben beschriebenen Übergangstypen voneinander zu trennen. Bei Variation der Anregungsleistung zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen DAP-Rekombinationen und den übrigen Übergangstypen. Bei Erhöhung der Laserleistung P_{Laser} sind im Grenzfall der Sättigung alle DA-Paare angeregt, so daß auch nah benachbarte Paare (mit niedrigem r) zum Emissionsspektrum beitragen, was im Falle niedrigerer Anregung nicht gegeben ist (hier ist der mittlere Abstand zwischen rekombinierenden DA-Paaren groß). Daher ist als charakteristisches Merkmal der DAP-Übergänge mit steigender Anregungsleistung eine Verschiebung der Emission in Richtung höherer Energien zu beobachten, da sich der Coulomb-Term E_C entsprechend verändert. Die Energielage verhält sich zur Anregungsleistung in erster Näherung wie [55]:

$$h\nu_{DA}(P_{\text{Laser}}) \sim \beta \log P_{\text{Laser}} \quad (26)$$

Hierbei bezeichnet β die Energieverschiebung bezüglich der Variation der Anregungsleistung.

Das Verhalten der Intensitäten I_{PL} der beobachteten Peaks in Abhängigkeit von der Anregungsleistung läßt sich allgemein mit

$$I_{PL} \sim P_{\text{Laser}}^k \quad (27)$$

beschreiben. Werte für k liegen bei DAP- und FB- Übergängen im Bereich $k \leq 1$ und für exzitonische Emission $1 < k < 2$ [61]. Exzitonische Lumineszenz zeigt also eine superlineare Abhängigkeit von der Anregungsleistung, was als klarer Hinweis bei der Auswertung intensitätsabhängiger Messungen dienen kann.

Bei Variation der Temperatur zeigen DAP-Übergänge eine leichte Verschiebung hin zu höheren Energien, was einer Reduktion des effektiven Paarabstands r aus Gleichung (24) entspricht. Da die Übergangswahrscheinlichkeit nach [60] mit dem Paarabstand abnimmt, kann es für Paare mit großen Paarabständen (also geringeren Übergangswahrscheinlichkeiten) bei einer Zunahme der Temperatur vermehrt zu einer thermischen Ionisation der Störstellen kommen, bevor der Rekombinationsprozeß ablaufen kann. Daher erhöht sich mit steigender Temperatur die Wahrscheinlichkeit für Übergänge zwischen näher benachbarten DA-Paaren.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit einer Photolumineszenz-Apparatur durchgeführt, die im Selbstbau entstand und in [62] ausführlich beschrieben ist. Die Anregung der Proben erfolgte mit einem Argon-Ionen Laser bei einer Wellenlänge $\lambda_{exc} = 514,5$ nm (2,410 eV). Die daraus resultierende Eindringtiefe in das Material lag bei etwa 120 nm. Als Detektor diente ein Photomultiplier, der zur Verminderung der thermischen Rauschleistung mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Mit Hilfe einer ebenfalls gekühlten InGaAs-Diode konnten Messungen mit höherer spektraler Empfindlichkeit im Energiebereich um 1,2 eV durchgeführt werden. Die aufgrund der spektral variierenden Empfindlichkeit der Detektoren notwendigen Korrekturen der gemessenen Spektren wurden mit Hilfe Korrekturspektren durchgeführt, die durch Entfaltung der Spektren bekannter Proben erhalten wurden [63].

2.2 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) mit Halogenen

In diesem Kapitel wird die Chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapour deposition CVD) unter Verwendung von Halogenen vorgestellt. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen des CVD-Prozess in einem offenen System erläutert. Hierbei wird besonders auf das chemische Potentialprofil eingegangen (Kapitel 2.2.1.).

Anschließend werden Betrachtungen zur Wahl der binären Quellenmaterialien Cu_2Se und Ga_2Se_3 und der Transportgase Jod und Chlor vorgestellt. Hier wird auf das temperaturabhängige Abtragsverhalten dieser Quellenmaterialien bei Verwendung von Halogenen als Transportmittel eingegangen (Kapitel 2.2.2.).

Unter Verwendung von thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen wird dann die Zusammensetzung der Gasphase im Quellen- und Substratbereich besprochen und die relevanten gasförmigen Verbindungen der Elemente Cu, Ga und Se vorgestellt (Kapitel 2.2.3.).

Abschließend werden der Aufbau der verwendeten CVD-Anlage erläutert und standardmäßig verwendete Wachstumsparameter aufgeführt (Kapitel 2.2.4.).

2.2.1 Prinzip

Für die theoretische Betrachtung der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) unter Verwendung von Halogenen ist die Kenntnis der chemischen Potentiale von Fest- und Gasphase von Bedeutung [64]. Das chemische Potential μ einer Phase ist definiert als die Zunahme der Gibbsschen freien Energie, wenn ein Mol (Stoffmenge n) der Substanz bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p zu dieser Phase hinzugefügt wird:

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T,p} \quad (28)$$

Bei Verwendung der molaren Gibbsschen Energie $\mu = \Delta G$ und unter Hinzunahme der molaren Wärmeenergie bei konstantem Druck C_p , der Enthalpie ΔH , sowie der Entropie ΔS kann dann formuliert werden:

$$\mu = \Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_f^0 + \int_{298}^T C_p dT - T \left(\Delta S^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \right) \quad (29)$$

Wenn die Standardenthalpie ΔH_f^0 , die Standardentropie ΔS^0 und die spezifische Wärmekapazität C_p für eine Substanz bekannt sind, kann daraus leicht das chemische Potential bei einer bestimmten Temperatur berechnet werden. Meyer hat diese Werte für die bei CuGaSe_2 -Abscheidung relevanten gasförmigen Verbindungen und Feststoffe in [65] zusammengestellt.

Für Gase bei einer Temperatur T kann unter der Annahme eines idealen Gases das chemische Potential in Bezug auf den Partialdruck P ausgedrückt werden als:

$$\mu_{\text{gas}} = \mu^0(T) + RT \log P. \quad (30)$$

Hierbei bezeichnet $\mu^0(T)$ das standartisierte chemische Potential bei Normaldruck und R die Gaskonstante.

Bei Annahme eines Systems, das aus einer Festphase M (z.B. $\text{Cu}_2\text{Se(s)}$) und den gasförmigen Verbindungen A (z.B. $\text{I}_2(\text{g})$), B (z.B. $(\text{CuI})_3(\text{g})$) und C (z.B. $\text{Se}_2(\text{g})$) besteht, kann eine Transportreaktion formuliert werden gemäß:



Halogenatome seien dabei nur in den gasförmigen Verbindungen A und B enthalten. Die Verwendung von Halogenen als Transportgas (A) begründet sich aus der hohen Reaktivität dieser Elemente. Die Reaktionsraten sollten deshalb bei im Vergleich zur Verdampfung der Festphase niedriger Temperatur bereits ausreichend hoch sein. Im Gleichgewicht gilt dann:

$$\mu_{M,\text{fest}} + a\mu_A = b\mu_B + c\mu_C \quad (32)$$

Unter Nichtgleichgewichtsbedingungen folgt mit der hypothetischen Definition des chemischen Potentials der Festphase M als Gasphase $\mu_{M,\text{gas}}$

$$\mu_{M,\text{gas}} = -a\mu_A + b\mu_B + c\mu_C \quad (33)$$

die Bedingung für die Triebkraft des Schichtwachstums. Es gilt dann nämlich

$$\Delta\mu = \mu_{M,\text{gas}} - \mu_{M,\text{fest}} > 0 \text{ für Wachstum und} \quad (34)$$

$$\Delta\mu < 0 \text{ für Ätzen}$$

In einem konkreten Wachstumssystem wird also kontinuierlich Gas mit einem höheren chemischen Potential als das des Substrats herangeführt und es kommt zum Schichtwachstum. Die Entstehung der Potentialdifferenz zwischen Quelle und Substrat soll nun näher betrachtet werden.

Im Falle des Wachstums in einem offenen System existieren eine Quellen- und eine Substratseite mit den Temperaturen T_{Quelle} und T_{Sub} . Halogenhaltiges Gas wird im Quellenbereich eingeführt und reagiert mit der Quelle unter Erzeugung der oben beschriebenen gasförmigen Verbindungen. Die Gasphase wird als im Gleichgewicht mit der Festphase stehend angenommen:

$$\mu_{\text{Quelle}}(T_{\text{Quelle}}) = \mu_{\text{Gasphase}}(T_{\text{Quelle}}) \quad (35)$$

Die Gasphase strömt dann in den Substratbereich mit einer geringeren Temperatur T_{Sub} , wo sie übersättigt wird. Die Zusammensetzung der Gasphase bleibt dabei unverändert. Für das chemische Potential der übersättigten Gasphase gilt dann (siehe Gleichung (30)):

$$\mu_{\text{gas,übersättigt}} = \mu_{\text{gas}}^0(T_{\text{Sub}}) + RT_{\text{Sub}} \sum_{i=B,C} \nu_i \log P_i \quad (36)$$

wobei v_i die Anteile der gasförmigen Verbindungen mit Partialdruck P_i sind. Da sich der Quellenbereich im Gleichgewicht befindet, gilt unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten $K(T_{Quelle})$ der Reaktion zwischen Fest- und Gasphase bei Quellentemperatur:

$$\sum_{i=B,C} v_i \log P_i = \log K(T_{Quelle}), \quad (37)$$

und folglich

$$\mu_{gas, \text{übersättigt}} = \mu_{gas}^0(T_{sub}) + RT_{sub} \log K(T_{Quelle}) \quad (38)$$

Das chemische Potential des Gases wird folglich größer als das des Substrats μ_{sub} und es gilt:

$$\mu_{gas, \text{übersättigt}}(T_{sub}) = \mu_{sub}(T_{sub}) + \Delta\mu. \quad (39)$$

Die chemische Potentialdifferenz $\Delta\mu$ existiert also zwischen Quelle und Substrat. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 11. In dieser Betrachtung wird das Substrat als eine (dünne) CuGaSe_2 -Schicht angenommen. Auf Aspekte der Nukleation auf Glassubstraten wird in Kapitel 3.2.6 eingegangen.

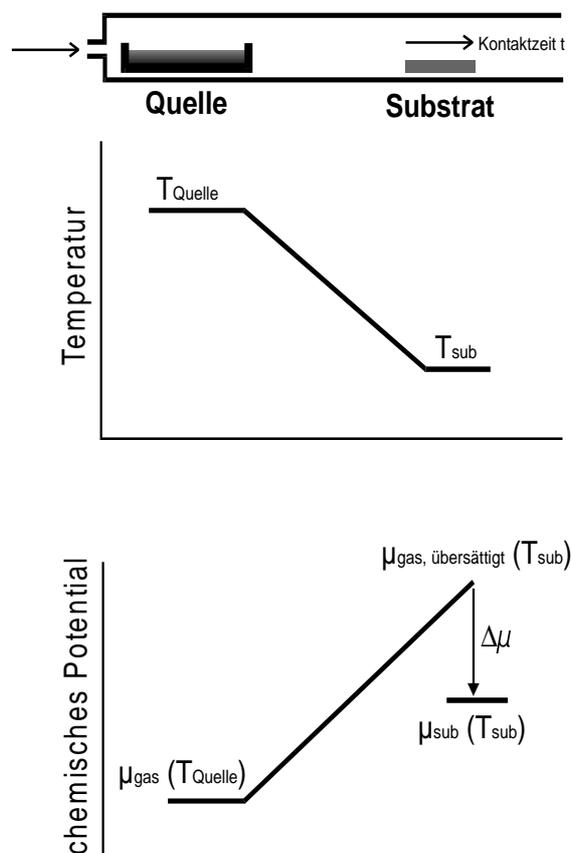


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs und des chemischen Potentialprofils beim CVD-Prozess in einem offenen System.

Das Schichtwachstum wird durch den Transport der wachstumsrelevanten Gasspezies limitiert, wenn die Wachstumsrate bei Änderung der Substrattemperatur konstant ist [66]. Zeigt sich eine Änderung der Wachstumsrate mit der Temperatur, so spielen kinetisch limitierte Reaktionen an der Substratoberfläche eine Rolle. Ferner ergibt sich für transport-limitiertes Wachstum ein linearer Zusammenhang zwischen Wachstumsrate und Zusammensetzung der Gasphase (hier $[\text{Cu}(\text{g})]$ -Gehalt der Gasphase).

Innerhalb einer Länge L vom Substratort gemessen trägt die einströmende Gasphase zur Wachstumsreaktion bei. Die genaue Definition dieses Bereichs setzt eine Kenntnis des Strömungsprofils bei gegebener Reaktorgeometrie voraus. Dieses bestimmt die Kontaktzeit t zwischen Gasphase und Substratbereich. Fritsch berechnete unter Verwendung einer Methode der finiten Elemente das Strömungsprofil des Transportgases I_2 als Beimischung zu dem Trägergas H_2 in dem in dieser Arbeit verwendeten CVD-Reaktor [67]. Diese Simulationen zeigten die Abhängigkeit der zu erwartenden Wachstumsrate (entsprechend der Konzentration der Transportgase, siehe Abbildung 12) vom Substratort.

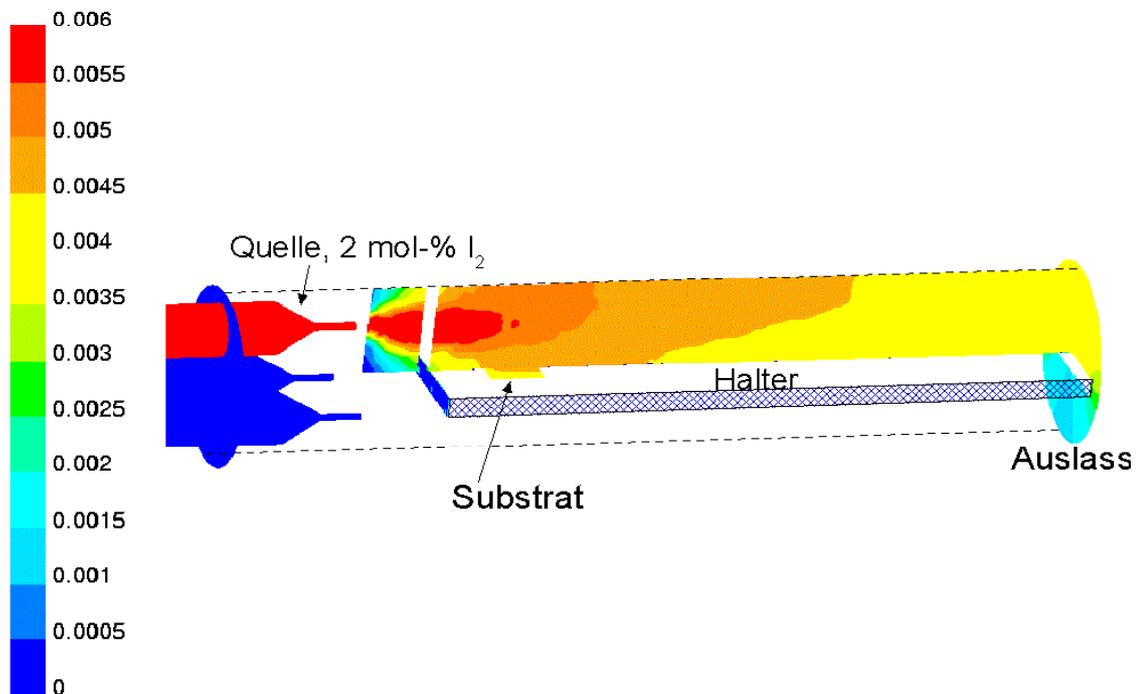


Abbildung 12: Darstellung des Gasflusses in dem in dieser Arbeit verwendeten CVD-Reaktor bei Fluß eines H_2 -Stroms mit einer 2 mol% I_2 -Beimischung. Die Farbkodierung entspricht der molaren Konzentration von I_2 (aus [67]).

Bei Verwendung von zwei Quellen kommt es im Substratraum zur Mischung der jeweiligen Gasphasen und die Übersättigung ist nun mit einer Gleichgewichtsreaktion zwischen der kombinierten Gasphase und den möglichen Festphasen verknüpft. Dieses Verfahren wird in dieser Arbeit eingesetzt, um aus der simultanen Verflüchtigung zweier binärer Quellen (Cu_2Se und Ga_2Se_3) die Abscheidung von CuGaSe_2 -Schichten zu erreichen. Ist die Kontaktzeit t zwischen Gasphase und Substratbereich (bestimmt durch die Strömungsgeschwindigkeit der Gase) groß genug, um die beteiligten Gas-/Festphasenreaktionen bis zum Gleichgewichtsniveau ablaufen zu lassen, so kann die Phasenbildung mittels thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen simuliert werden. Dies wurde von Meyer durchgeführt [65] und dient in dieser Arbeit zum Vergleich der experimentellen Ergebnisse zur Phasenbildung mit den theoretischen Vorhersagen (Kapitel 3.2.1.2.). Die

Strömungsgeschwindigkeit der Gase im Substratbereich liegt bei den verwendeten Transport-/ und Trägergasströmen im Bereich von 1-5 cm/s. Dies entspricht bei einer angenommenen Ausdehnung des Substratbereichs von 8 cm einer Kontaktzeit zwischen Gasphase und Substratbereich von $t = 1,5 - 8$ s.

Für das Wachstum der Schichten sind zusätzliche Komponenten der gesamten Gasphase (nicht nur die gasförmigen Verbindungen von Cu, Ga und Se) im Substratraum von Bedeutung. So kann beispielsweise die Anwesenheit von unreaktiertem Transportgas im Substratbereich (in Verbindung mit dem Trägergas Wasserstoff) zu einer Rückätzung der bereits abgeschiedenen Schicht oder Verringerung der Haftungskoeffizienten für die Cu-, Ga- oder Se-Atome führen. In diesem Falle läge dann das chemische Potential der Gasphase für die Reaktion von CuGaSe_2 mit I_2 unterhalb dem der bereits abgeschiedenen CuGaSe_2 -Schicht.

2.2.2 Wahl der Quellenmaterialien und der Transportgase

Bei der Wahl der Quellenmaterialien für den CVD-Prozeß ist zu berücksichtigen, daß bei der Verflüchtigung der Quellen keine neuen festen Verbindungen entstehen und es so zu sich zeitlich verändernden Abscheidebedingungen kommt. Tabelle 7 zeigt die theoretisch zu erwartenden Reaktionsprodukte beim Verflüchtigung verschiedener Quellenmaterialien unter Verwendung von Jod als Transportgas. Auf die zugrunde liegenden thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen wird in Kapitel 2.2.3 näher eingegangen. Es zeigt sich, daß Cu_2Se und Ga_2Se_3 ohne weitere feste Reaktionsprodukte zu verflüchtigen sind. Bei Verwendung der ternären Quelle CuGaSe_2 kommt es zur Ausbildung einer Cu_2Se -Phase, die den Abtragsprozeß behindert (siehe Kapitel 3.1.1). Bei Verwendung der Elemente Cu, Ga und Se ist die Verflüchtigung des Selen kein allein chemisch aktivierter Vorgang, da der hohe Dampfdruck (0,5 bar bei $T = 625^\circ\text{C}$) des Elements die Bildung molekularen Selen in der Gasphase auslöst. Daher kann in diesem Fall kein halogenunterstützter und reproduzierbarer Transport mehr stattfinden.

Tabelle 7: Thermodynamisch berechnete feste Reaktionsprodukte verschiedener Gas-/Festphasenreaktionen für $T = 500 - 800^\circ\text{C}$ und $p = 100\text{ mbar}$ (aus [65]).

Feststoff	Transport-/Trärgas	feste Reaktionsprodukte
Cu	I_2, H_2	(CuI für $T < 580^\circ\text{C}$)
Ga	I_2, H_2	—
Se	I_2, H_2	—
CuSe	I_2, H_2	Cu_2Se
Cu_2Se	I_2, H_2	—
GaSe	I_2, H_2	Ga_2Se_3
Ga_2Se_3	I_2, H_2	—
CuGaSe_2	I_2, H_2	Cu_2Se

Ausgangspunkt für die Synthesen von Cu_2Se und Ga_2Se_3 bilden die Elemente, die in einer Reinheit von 99,999% stöchiometrisch eingewogen und in Quarzglasampullen verschlossen und prozessiert wurden [65]. Dies erfolgte nach einer Evakuierung der Ampulle auf etwa 10^{-7} mbar.

Bei der Synthese von Cu_2Se wurde eine Prozeßtemperatur von 720°C für eine Zeitdauer von 10 Stunden gewählt. Die Strukturuntersuchung nach Ende der Synthese zeigte einphasiges Cu_2Se -Material der in Kapitel 3.2.1.1 diskutierten monoklinen oder orthorhombischen Struktur [65].

Bei der Synthese von Ga_2Se_3 wurde eine Temperatur von 1030°C gewählt, die etwas oberhalb des Schmelzpunkts von Ga_2Se_3 bei 1005°C lag. Damit konnte sichergestellt werden, daß die Synthese des Materials tatsächlich aus der Schmelze erfolgte und keine zusätzliche Bildung von GaSe einsetzte, wie dies bei einer Synthesetemperatur von 1010°C mit nachträglichen XRD-Untersuchungen beobachtet worden war [65]. Das so synthetisierte Material wies eine Mischung aus der kubischen Phase des Ga_2Se_3 und einer Hochtemperatur-Phase auf, die sich durch eine Verzerrung des kubischen Gitters ergibt. Innerhalb von Untersuchungen zur Zusammensetzung der Quellenmaterialien konnte jedoch weder für Cu_2Se noch für Ga_2Se_3 eine Änderung der Stöchiometrie während längerer Depositionszeiten festgestellt werden. Dies zeigt die reproduzierbare Verwendbarkeit der Materialien unabhängig von deren genauer Phasenzusammensetzung [68].

2.2.3 Gasphasenzusammensetzung

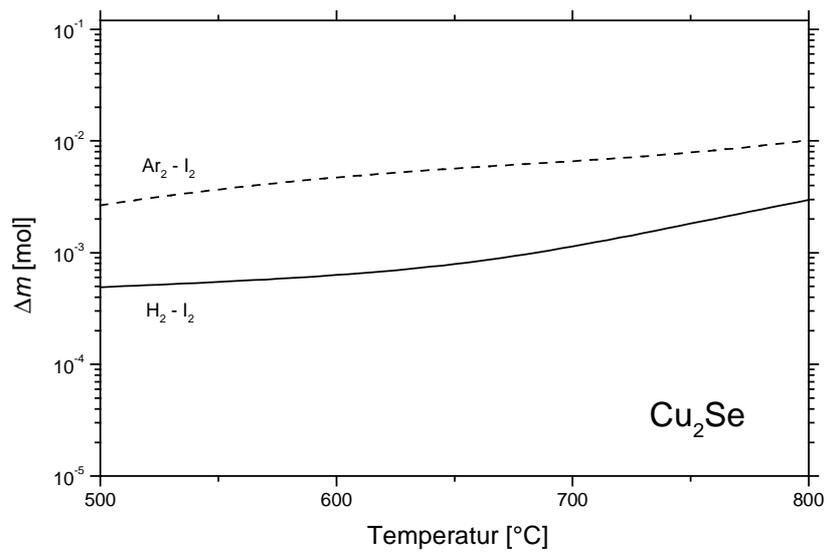
Die Zusammensetzung der Gasphase im Quellenbereich und die abgeschiedenen Phasen im Substratbereich können mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen simuliert werden, wie sie Meyer durchgeführt hat [69],[65]. Diese Berechnungen ermitteln die Gleichgewichtszusammensetzung eines Systems aus festen und gasförmigen Komponenten unter der Voraussetzung der Massenerhaltung und eines konstanten Volumens. Der verwendete Algorithmus minimiert die Gibbs Freie Energie $G(T)$ bei einer bestimmten Temperatur T des Systems aus N Komponenten unter Verwendung der Definition des chemischen Potentials (siehe Gleichung (28)), berechnet also die Stoffmengenverteilung n_i der vorgegebenen Komponenten unter der Bedingung, daß die chemischen Potentiale von Fest- und Gasphase gleich sein müssen:

$$\min(G(T) = \sum_{i=1}^N n_i G^i(T)) \quad (40)$$

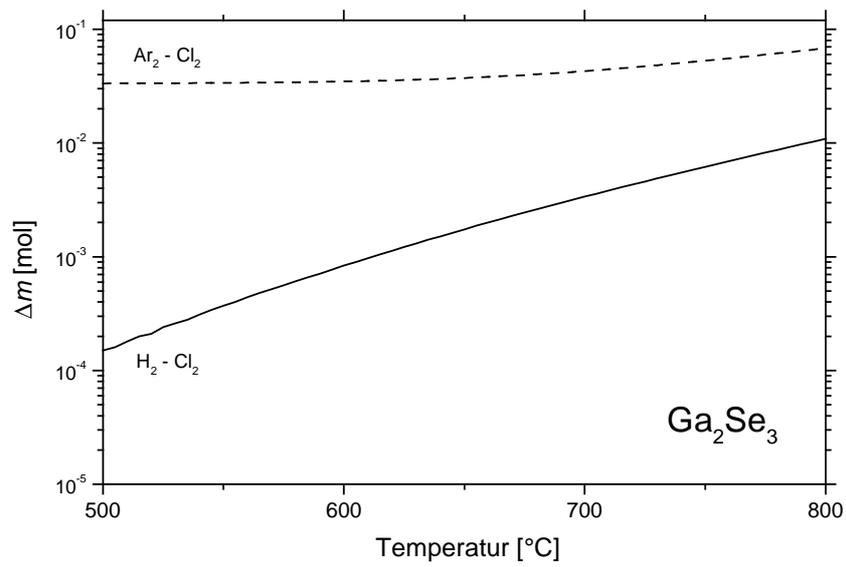
Diese Optimierung erfolgt mittels der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren, wie sie in [70] beschrieben ist. Ebenfalls kann bei Mischung der Gasphasen, wie sie bei der Temperatur T_{quelle} aus Gleichgewichtsrechnungen für verschiedene Quellen (z.B. Cu_2Se und Ga_2Se_3) ermittelt wurden, durch Absenkung der Temperatur auf T_{sub} die Menge und Verteilung der zu erwartenden Festphasen ermittelt werden. So kann bei Variation der Gasphasenkomposition die Phasenbildung im Substratbereich simuliert werden (siehe Kapitel 3.2.1.2).

In Abbildung 13 sind die theoretischen Abtragsmengen aus der Verflüchtigung von Cu_2Se mittels I_2 und H_2 und von Ga_2Se_3 mittels Cl_2 und H_2 aufgetragen [65].

Die Verwendung von HCl zur Verflüchtigung des Ga_2Se_3 ergibt sich aus der Notwendigkeit, bei etwa gleichen Mengen Transportgas etwa gleiche Mengen der beiden Quellenmaterialien zu verflüchtigen. Aufgrund der unterschiedlichen Raten beim Abtrag von Cu_2Se bzw. Ga_2Se_3 mit I_2 wurden zwei verschiedene Halogenverbindungen für die Transportreaktionen verwendet. Bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas bilden sich zudem Halogenwasserstoffe, deren Reaktivität gegenüber den molekularen Halogenen deutlich herabgesetzt ist. Die Temperaturabhängigkeit des Massenabtrags ist dann ausgeprägter (beide Reaktionen verlaufen endotherm) als bei Verwendung der molekularen Halogene (in Verbindung mit z.B. Argon), was wichtig für eine Übersättigung der Gasphase bei Absenkung der Temperatur ist. Dies begründet die Wahl der Halogene I_2 und Cl_2 (in ihren Verbindungen mit Wasserstoff) als Transportgase.



a)



b)

Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit der durch Gleichgewichtsreaktion von Cu_2Se mit $\text{Ar}_2 - \text{I}_2$ bzw. $\text{H}_2 - \text{I}_2$ (a) und von Ga_2Se_3 mit $\text{Ar}_2 - \text{Cl}_2$ bzw. $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$ (b) abgetragenen Molmengen (aus [65]).

Die theoretisch in der Gasphase zu erwartenden Stoffmengen bei der chemischen Verflüchtigung der beiden Quellenmaterialien (Abbildung 14) zeigen überwiegend GaCl bei der Verflüchtigung von Ga_2Se_3 und CuI und $(\text{CuI})_3$ (bei höheren I_2 -Konzentrationen) bei der Verflüchtigung von Cu_2Se . Für beide Quellenmaterialien wird die Summe der Halogenide von Cu und Ga mit CuI_{tot} bzw. GaCl_x bezeichnet. Bei der Verflüchtigung beider Quellenmaterialien entsteht zusätzlich jeweils H_2Se als gasförmige Verbindung des Selen. Diese Gase strömen der Simulation zufolge dann als gasförmige Verbindungen der Elemente Cu, Ga und Se in den Substratbereich.

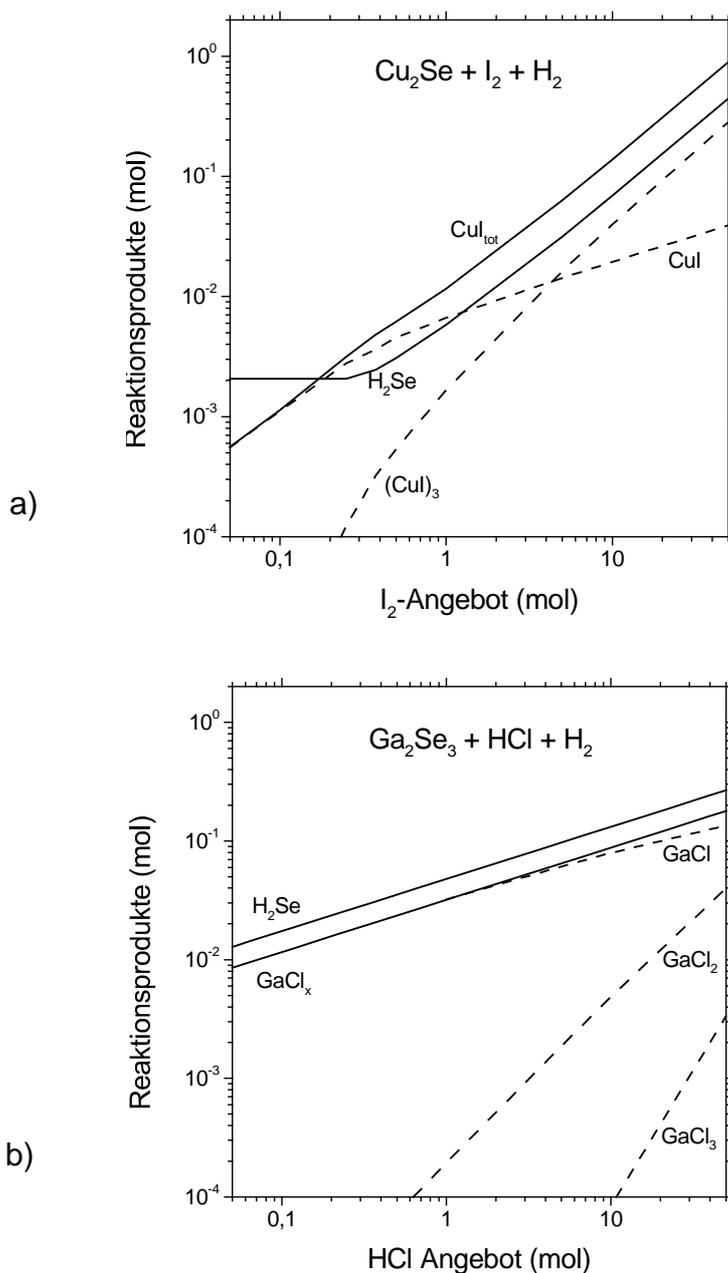


Abbildung 14: Stoffmengen aus der chemischen Verflüchtigung von Cu_2Se (a) und Ga_2Se_3 (b) resultierenden Gase als Funktion des Halogenangebots ($T = 600$ °C und $p = 100$ mbar, aus [65]).

2.2.4 Anlage und Prozeßführung

Die in dieser Arbeit verwendete CVD-Anlage ist in Abbildung 15 schematisch dargestellt. Es handelt sich um eine Standard-CVD-Anlage der Firma Aixtron, die für die Verwendung von Jod als Transportgas zusätzlich modifiziert werden mußte.

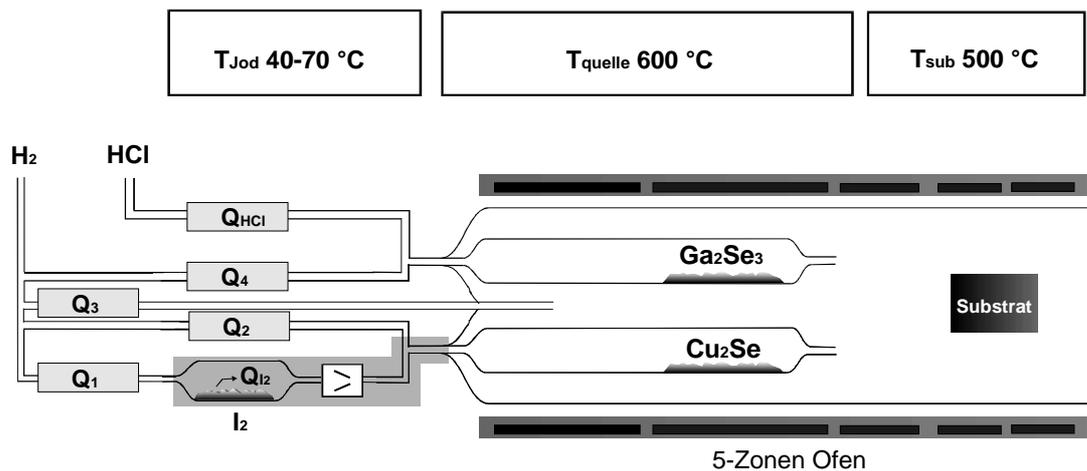


Abbildung 15: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten CVD-Systems. Die einzelnen Gasflüsse sind im Text erklärt.

Der CVD-Prozeß findet in einem offenen System statt. Von daher wird der Reaktor während der Abscheidung kontinuierlich von vier H_2 -Spülflüssen ($Q_1 - Q_4$) und einem HCl -Fluß durchströmt (Q_{HCl}). Diese Flüsse werden durch den Einsatz von Massenflußreglern (engl.: mass flow controller, MFC) konstant gehalten. Der zusätzliche Einsatz einer Pumpe am Reaktorausgang (nicht gezeigt in der Abbildung) ermöglicht in Verbindung mit einem Druckregler den Betrieb des Systems bei Niederdruck unabhängig von der Größe der Flüsse. So kann ein konstanter Reaktordruck $p_{reaktor}$ eingestellt werden. Ein zweiter Druckregler dient der Regelung des Drucks in der Jodquelle $p_{Jodquelle}$. Nach Durchströmen des Reaktors gelangen die Gase in zwei Reinigungseinheiten, die die toxischen Anteile entfernen. Während die im Reaktor befindlichen Teile sämtlich aus Quarzglas hergestellt sind, sind die Zu- und Ableitungen aus Edelstahl gefertigt. Die Heizung des Reaktors erfolgt durch einen elektrischen Widerstandsofen, der bei laufender Abscheidung den Reaktor zylindrisch umschließt. Der Ofen besitzt fünf unabhängig voneinander regelbare Temperaturzonen. In der in dieser Arbeit verwendeten Konfiguration sind die Quellen in der zweiten, das Substrat zwischen der vierten und fünften Zone untergebracht. Hier kann eine maximale Temperaturdifferenz von 250 °C eingestellt werden. Das standardmäßig in dieser Arbeit verwendete Temperaturprofil zeichnet sich durch einen steilen Anstieg im Bereich des Reaktoreingangs aus (etwa 40 °C/cm), während der gesamte Bereich der Quellenrohre auf einer Temperatur gehalten wird, um eine Variation über die Länge der Quellenboote zu verhindern. Die Temperaturdifferenz $\Delta T = 100\text{ °C}$ bildet sich zwischen Ende der Quellenrohre und dem Substrathalter aus.

Die Quellenboote sind mit den Quellenmaterialien befüllt und in die Quellenrohre eingesetzt. Der Auslaß beider Rohre ist nach vorne hin stark verengt, damit keine Rückdiffusion aus dem Substratbereich eintreten kann. Die Quellenrohre werden mit dem Trägergas und der gewählten Menge Transportgas durchströmt.

Im Falle des Jods strömt der Wasserstofffluß Q_1 durch die Jodquelle und trägt die dort erzeugten Jodmoleküle in den Reaktor. Deren Menge ist durch den Sättigungsdampfdruck des Jods bestimmt. Daher befindet sich die Quelle in einem Ofen, durch dessen Temperatur ein bestimmter Sättigungsdampfdruck des Jods und eine entsprechende Jodmenge gewählt werden kann. Wegen des hohen Dampfdruck des Jods erreicht der I_2 -Partialdruck in der Jodquelle bereits bei $T_{jod} = 40 - 70$ °C Werte von $p_{I_2} = 1-10$ mbar für den Fall, daß die Jodverdampfung den Sättigungswert $p_{I_2}^D(T_{Jodquelle})$ erreicht [71]. Es gilt dann für den Partialdruck des Jods p_{I_2} in der Jodquelle

$$p_{I_2} = p_{I_2}^D(T_{Jodquelle}) \quad (41)$$

Insgesamt kann der die Jodquelle verlassende Jodstrom Q_{I_2} ausgedrückt werden als:

$$Q_{I_2} = \frac{Q_1}{\frac{p_{Jodquelle}}{p_{I_2}} - 1} \quad (42)$$

Demnach kann die Menge des Jods im Quellenrohr nicht nur durch eine Erhöhung der Temperatur der Jodquelle (und damit des Sättigungsdampfdrucks), sondern auch durch eine Erniedrigung des Drucks in der Jodquelle erreicht werden. Standardmäßig wurden die Depositionen jedoch bei Atmosphärendruck in der Jodquelle durchgeführt. Eine genauere Beschreibung des Aufbaus der Quelle findet sich in [65]. Um in den Gasleitungen zum Reaktor ein Auskristallisieren des übersättigten I_2/H_2 -Gasstroms bei Unterschreiten der Temperatur der Jodquelle T_{jod} zu verhindern, wird der gesamte Gasweg dorthin durch Heizschleifen auf einer Temperatur zwischen 80-120°C gehalten [72]. Das H_2/I_2 -Gemisch, das die Jodquelle verläßt und in das Quellenrohr strömt, reagiert auf dem Weg dorthin zu Jodwasserstoff HI. Diese Reaktion verläuft bei Temperaturen von ca. 80 °C derart langsam ab, daß sie ihr Gleichgewicht auf dem Weg zum Reaktor nicht erreicht. Bei einer standardmäßig verwendeten Temperatur im Eingangsbereich des Ofens von 600°C ist der Weg des Gastroms vom Eintritt in den Reaktor bis zum Erreichen des Quellenboots jedoch ausreichend, damit sich das Reaktionsgleichgewicht einstellen kann. Dies belegen Untersuchungen mit ternärem $CuGaSe_2$ als Quellenmaterial, bei denen der Massenabtrag mit thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen verglichen wurde, bei denen die Bildung von HI zugelassen bzw. unterdrückt wurde [65]. Es zeigte sich hier, daß für Temperaturen oberhalb von 600°C bei der in diesem Reaktor vorliegenden Geometrie des Eingangsbereichs und den verwendeten Flüssen das Gleichgewicht der HI-Reaktion in dem Moment etabliert ist, wenn das Gasgemisch das Quellenboot erreicht. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die hauptsächlich zum Transport der Quellenmaterialien beitragenden Verbindungen HI und HCl sind.

Der HCl-Strom Q_{HCl} wird direkt aus einer Druckflasche entnommen und mit einem entsprechend kalibrierten Massenflußregler geregelt. Der H_2 -Fluß Q_3 wird als zusätzlicher Spülfluß im Substratbereich eingesetzt. Er verdünnt die aus den Quellenrohren strömenden Gase und erhöht gleichzeitig die Strömungsgeschwindigkeit im Substratbereich des Reaktors.

Der CVD-Prozeß läuft also in mehreren Schritten ab:

- Zunächst erfolgt die Jodverdampfung in der Jodquelle und die Sättigung des Trägergasstroms mit Jod.
- Im Reaktoreingangsbereich (Temperaturzone 1) findet die Reaktion des H_2/I_2 -Gasgemisches zu HI statt, welches in das Quellenrohr mit Cu_2Se eingeleitet wird. Gleichzeitig strömt HCl (verdünnt mit H_2) in das Quellenrohr mit Ga_2Se_3 .

- Durch Reaktion mit den Quellenmaterialien bei der Temperatur T_{Quelle} bilden sich die in Kapitel 2.2.3 beschriebenen gasförmigen Verbindungen von Cu, Ga und Se. Hierbei wird das Erreichen des Gleichgewichts zwischen Fest- und Gasphase angenommen. Das im nachfolgenden als $[Cu(g)]/[Ga(g)]$ bezeichnete Verhältnis der Cu- und Ga-haltigen gasförmigen Verbindungen kann durch die entsprechende Wahl der Transportgasströme Q_{I_2} und Q_{HCl} gewählt werden. Ersterer ist durch die Wahl der Temperatur der Jodquelle einstellbar.
- Im Substratbereich werden die Gase zusätzlich durch Wasserstoff verdünnt. Bei der Substrattemperatur T_{sub} erfolgt dann die Abscheidung der Schichten. Ist die Strömungsgeschwindigkeit der Gase niedrig genug, so ist die Kontaktzeit t zwischen Gasphase und Substrat ausreichend, um die beteiligten chemischen Gas-/Festphasenreaktionen bis zum Erreichen des Gleichgewichts ablaufen zu lassen.

Die standardmäßig verwendeten Parameter für die in dieser Arbeit vorgestellten Schichtabscheidungen finden sich in Tabelle 8.

Tabelle 8: Standardmäßig verwendete Parameter für die Abscheidung von $CuGaSe_2$ -Schichten.

t_{dep} [min]	180
$p_{reaktor}$ [mbar]	100
T_{Quelle} [°C]	600
$T_{substrat}$ [°C]	500
ΔT [°C]	100
Q_1 [ml/min]	200
Q_2 [ml/min]	260
Q_3 [ml/min]	1100
Q_4 [ml/min]	300
Q_{HCl} [ml/min]	160