

Präparation epitaktischen CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten auf GaAs

Um die strahlende Rekombination in Cu(In,Ga)Se_2 untersuchen zu können, werden Proben mit definierter und homogener Komposition benötigt, die frei von externen Effekten sind. Die Präparation von Cu(In,Ga)Se_2 erfolgt meist als polykristalline Schicht auf Glassubstraten, da sich daraus einfach und kostengünstig hocheffiziente Solarzellen ($\eta > 19\%$ [Ram03]) herstellen lassen. Diese polykristallinen Schichten haben viele Korngrenzen, und es ist nicht auszuschließen, dass die Komposition von Kristallit zu Kristallit verschieden ist. Zudem können extrinsische Verunreinigungen, die durch das Glassubstrat kommen, das PL-Spektrum beeinflussen. Deshalb ist für die Materialcharakterisierung ein einkristallines System von Vorteil. Um ein einkristallines System mit definierter Komposition und frei von extrinsischen Verunreinigungen zu erhalten, sind epitaktische¹ Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichten auf GaAs-(001)-Wafers hergestellt worden. Dieses Kapitel beschreibt den verwendeten Herstellungsprozess für die epitaktischen Cu(In,Ga)Se_2 -Dünnschichten, die metallorganische Gasphasen-Epitaxie (*metalorganic vapor phase epitaxy MOVPE*).

Die Herstellung von epitaktischen Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mittels MOVPE ist bisher weltweit einmalig. Frühere Untersuchungen, welche die Defektchemie betreffen, wurden u.a. von Mas-

sé et al. [Mas91] an Einkristallen vorgenommen. Epitaktische CuInSe_2 -Schichten, die mittels Molekularstrahl-Epitaxie (*molecular beam epitaxy MBE*) gewachsen sind, sind von z.B. von Niki et al. [Nik02] zur Analyse des CuInSe_2 -PL-Spektrums benutzt worden. Während Liao, Rockett und Schroeder et al. [Lia02a, Roc03, Sch96b] an epitaktischen Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten, die mittels eines plasma-unterstützten physikalischen Verdampfungsverfahrens (*plasma-assisted physical vapor deposition plasma-assisted PVD*) hergestellt wurden, strukturelle Charakterisierungen und elektrische Messung durchführten.

Die Verwendung des MOVPE-Prozesses erlaubt die genaue Kontrolle der Komposition, wie in Abschnitt 3.2 gezeigt wird. Zudem lassen sich die Ergebnisse direkt mit den Arbeiten von A. Bauknecht [Bau98, Bau99] vergleichen, da dieselbe Anlage zur Präparation genutzt wird und somit präparative Effekte ausgeschlossen werden können. In der Dissertation von A. Bauknecht [Bau99] sind genauere Angaben über die MOVPE von Cu-III-VI_2 Verbindungen zu finden.

Dieses Kapitel gliedert sich wie folgt: Es wird kurz auf die Präparationsanlage, die metallorganischen Ausgangsstoffe (*Precursors*) und den MOVPE-Prozess eingegangen (Abs. 3.1). Danach wird die Präparation der epitaktischen Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten vorgestellt und es werden die gewählten Prozessparameter motiviert (Abs. 3.2). Die Qualität und Komposition der Schichten wird mit Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen (REM) und Röntgenfluoreszenzanalyse-

¹Unter Epitaxie versteht man das monokristalline Aufwachsen einer Schicht auf einem monokristallinen Substrat. Häufig werden Wafer genutzt, dünne Scheiben ($\approx 300 - 500\mu\text{m}$), die aus einem Einkristall mit sehr guten kristallinen Eigenschaften herausgeschnitten wurden.

se (RFA) bzw. Energie-Dispersiver-Röntgen Spektroskopie (EDX) überprüft. Die einzelnen Messmethoden werden im Anhang erläutert. Die Auswirkung der verschiedenen Prozessparameter auf die Komposition und das Wachstum der Schichten wird diskutiert.

3.1 Der MOVPE Prozess

Die metallorganische Gasphasen-Epitaxie ist eine Wachstumsmethode, die in der Halbleitertechnik weitverbreitet ist [Moo97]. Ein wesentlicher Anteil aller Laserdioden (> 40%, 1997) wird mittels MOVPE hergestellt, aber auch Solarzellen, Photodetektoren und Photokathoden [Moo97].

Bei der MOVPE werden die Bestandteile der aufwachsenden Schicht und gegebenenfalls Dotierstoffe in Form von metallorganischen (MO) Verbindungen (*Precursor*) angeboten, die mittels eines Trägergases zu einem heißen einkristallinen Substrat transportiert werden, auf dem dann eine epitaktische (einkristalline) Schicht aufwächst. Dadurch wachsen qualitativ hochwertige epitaktische Schichten auf z.B. GaAs-Wafern. Gegenüber der Molekularstrahlepitaxie (*molecular beam epitaxy MBE*) zeichnet sich die MOVPE dadurch aus, dass kein Ultrahochvakuum erzeugt werden muss und somit großflächig² abgeschieden werden kann. Durch das Angebot der Materialien in der Gasphase lässt sich eine präzise Kontrolle der zuwachsenden Schichten in Hinblick auf Dicke und Komposition, Dotierkonzentration und Schichtabfolge erreichen. Dies ist insbesondere bei dünnen Mehrschichtsystemen mit atomar abrupten Grenzflächen, wie z.B. Quantum-Well Strukturen für Laserdioden, wichtig. Für die in dieser Arbeit verwendeten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten ist die gute Kontrolle der Komposition das ausschlaggebende Argument zur Verwendung der MOVPE.

3.1.1 Prinzip des MOVPE Prozesses

Der MOVPE Prozess zeichnet sich dadurch aus, dass die Materialien, die abgeschieden werden sol-

len, in der Gasphase sind und mittels eines Trägergases zum Substrat transportiert werden. Dadurch lassen sich die Materialmengen, die dem Prozess zugeführt werden, über den Dampfdruck der Ausgangsstoffe $p_{MO}(T)$ und die Durchflussmenge Q_S des Trägergases regeln. Es sind keine hohen Temperaturen zur Verdampfung der elementaren Materialien (wie z.B. Cu) erforderlich, da die metallorganischen Verbindungen schon bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck besitzen. Erst das Substrat muss eine genügend hohe Temperatur aufweisen, um das epitaktische Aufwachsen zu ermöglichen. Das heißt, dass die Prozesskontrolle hauptsächlich über Druck- und Flussmengenregelung erfolgt. Der Druck im Abscheidebereich (Reaktor) p_R und die Durchflussmenge Q_S des Trägergases bestimmen den Mol-Fluss Q_{MO} der jeweiligen MOs während des Prozesses. Der Mol-Fluss Q_{MO} ist proportional zum Partialdruck p_A der Quellmaterialien im Reaktor und bestimmt die Komposition der wachsenden Schicht. Die Berechnung der Partialdrücke p_A aus den Molflüssen Q_{MO} ist in der Dissertation von T. Kampschulte [Kam98] gezeigt. Es muss beachtet werden, dass der Indium-Precursor als Dotierquelle in die MOVPE Anlage eingebaut ist, aber trotzdem als Standardquelle genutzt wird. Das Verhältnis der Partialdrücke der einzelnen Ausgangsstoffe ist die Größe, mit der die Komposition der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten (sowohl das $[Cu]/([In] + [Ga])$ als auch das $[Ga]/([In] + [Ga])$ -Verhältnis (GGI)) variiert wird. Die Wachstumstemperatur wird so gewählt, dass das Wachstum im diffusionskontrollierten Bereich liegt, das heißt, dass alle MO-Verbindungen im Bereich des Substrats zerlegt sind und keine, oder nur wenig Vor-Ausfälle und Desorption erfolgen. Es wird ein niedriger Reaktordruck ($p_R < 100\text{mbar}$) gewählt, um parasitäre Vor-Reaktionen zu vermeiden. Eine hohe Durchflussgeschwindigkeit ist für eine laminare Strömung erforderlich, die eine homogene Materialverteilung gewährleistet. Der niedrige Reaktordruck und die hohe Durchflussgeschwindigkeit führen zu einer geringen Wachstumseffizienz. Weitere Einzelheiten zur Physik des Prozesses können in [Ric86] gefunden werden.

3.1.1.1 MOVPE Anlage

Die verwendete MOVPE-Anlage ist ein System der Firma Aixtron (AIX 200 SC), die für die Prä-

²Die Firma AIXTRON stellt MOVPE Anlagen her, in denen bis zu 95 2-Inch Wafer gleichzeitig beschichtet werden können.

AIXTRON AG, Kackertstr. 15 - 17, D - 52072 Aachen, Germany, Phone: +49 (241) 8909-0, Fax: +49 (241) 8909-40,

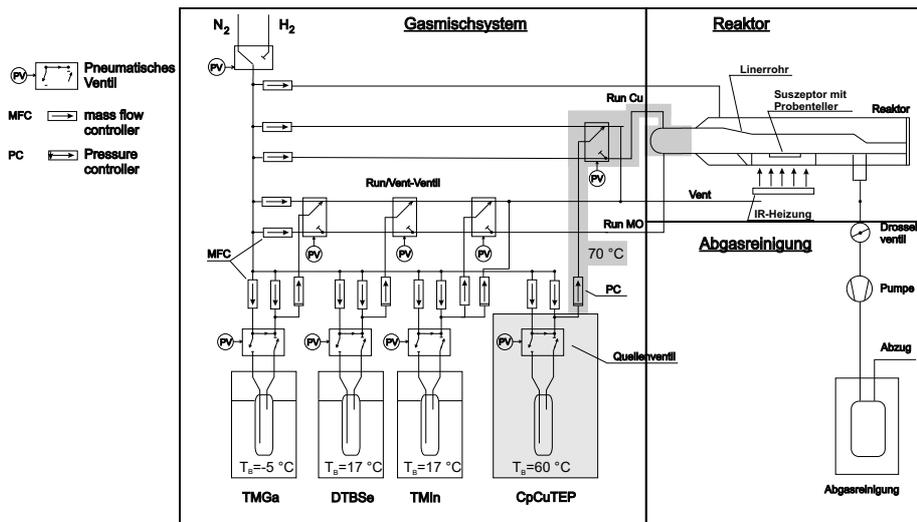


Abbildung 3.1: Skizze der MOVPE Anlage.

paration von (*III-V*)- und (*II-VI*)-Halbleitern entwickelt wurde. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Eine Änderung gegenüber dem Standardsystem ist u.a. der Einbau eines Ofens für die Cu-Quelle. Im weiteren werden die wichtigsten Komponenten kurz erklärt, eine genaue Beschreibung findet sich in der Dissertation von T. Kampschulte [Kam98].

Die Anlage besteht aus drei Hauptkomponenten: dem Gasmischsystem (Abb. 3.1 links), der Reaktorkammer (Abb. 3.1 rechts oben) und der Abgasreinigung (Abb. 3.1 rechts unten). Die Abgasreinigung findet in einem Trockenreinigungssystem (*dry scrubber*) der Firma CS CleanSystems³ statt. Gesteuert wird die Anlage über ein Computerprogramm (CACE 2.4, AIXTRON), indem der Prozessablauf in Form eines Rezept-Skripts eingegeben wird. Die Abbildung 3.1 zeigt die MOVPE-Anlage im Ruhezustand (*base-state*). Die Gasversorgung (pneumatisches Ventil (PV) oben links in Abb. 3.1) ist auf Stickstoff (N_2) geschaltet, um das Eindringen von Raumluft zu verhindern. Während des Prozesses kommt Wasserstoff (H_2) als Trägergas zum Einsatz. Der Wasserstoff wird in einer geheizten Pd-Zelle gereinigt, um eine hohe Reinheit (99,999%) zu erzielen. Die MO-Quellen befinden sich in luftdichten Edelstahlbehältern (*bubbler*), durch die der H_2 -Gasstrom geleitet wird. Die Bubbler werden in Wasserbädern (Kästen unten links in Abb. 3.1)

auf einer konstanten Temperatur gehalten (es sind die jeweiligen typischen Badtemperaturen T_B angegeben). Die Temperaturen können zwischen $T_B = -20^\circ\text{C}$ und $+50^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ geregelt werden, um den Dampfdruck der MO-Quellen $p_{\text{MO}}(T_B)$ einzustellen. Die Eigenschaften der MO-Precursors werden im nächsten Abschnitt beschrieben. Der grau unterlegte Bereich kennzeichnet die Cu-Quelle und ihre Zuleitung zum Reaktor. Der Cu-Precursor wird auf 60°C in einem Ofen erhitzt. Die Cu-Leitungen werden durch Heizbänder auf einer Temperatur 70°C gehalten, um Kondensation an den Leitungswänden zu verhindern. Der H_2 -Durchfluss durch die Bubbler wird mittels Massenflussreglern (*mass flow controller MFC*) und Druckreglern (*pressure controller PC*) mit 1% Genauigkeit geregelt. Die einzelnen Leitungen werden über PVE geschaltet. Um Gleichgewichtsbedingungen im Gasstrom einzustellen, ist das Gasmischsystem in zwei Leitungen eingeteilt, der 'Vent'-Leitung, die direkt zum Abgassystem führt, und der 'Run'-Leitung, die zur Reaktorkammer führt. Somit können alle Quellflüsse zunächst über die 'Vent'-Leitung eingestellt und mit sogenannten '*Dummyquellen*' (leere Anschlüsse ohne MO-Quellen) stabilisiert werden, bevor die Abscheidung beginnt. Bei der Abscheidung werden die Flüsse durch die MO-Bubbler geleitet und der Gasstrom auf die 'Run'-Leitung umgeschaltet.

Die Reaktorkammer (Abb. 3.1 oben links) besteht aus einem Linierrohr aus Quarzglas, einem Suszeptor mit drehbarem Probenteller aus Graphit und einer Infrarotstrahlungsheizung (IR-Heizung). Die

³CS CleanSystems, Fraunhoferstrasse 4, D-85732 Ismaning, Germany, Phone: +49 (0)89 96 24 00-0, Fax: +49 (0)89 96 24 00-122

einzelnen MO-Verbindungen haben unterschiedliche Zersetzungstemperaturen, dadurch entstehen verschiedene Materialangebotsgradienten im Reaktor. Dies betrifft insbesondere Kupfer, da der Cu-Precursor sich bei niedrigen Temperaturen zersetzt (s. Tab. 3.1). Durch Rotation der Probe kann eine weitgehend homogene Abscheidung erreicht werden. Der Suszeptor ist über die IR-Heizung bis zu $T_G = 800(\pm 0.2)^\circ\text{C}$ heizbar. Das Abkühlen des Systems unter Gasfluss geschieht innerhalb von 30 Minuten. Der Reaktordruck ist zwischen $p_r = 5 - 1000\text{mbar}$ regulierbar.

3.1.2 Metallorganische Precursor

In Abbildung 3.1 sind die Abkürzungen der verwendeten MO-Verbindungen angegeben. Im Folgenden werden die wesentlichen Materialeigenschaften der Ausgangsstoffe (Precursor) beschrieben. Bei der Epitaxie von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ werden folgende Precursors eingesetzt:

- Cyclopentadienyl-Kupfer-Triethylphosphin (*CpCuTEP*)
- Ditertiärbutylselenid (*DTBSe*)
- Triethylgallium (*TEGa*)
- Trimethylindium in Lösung (*TMI Solution* ®)

Alle Verbindungen werden von Epichem Ltd., UK⁴ hergestellt. Die verwendeten Precursors gehören bis auf *CpCuTEP* zu den Standardverbindungen der MOVPE von (III-V)- und (II-VI)-Halbleitern. In Tabelle 3.1 sind die Strukturformel, die Funktion des Dampfdrucks $\text{Log}_{10}(p_{MO}(T))$, sowie Schmelzpunkt T_M , Siedepunkt T_B und Zersetzungstemperatur T_D und T_{Dmax} angegeben, wobei T_D den Beginn und T_{Dmax} das Maximum der Zersetzung angibt [Duf97]. Zu beachten ist die Cu-Verbindung, diese hat einen sehr niedrigen Dampfdruck bei $p_{Cu}(60^\circ\text{C}) = 0.013\text{mbar}$ und eine Vorzerlegung beginnt bereits bei 80°C . Eine genaue Analyse des Dampfdrucks des Cu-Precursor liegt nicht vor. Die Verwendung von *CpCuCNtB*, eine ähnliche Verbindung wie *CpCuTEP*, die A. Bauknecht [Bau99] für die Präparation von CuGaSe_2 -Schichten genutzt

⁴Epichem Ltd. Power Road, Bromborough, Wirral, Merseyside, U.K. CH62 3QF, Phone: +44 151 334 2774, Fax: +44 151 334 6422

hat, führt zu einer Grenzschicht mit großen pyramidalen Löchern (s. Abb. 3.3). Untersuchungen mit Cu-Precursor wie z.B. $\text{Cu}(\text{hfa})_2(\text{NHEt}_2)$, die höhere Dampfdrücke ($p_{Cu}(300\text{K}) \approx 0.33\text{mbar}$) haben, wurden von Artaud et al. [AG02] vorgenommen. Diese Verbindungen wurden bei der Präparation nicht eingesetzt, um eine Kontamination der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit Sauerstoff zu vermeiden, da diese Cu-Verbindungen Sauerstoff enthalten.

3.1.3 Substrat

Als Substrat werden hauptsächlich 'epi-ready' GaAs -Wafer in (001) Orientierung von der Firma Wafertechnology Ltd.⁵ benutzt. Diese werden unter Inertgasatmosphäre poliert, geätzt und verpackt, was eine Vorbehandlung unnötig macht. Die Daten für die verwendeten Wafer finden sich in Tab. 3.2.

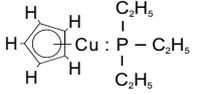
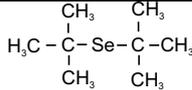
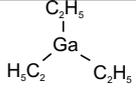
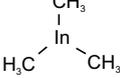
3.1.4 Prozessparameter

Die Auswahl der Prozessparameter bestimmt die Qualität der abgeschiedenen Schichten und ist damit entscheidend für die weiteren Untersuchungen. Die Prozessparameter für das CuInSe_2 -Wachstum sind ausgehend von den Erfahrungen, die bei der Präparation von CuGaSe_2 [Bau99] gewonnen wurden, gesucht worden. Dabei ist hauptsächlich die Wachstumstemperatur ($T_G = 570^\circ\text{C}$ für CuGaSe_2) variiert worden, da CuInSe_2 ($T_M = 1100^\circ\text{C}$) eine niedrigere Schmelztemperatur hat als CuGaSe_2 ($T_M = 1300^\circ\text{C}$). Zudem gibt *TMI*n beim Dissoziieren mehr Energie ab ($\Delta H = -182.4\text{kJ/Mol}$), als *TEGa* ($\Delta H = -112.6\text{kJ/Mol}$). Dieser Unterschied entspricht etwa einer Temperatur von 85K pro Molekül.

Diese Eigenschaften gaben Anlass dazu, eine niedrigere Wachstumstemperatur für CuInSe_2 zu wählen. Wie in Abschnitt 3.2 und in Kapitel 4 gezeigt wird, ist eine Wachstumstemperatur $T_G = 500^\circ\text{C}$ für die Präparation von epitaktischen CuInSe_2 -Schichten optimal. Die Mol-Flüsse Q_{MO} der einzelnen Precursors wurden entsprechend den Vorgaben aus der CuGaSe_2 -Abscheidung gewählt. Dabei muss beachtet werden, dass ein Se-Überschuss in

⁵Wafer Technologies Ltd., 34 Maryland Road, Tongwell, Milton Keynes, Bucks. MK15 8HJ UK, Phone: +44 (0) 1908 210444, Fax: +44 (0) 1908 210443

Tabelle 3.1: Materialeigenschaften der verwendeten Precursor. Es sind die Strukturformeln, die Funktion des Dampfdruckes $\text{Log}_{10}(p_{MO}(T))$, der Schmelzpunkt T_M , der Siedepunkt T_B und die Zersetzungstemperatur (Beginn T_D und Maximum T_{Dmax} der Zersetzung) für die verwendeten Ausgangsstoffe angegeben.

Strukturformel	$\text{Log}_{10}p_{MO}(T)[\text{mbar}]$	$T_M[^\circ\text{C}]$	$T_B[^\circ\text{C}]$	$T_D/T_{Dmax}[^\circ\text{C}]$	Ref.
 CpCuTEP	0.013 T=60°C	k.A.	k.A.	80/120.	[Bau99]
 DTBSe	$9.872 - 2224/T[K]$	k.A.	52.8	>280/k.A.	[Rus03a, Duf97]
 TEGa	$8.08 - 2162/T[K]$	-82.3	143	212/303	[Rus03b, Duf97]
 TMIn	$10.52 - 3014/T[K]$	88.4	133.8	205/324	[Rus03b, Duf97]

der Gasphase herrschen muss, um die Desorption von Selen möglichst gering zu halten [Alb90]. Die Wachstumsrate r_G für Cu(In,Ga)Se₂ beim MOVPE Prozess liegt bei $r_G \approx 100\text{nm}/h$ und ist verglichen mit anderen Materialien, wie z.B. (III-V)-Halbleiter (r_G bis zu $10\mu\text{m}/h$) und anderen Methoden, wie z.B. der PVD ($r_G = 3 - 4\mu\text{m}/h$), gering. Diese niedrigen Wachstumsraten sind u.a. durch den Cu-Precursor bestimmt, der nur geringe Mengen an Kupfer aufgrund des niedrigen Dampfdruckes abgibt. Weiteren Einfluss auf die Wachstumsrate haben die hohe Durchflussgeschwindigkeit von H_2 ($5l/min$) und der niedrige Reaktordruck ($p_R = 30\text{mbar}$). Um hinreichend dicke Schichten für die Kompositionsbestimmung mittels EDX oder RFA zu erhalten, wurde eine Prozessdauer von 4 Stunden gewählt. Eine Zusammenfassung der verwendeten Partialdrücke und Quellentemperaturen ist in Tabelle 3.3 gegeben.

Für die Präparation von Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Tabelle 3.2: Materialparameter der verwendeten GaAs -Wafer. Es sind die Dotierung, Ladungsträgerdichte n bzw. p , die Etch Pit Density (EPD-Etch Pit Density, Anzahl der Versetzungen pro Fläche, Maß für die Güte des Wafers) und die Dicke d der Wafer angegeben.

Dotierung	n bzw. p [cm^{-3}]	EPD [cm^{-2}]	d [μm]
semi-isol.	$\ll 10^{13}$	$< 2 \cdot 10^3$	500
Zn, p-type	$0.5 - 5 \cdot 10^{19}$	$< 3 \cdot 10^3$	500
Te, n-type	$0.5 - 5 \cdot 10^{19}$	$< 3 \cdot 10^3$	500

mit unterschiedlichem Ga-Gehalt wurde das Verhältnis zwischen den beiden Gruppe-III-Precursor Q_{Ga} und Q_{In} so variiert, dass das Partialdruckverhältnis

$$\frac{p_{Cu}}{(p_{Ga} + p_{In})}$$

und der Se-Überschuss

$$p_{Se} \gg (p_{Ga} + p_{In} + p_{Cu})$$

konstant blieben. Der Ga-Anteil der Schicht sollte dann proportional zum Partialdruckverhältnis

$$\frac{[Ga]}{([Ga] + [In])} \propto \frac{p_{Ga}}{(p_{Ga} + p_{In})}$$

sein. Die Wachstumstemperatur wurde je nach Ga-Gehalt der Schicht angepasst. Ga-reiche Schichten ($[Ga]/([Ga] + [In]) > 0.5$) wurden bei 570°C und In-reiche Schichten ($[Ga]/([Ga] + [In]) < 0.5$) bei 500°C abgeschieden.

3.1.4.1 Ablauf eines Prozesses

Der für die Präparation von Cu(In,Ga)Se₂ benutzte Prozessablauf gliedert sich wie folgt:

- Einstellen der H_2 Durchflussmengen ($5l/min$) und Drücke für die MO-Quellen in Ersatzleitungen, alle Flüsse durch 'Vent'-Leitung; die Flüsse werden so gewählt, dass die Partialdrücke dabei folgende Bedingungen erfüllen:

$$- \frac{p_{Se}}{p_{Cu} + p_{Ga} + p_{In}} \approx 20 - \text{Se-Überschuss, da Se einen hohen Gleichgewichtsdampfdruck hat und sonst desorbiert}$$

Tabelle 3.3: Molflüsse Q_{MO} , Partialdrücke p_{MO} der MO-Quellen im Reaktor und die Quelltemperatur T_B für die Präparation von $CuGaSe_2$ and $CuInSe_2$. Für die Präparation von $Cu(In,Ga)Se_2$ wurde zwischen diesen Werten variiert.

MO-Quelle	$CpCuTEP$	$TMGa$	$TMin$	$DTBSe$
$CuGaSe_2$ $T_G = 570^\circ C$				
$Q_{MO}(T_B)[\mu Mol/min]$	2.5	0.7	-	40
$p_{MO}(T_B)[\mu bar]$	0.55	0.138 – 0.590	-	0.476 – 0.791
$T_Q[^\circ C]$	60	-5	-	17
$CuInSe_2$ $T_G = 500^\circ C$				
$Q_{MO}(T_B)[\mu Mol/min]$	2.5	-	0.3 – 3.2	46 – 100
$p_{MO}(T_B)[\mu bar]$	0.55	-	0.046 – 0.723	7 – 18
$T_B[^\circ C]$	60	-	17	17

- $p_{Cu} > p_{Ga} + p_{In}$ - leichter Cu-Überschuss, da es aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperatur zu Vor-Ausfällen kommt

- $\frac{p_{Ga}}{p_{Ga}+p_{In}}$ - Einstellen des Ga-Gehalts, entfällt bei der Präparation von $CuInSe_2$

- Abpumpen der Reaktorkammer auf $p_R = 50mbar$
- Aufheizen des Substrats auf die Wachstumstemperatur $T_G = 500 - 570^\circ C$
- Wenn Wachstumstemperatur erreicht (nach 10-15 Minuten), dann Gasstrom durch MO-Quellen und alle Flüsse durch 'Run'-Leitung
- 4 Stunden Wachstum unter konstanten Bedingungen
- Schließen der MO-Quellen, Umschalten des Gasstroms auf die „Vent“-Leitung
- Umschalten von H_2 auf N_2
- Erhöhung des Reaktordrucks auf $950mbar$
- Abkühlen des Reaktors auf Raumtemperatur (Dauer ca. 30 Minuten)

3.2 Einfluss der Prozessparameter auf die $Cu(In,Ga)Se_2$ -Schichten

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der beschriebenen Prozessparameter Wachstumstemperatur T_G und Partialdruckverhältnisse $p_{Cu}/(p_{In} + p_{Ga})$ bzw.

$p_{Ga}/(p_{In} + p_{Ga})$ auf das Schichtwachstum untersucht. Dabei wird die Auswahl der Parameter, die in Tabelle 3.3 angegeben sind, anhand von REM Aufnahmen und Kompositionsanalysen mit RFA und EDX motiviert. Es wird die Abhängigkeit der Schichtkomposition von den Partialdrücken der Precursor im Reaktor untersucht. Eine genaue Analyse der strukturellen Eigenschaften findet sich im Kapitel 4.

3.2.1 Kompositions- und Qualitätskontrolle der $CuInSe_2$ -Schichten

Die Präparation von $CuInSe_2$ erfolgte mit den in Tabelle 3.3 angegebenen Parametern. Im Vergleich zu $CuGaSe_2$ zeigt sich, dass der Se Überschuss in der Gasphase während des Prozesses für $CuInSe_2$ um einen Faktor 20 größer gewählt und die Wachstumstemperatur auf $T_G = 500^\circ C$ gesenkt werden muss, um qualitativ hochwertige Schichten zu erhalten. Das $[Cu]/[In]$ -Verhältnis in den $CuInSe_2$ -Schichten wird über das Partialdruckverhältnis p_{Cu}/p_{In} eingestellt.

3.2.1.1 Kompositionskontrolle mit der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse

Um die Abhängigkeit der Komposition der Schichten vom Prozessparameter p_{Cu}/p_{In} zu bestimmen, sind die Elementanteile in der Schicht mit RFA bestimmt worden. Die Messungen sind an einer KCN

geätzten⁶ Cu-reich präparierten CuInSe₂-Schicht kalibriert. Der Fehler in der Bestimmung der Komposition mittels RFA liegt bei ca. 0.3mol% relativ (eine genaue Betrachtung des Fehlers wird im Anhang B.1.3 gegeben).

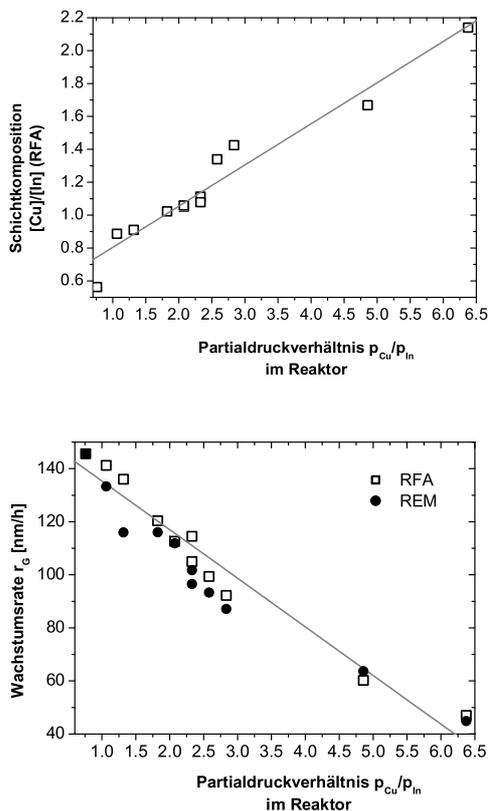


Abbildung 3.2: a) Abhängigkeit der Komposition ($[Cu]/[In]$) und b) der Wachstumsrate der CuInSe₂-Schichten vom Partialdruckverhältnis p_{Cu}/p_{In} im Reaktor. Die durchgezogenen Linien stellen eine lineare Anpassungen an die Messwerte dar.

Die RFA-Messungen ergeben einen linearen Zusammenhang zwischen dem Partialdruckverhältnis p_{Cu}/p_{In} im Reaktor und dem $[Cu]/[In]$ -Verhältnis in der Schicht (Abb. 3.2a). Dabei kann die Komposition mit einer relativen Genauigkeit von 15% reproduziert werden, da nicht nur die Partialdruckverhältnisse die Komposition bestimmen, sondern diese auch von weitere Faktoren beeinflusst wird,

⁶Bei Cu-reicher Präparation bildet sich neben dem stöchiometrischen CuInSe₂ noch eine zweite Phase aus Cu-Selenid. Durch das KCN Ätzen werden die Cu-Selenide entfernt. Die verbleibende CuInSe₂-Schicht ist stöchiometrisch oder leicht Cu-arm ($[Cu]/[In] < 1$), wie man dem Phasendiagramm entnehmen kann [Fea86].

wie Reaktordruck, Flusshomogenität, Substrat und Temperaturverteilung im Reaktor, deren Auswirkungen nicht vollständig bekannt sind. Der lineare Zusammenhang erlaubt eine einfache Variation der Komposition, da nur das Partialdruckverhältnis p_{Cu}/p_{In} geändert zu werden braucht, während alle anderen Parameter konstant bleiben. Bei der RF-Analyse wird ein Modell zur Elementanalyse angenommen, in das u.a. auch die Schichtdicken des Substrats (d_s) und der epitaktischen Schicht (d_l) eingehen [Wil87]. In Abbildung 3.2b sind die aus der RF-Analyse abgeleitete Schichtdicke d_l (Quadrate) und die aus den REM-Querschnittsaufnahmen bestimmte Schichtdicke (Kreise) in Abhängigkeit vom $[Cu]/[In]$ -Verhältnis eingetragen. Man sieht eine gute Übereinstimmung. Zudem zeigt sich, dass sich die Wachstumsrate r_G mit dem $[Cu]/[In]$ -Verhältnis in der Schicht verringert (Abb. 3.2b). Die Wachstumsrate r_G nimmt mit zunehmendem Cu-Überschuss ab (von $r_G > 140\text{nm/h}$ auf $r_G < 50\text{nm/h}$). Das Abnehmen der Wachstumsrate für Cu-reich präparierte Schichten kann durch zwei Mechanismen erklärt werden. Zum einen wird weniger In angeboten, da der Cu-Fluss und der Se-Überschuss nicht verändert werden, zum anderen gibt es den konkurrierenden Wachstumsprozess der Cu-Selenide. Analysiert man die Abhängigkeit der Wachstumsrate vom In-Angebot, so zeigt sich, dass die Wachstumsrate für Cu-arm gewachsene Schichten sättigt. Nimmt man an, dass die Wachstumseffizienz für alle Prozesse gleich ist, muss die Wachstumsrate durch das In-Angebot bestimmt sein.

3.2.1.2 Qualitätskontrolle mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop

Die Qualität der Schichten ist zunächst mit REM-Querschnittsaufnahmen begutachtet worden. Außerdem wird die Schichtdicke d_l aus den REM-Aufnahmen bestimmt und zur Verifikation der RFA-Messungen benutzt.

Die REM-Bilder in Abbildung 3.3 zeigen Querschnittsaufnahmen von drei CuInSe₂-Schichten, die bei $T_G = 450^\circ\text{C}$ (3.3a), $T_G = 500^\circ\text{C}$ (3.3b) und $T_G = 570^\circ\text{C}$ (3.3c) abgeschieden worden sind. Bei $T_G = 570^\circ\text{C}$ entsteht ein Zweischichtsystem und es bilden sich große pyramidale Löcher an den Grenzflächen. Bei einer Wachstumstemperatur von $T_G = 450^\circ\text{C}$ können polykristalline Einschlüsse in

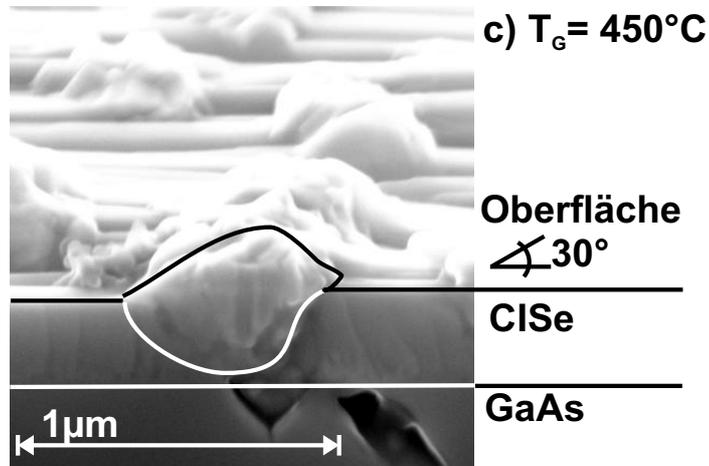
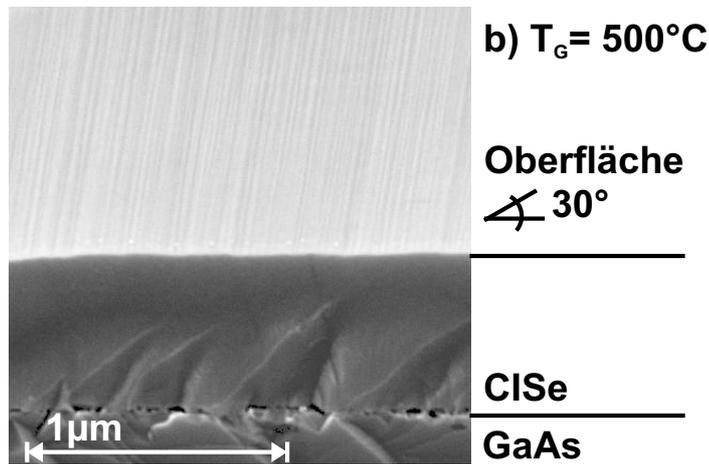
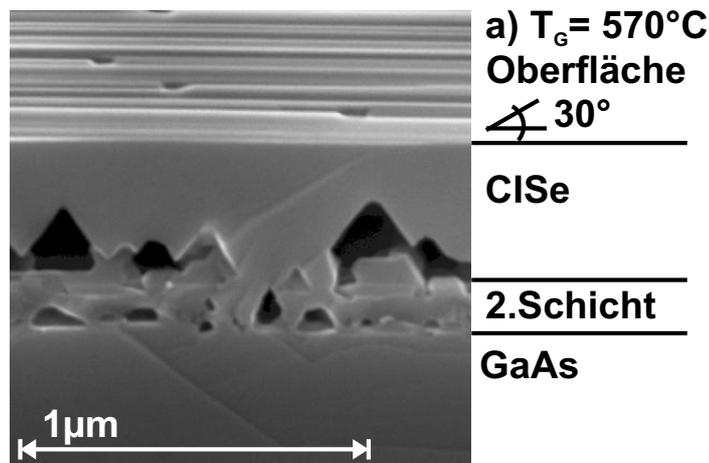
a) $T_G = 450^\circ\text{C}$ b) $T_G = 500^\circ\text{C}$ c) $T_G = 570^\circ\text{C}$ 

Abbildung 3.3: REM-Querschnittsaufnahmen an CuInSe₂-Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden sind: a) $T_G = 450^\circ\text{C}$, b) $T_G = 500^\circ\text{C}$, c) $T_G = 570^\circ\text{C}$. Die Proben sind um 30° gegenüber dem Querschnitt gekippt, so dass man einen Teil der Oberfläche sehen kann. In a) ist ein polykristalliner Einschluss markiert. Die zweite Schicht in c) wird in Kapitel 4 untersucht.

der Schicht beobachtet werden. Diese polykristallinen Einschlüsse sowie die zweite Schicht führen in den Röntgendiffraktogrammen zu zusätzlichen Reflexen, die in Kapitel 4 untersucht werden. Bei $T_G = 500^\circ\text{C}$ wird eine geschlossene Grenzschicht zwischen dem GaAs-Substrat und der CuInSe₂-Schicht erzielt, was auf ein gutes epitaktische Wachstum hindeutet. Eine genauere Analyse der REM Aufnahmen erfolgt ebenfalls in Kapitel 4.

3.2.2 Kompositions- und Qualitätskontrolle der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten

Die Präparation der epitaktischen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten erfolgte auf der Basis der Erfahrungen mit der Präparation von CuGaSe₂ und CuInSe₂. Als variierende Parameter wurden das Partialdruckverhältnis $p_{\text{Ga}}/(p_{\text{Ga}} + p_{\text{In}})$ und die Wachstumstemperatur T_G gewählt. Die restlichen Parameter blieben unverändert. Alle Schichten sind unter Cu und Se Überschuss ($p_{\text{Cu}} > p_{\text{Ga}} + p_{\text{In}}$ und $p_{\text{Se}} \gg p_{\text{Cu}} + p_{\text{In}} + p_{\text{Ga}}$) hergestellt.

3.2.2.1 Kompositionskontrolle mittels Energie-Dispersiver-Röntgen-Spektroskopie

Im Gegensatz zu CuInSe₂ lässt sich die Komposition von Cu(In,Ga)Se₂ auf GaAs nicht mit der RFA bestimmen, da das starke Ga-Signal vom Substrat keine Trennung zwischen Schicht und Substrat erlaubt. Deshalb wurden EDX-Messungen bei niedriger Elektronenenergie ($E = 7\text{keV}$) vorgenommen. Bei dieser Energie ist kein As-Signal und folglich kein Ga-Signal aus dem Substrat messbar (vgl. Kap. 2.3.1.1 (S. 9)). Die Elektronenenergie von $E = 7\text{keV}$ ist notwendig, um die In-L Linien detektieren zu können. Die Genauigkeit dieser Methoden wird im Anhang diskutiert (s. Anh. B.1.1). Die EDX Messungen sind mittels einer polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schicht mit bekannter Komposition (Cu : 23.48at.%, In : 15.68at.%, Ga : 10.54at.%, Se : 50.30at.%) kalibriert worden. Die Komposition der polykristallinen Schicht wurde am NREL⁷ mittels ICPMS⁸ bestimmt. Aus den EDX-Messungen

lässt sich die Schichtdicke nicht bestimmen, diese wird aus die REM-Querschnittsaufnahmen ermittelt. In Abbildung 3.4a ist das Partialdruckverhältnis $p_{\text{Ga}}/(p_{\text{Ga}} + p_{\text{In}})$ gegen das mit EDX bestimmte $[\text{Ga}]/([\text{Ga}] + [\text{In}])$ -Verhältnis (GGI) in der Schicht bei zwei verschiedenen Wachstumstemperaturen ($T_G = 500^\circ\text{C}$ und 570°C) dargestellt. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Partialdruckverhältnis und der Komposition, der temperaturunabhängig ist. Die beiden linearen Anpassungen sind innerhalb der Streuung der Messwerte identisch. Somit lässt sich auch für Cu(In,Ga)Se₂ die gewünschte Komposition einfach durch das Partialdruckverhältnis $p_{\text{Ga}}/(p_{\text{Ga}} + p_{\text{In}})$ einstellen.

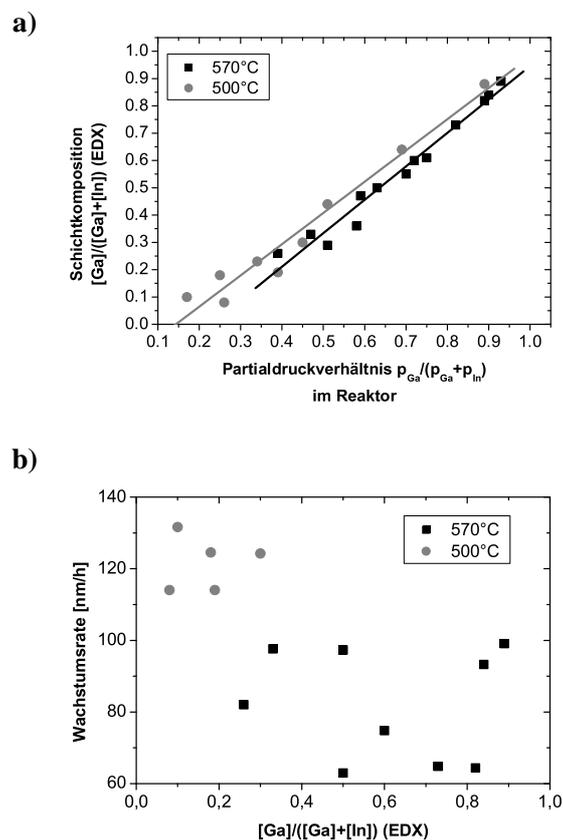


Abbildung 3.4: a) Komposition (GGI) der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten in Abhängigkeit vom Partialdruckverhältnis $p_{\text{Ga}}/(p_{\text{Ga}} + p_{\text{In}})$ für unterschiedlich Wachstumstemperaturen ($T_G = 500/570^\circ\text{C}$). Die durchgezogenen Linien stellen lineare Anpassungen an die Messwerte dar. b) Abhängigkeit der Wachstumsrate vom GGI -Verhältnis und Wachstumstemperatur.

⁷NREL - National Renewable Energy Laboratory, 1617 Cole Boulevard, CO 80401-3393

⁸ICPMS – inductively coupled plasma mass spectroscopy – Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

3.2.2.2 Qualitätskontrolle mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop

Wie vorher schon erwähnt, werden unterschiedliche Wachstumstemperaturen für CuInSe_2 und CuGaSe_2 gewählt, um qualitativ hochwertige epitaktische Schichten zu erhalten. Daher ist zu erwarten, dass die Wachstumstemperatur für Cu(In,Ga)Se_2 je nach Ga-Gehalt GGI angepasst werden muss. Die in Abbildung 3.5 gezeigten Schichten verdeutlichen den Einfluss der Wachstumstemperatur. Für niedrige Ga-Gehalte ($GGI < 0.3$) ergibt sich dasselbe Bild wie für CuInSe_2 . Eine niedrige Wachstumstemperatur ($T_G = 500^\circ\text{C}$, Abb. 3.5a) ergibt eine geschlossene epitaktische Schicht, während hohe Temperaturen ($T_G = 570^\circ\text{C}$, Abb. 3.5b) zu pyramidalen Löchern und zur Ausbildung zweier Schichten führen. Bei hohen Ga-Gehalten ($GGI > 0.3$) erhält man bei $T_G = 500^\circ\text{C}$ polykristalline Einschlüsse in der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht (Abb. 3.5c). Bei $T_G = 570^\circ\text{C}$ ergibt sich eine geschlossene epitaktische Schicht (Abb. 3.5d). Die Wachstumsraten, die aus den REM Aufnahmen bestimmt sind, sind in Abbildung 3.4b in Abhängigkeit vom Ga-Gehalt dargestellt. Die Wachstumsrate beträgt etwa $r_G = 80(\pm 20)\text{nm}$ bei $T_G = 570^\circ\text{C}$ und $r_G = 120(\pm 10)\text{nm}$ bei $T_G = 500^\circ\text{C}$. Die Wachstumsrate Ga-armer Niedertemperatur- Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten ist mit leicht Cu-reich präparierten CuInSe_2 -Schichten vergleichbar. Dies wird durch die EDX Messungen bestätigt. Das $\frac{[\text{Cu}]}{([\text{Ga}] + [\text{In}])}$ -Verhältnis liegt für die meisten Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten zwischen 0.99 und 1.2. Die Hochtemperatur- Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten haben eine geringere Wachstumsrate, die durch das vermehrte Desorbieren von Se und die kleiner werdende Einheitszelle erklärt werden kann. Die großen Schwankungen können auf den unterschiedlichen Cu-Überschuss in der Gasphase zurückgeführt werden.

Zusammenfassung

- Epitaktische CuInSe_2 -Schichten können gut kontrollierbar mittels MOVPE in einem weiten Kompositionsbereich ($[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.5 - 1.5$) hergestellt werden. Dabei ist die Komposition der Schicht $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ linear vom Partialdruck-

verhältnis $p_{\text{Cu}}/p_{\text{In}}$ abhängig:

$$\frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} = \text{const.} \cdot p_{\text{Cu}}/p_{\text{In}}$$

Die Wachstumsrate nimmt linear mit $p_{\text{Cu}}/p_{\text{In}}$ ab:

$$r_G^{\text{CIS}} = -\text{const.} \cdot p_{\text{Cu}}/p_{\text{In}}$$

- Die Wachstumstemperatur bestimmt die Qualität der CuInSe_2 -Schichten. Bei $T_G = 500^\circ\text{C}$ werden homogene geschlossene Schichten abgeschieden, bei $T_G = 450^\circ\text{C}$ kommt es zu polykristallinen Einschlüssen, bei $T_G = 570^\circ\text{C}$ entsteht eine zweite Schicht und es bilden sich pyramidiale Löcher in der Grenzschicht $\text{GaAs} / \text{CuInSe}_2$.
- Epitaktische $\text{Cu(In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2$ -Schichten können im gesamten Mischungsbereich ($x = GGI = 0.0 - 1.0$) hergestellt werden. Dabei hängt das GGI-Verhältnis in der Schicht linear vom Partialdruckverhältnis $p_{\text{Ga}}/(p_{\text{Ga}} + p_{\text{In}})$ im Reaktor ab:

$$\frac{[\text{Ga}]}{([\text{Ga}] + [\text{In}])} = \text{const.} \cdot p_{\text{Ga}}/(p_{\text{Ga}} + p_{\text{In}})$$

- Für niedrige Ga-Gehalte ($GGI < 0.3$) muss eine Wachstumstemperatur von $T_G = 500^\circ\text{C}$ gewählt werden, um qualitativ hochwertige und geschlossene epitaktische Schichten zu erhalten, für hohe Ga-Gehalte ($GGI > 0.3$) eine hohe Wachstumstemperatur $T_G = 570^\circ\text{C}$.

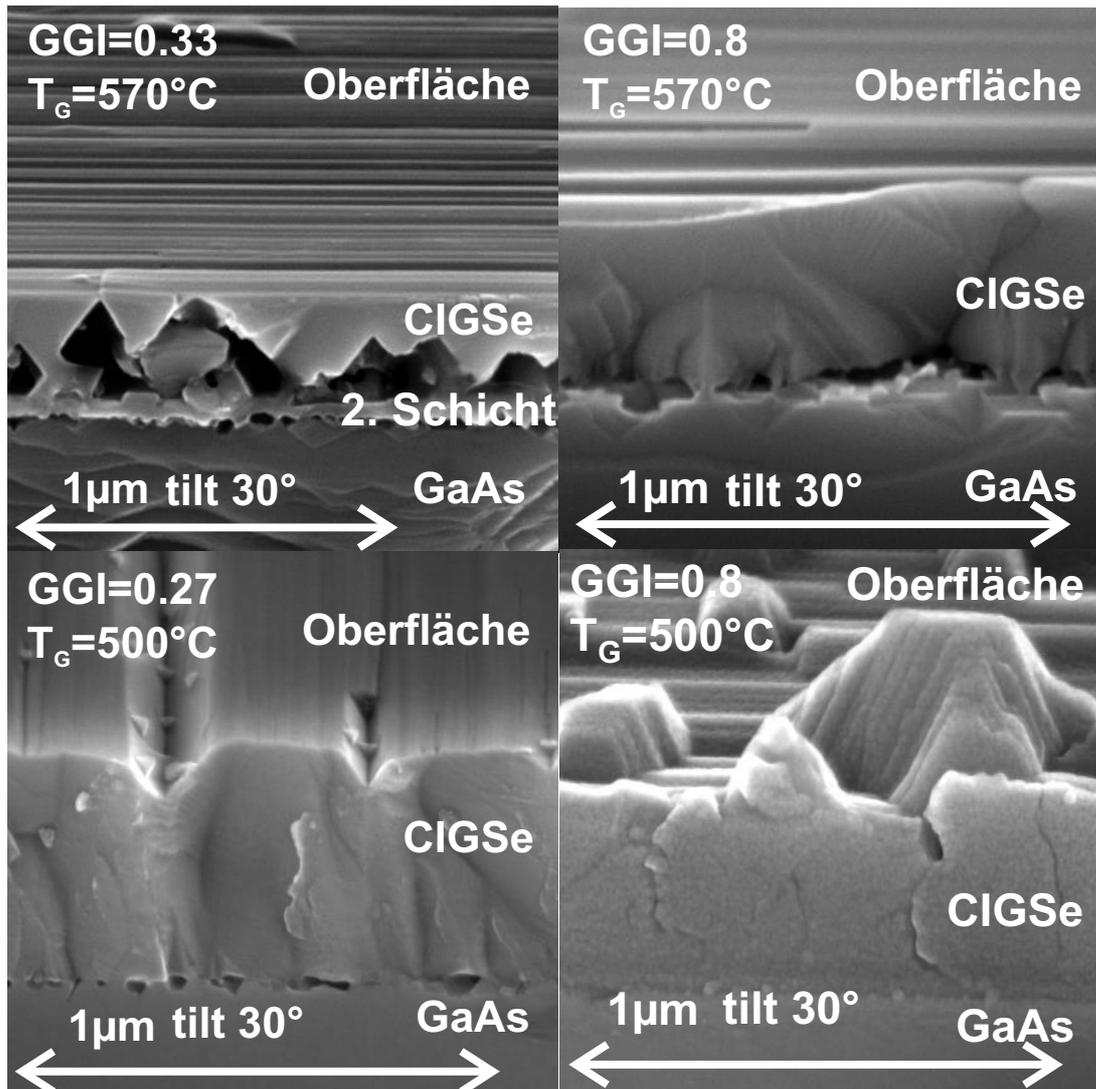


Abbildung 3.5: REM-Querschnittsaufnahmen an Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit unterschiedlichem GGI und bei verschiedenen Wachstumstemperaturen ($T_G = 570/500^\circ\text{C}$). Die Aufnahmen sind unter einem Winkel von 30° zum Querschnitt angefertigt worden, so dass auch ein Teil der Oberfläche zu sehen ist.

