

3 Halogenunterstützte Gasphasenabscheidung von CuGaSe_2

Die Beschichtungstechniken, die gegenwärtig zur Präparation von Dünnschichtsolarzellen eingesetzt werden, basieren auf unterschiedlichen physikalischen und chemischen Methoden, von denen nur wenige ihre Eignung zur industriellen Produktion von Solarzellen bewiesen haben. In Kapitel 3.1 werden die einzelnen Methoden vorgestellt und ihre Vor- und Nachteile diskutiert, um die Untersuchung und Entwicklung der halogenunterstützten Gasphasenabscheidung (HCVD: halogen-supported chemical vapor deposition) zu motivieren, die auf chemischen Transportreaktionen basiert. Da sich die Herstellungstechniken für Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten nicht grundsätzlich unterscheiden, betreffen die angegebenen Referenzen meistens CuGaSe_2 .

Auf der Grundlage thermodynamischer Rechnungen werden in Kapitel 3.2 chemische Gleichgewichtsreaktionen untersucht, um Stoffe und Verfahrensprinzipien zu entwickeln, die die halogenunterstützte Gasphasenabscheidung von CuGaSe_2 ermöglichen. Außerdem wird gezeigt, welche Phasen unter der Gegenwart gasförmiger Metallhalogenide gebildet werden können, wenn Parameter gewählt werden, die zur Herstellung von Dünnschichtsolarzellen in Betracht kommen.

In Kapitel 3.3 wird dargestellt, wie die theoretischen Anforderungen an die Beschichtungsapparatur technisch umgesetzt wurden. Anhand experimenteller Ergebnisse wird untersucht, inwieweit die unter Gleichgewichtsbedingungen entwickelten Prinzipien im dynamischen HCVD-System verwirklicht werden können und welche Abweichungen auftreten. Des Weiteren wird ermittelt, wie die Anlagenparameter die Abscheidebedingungen verändern und mit welcher Genauigkeit sie sich reproduzieren lassen (Kapitel 3.4).

3.1 *Verfahrensübersicht und Motivation halogenunterstützter Chalkopyritpräparation*

Die Abscheidung dünner Schichten kann aus der Gasphase oder aus einer Lösung (Chemische Badabscheidung) erfolgen. Da die Stoffe, die über Gasphasenprozesse abgeschieden werden, meistens nicht in Form gasförmiger Quellensubstanzen verfügbar sind, sind bei diesen Techniken zwei Phasenübergänge notwendig: Ein Fest-Gas- beziehungsweise Flüssig-Gas-Übergang, der zur Verflüchtigung des Quellenmaterials führt, und ein Gas-Fest-Übergang zur Abscheidung der Dünnschicht. Je nachdem, ob der den Phasenübergang auslösende Prozeß chemischer oder physikalischer Natur ist, werden chemische und physikalische Methoden unterschieden. Unter den physikalischen Prinzipien sind die wichtigsten das thermische Verdampfen und das Kathodenzerstäuben (Sputtern). Beides sind Prozesse, die Vakuumbedingungen erfordern und zur Abscheidung von CuGaSe_2 -Dünnschichten eingesetzt werden.

Beim sogenannten Koverdampfen [16,77-81] werden die benötigten Elemente simultan verdampft. Die Abscheidung ist ein Kondensationsvorgang, der bei geeigneter Auftreffrate der verschiedenen Gase und ausreichender Substratheizung von der Verbindungsbildung begleitet wird. Der Vorteil der Methode ist die präzise Einstellbarkeit der Zusammensetzung über die Effusionsraten und die hohe Reinheit der Dünnschichten, da im Idealfall keine Fremdatome in der Kammer sind. CuGaSe_2 -Solarzellen mit

koverdampften Absorberschichten erreichen gegenwärtig die höchsten Wirkungsgrade des Materialsystems [5,82].

Der Nachteil der Verdampfungsverfahren liegt in der Höhe der notwendigen Quelltemperatur, die im Fall des Kupfers deutlich über 1000 °C liegt, und den Vakuumanforderungen. Um die Methode zu vereinfachen, wurden Versuche unternommen, polykristallines CuGaSe₂-Pulver als Quelle zu verwenden und das Material durch schnelles Aufheizen mit einem Laser- [83] oder Elektronenstrahl [84] kongruent zu verdampfen. Die auf diese Weise hergestellten Dünnschichten zeigten in der Röntgenbeugung jedoch Reflexe von Sekundärphasen (Cu₂Se).

Wird die Absorberherstellung in zwei oder drei Prozessschritte zerlegt, wird von sequentieller Präparation gesprochen. Ein bei Chalkopyriten häufig verwendeter Ansatz ist es, auf das kalte Glassubstrat zunächst sogenannte Vorläuferschichten abzuschneiden und das Schichtgefüge in einem anschließenden Heizschritt zur ternären Verbindung umzuwandeln [24,85]. Diese Verfahrensweise hat den Vorteil, daß die Zusammensetzung der ternären Verbindung in einfacher Weise über die Schichtdicken der Vorläuferschichten festgelegt werden kann. Außerdem können Materialabscheidung und Heizschritt getrennt voneinander durchgeführt werden, so daß bei der Dünnschichtabscheidung etablierte Beschichtungsverfahren wie Kathodenzerstäubung (Sputtern) verwendet werden können. Angewandt auf Cu(In,Ga)Se₂ lieferte ein solcher Prozeß Absorberschichten, die zu photovoltaischen Kleinmodulen mit 14.7 % Wirkungsgrad verarbeitet werden konnten [86-88].

Der Nachteil der sequentiellen Methoden ist neben dem hohen apparativen Aufwand die Gefahr des Verdampfens von Komponenten der Dünnschicht während des Heizschritts, insbesondere der Verlust von Selen. Dem beugt das Anbieten von Selen während des Heizschritts vor: Bei dieser Verfahrensweise können selenhaltige [89] oder selenfreie Vorläuferschichten verwendet werden. Den letzten Ansatz wählt die Firma SIEMENS SOLAR INDUSTRIES (SSI), die weltweit der erste kommerzielle Anbieter von Dünnschichtsolarzellen auf Chalkopyritbasis ist [90]. Nach der SSI-Methode werden zunächst metallische Vorläuferschichten auf Glassubstraten abgeschieden und in einem Heizschritt zur ternären Verbindung Cu(In,Ga)(S,Se)₂ umgewandelt, bei dem Chalkogenwasserstoffe als Quellen dienen. Bezüglich dieser Methode konnten sowohl die Reproduzierbarkeit der Moduleigenschaften [88,91-93] als auch die Eignung zur Herstellung von Modulen mit Spitzenwirkungsgraden nachgewiesen werden [3].

Die chemischen Abscheidungsverfahren nutzen chemische Prozesse, die im allgemeinen geringere Temperatur- und Vakuumanforderungen stellen als die physikalischen Verfahren und daher technologische Vorteile bieten. Zu diesen Methoden gehören die elektrolytischen Verfahren, bei denen unter Ausnutzung eines elektrochemischen Potentials metallische Vorläufersubstanzen [94] oder die ternäre Verbindung selbst [95] aus einer Lösung elektrochemisch abgeschieden werden. Auf Vakuumtechnologie kann nicht ganz verzichtet werden, da der Elektrodeposition meistens ein Hochtemperaturschritt unter Selenatmosphäre angeschlossen werden muß, um die Kristallitgröße zu erhöhen. Mit einem solchen Verfahren wurden Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 15.4 % hergestellt [96].

Ist das Abscheidemedium anstelle einer Flüssigkeit ein Gasgemisch, wird von chemischer Gasphasenabscheidung (CVD: Chemical Vapor Deposition) gesprochen. Bei der in der Halbleiterindustrie verbreiteten metallorganischen Gasphasenabscheidung (MOCVD: Metallorganic Chemical Vapor Deposition) werden metallorganische Verbindungen der abzuscheidenden Elemente als Quellen eingesetzt und CuGaSe₂-Schichten epitaktisch auf einkristallinem Trägermaterial abgeschieden [97,98].

Die MOCVD eignet sich jedoch bisher wegen der geringen Wachstumsraten und der teureren Metallorganika nur für photovoltaische Spezialanwendungen.

Die chemische Gasphasenabscheidung unter Einsatz von Halogenen wird im Bereich der Einkristallzucht sowie vereinzelt auch in der Dünnschichtpräparation angewendet. Bei der Herstellung von Einkristallen ist die Methode des Chemischen Gasphasentransports (CVT: Chemical Vapor Transport) verbreitet, bei der die Elemente oder Verbindungen durch chemische Reaktion mit Halogenen verflüchtigt werden. Gearbeitet wird in geschlossenen Systemen, in denen der Transport durch Diffusion und Konvektion erfolgt und die Abscheidung durch Einrichten eines Temperaturgradienten erreicht wird.

Bei der Gasphasenabscheidung der Kristalle unterstützt die Gegenwart des Jods das Kristallwachstum, wodurch CuGaSe_2 -Einkristalle in einer Größe von $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ gezüchtet werden konnten [7,10-12], deren Oberflächen die Orientierung der Kristallflächen widerspiegeln. Die eingesetzten Prozeßtemperaturen von maximal $750 - 900 \text{ °C}$ liegen wegen des chemisch aktivierten Transports (vgl. Kap. 2.4) unter den bei Schmelz- oder Festphasensynthesen eingesetzten Temperaturen von $950 \text{ °C} - 1100 \text{ °C}$ [21].

Unter Halogenen gewachsene Einkristalle wurden mit Photolumineszenz und Elektrolumineszenz untersucht [10,11,99] und lieferten exzitonische Signale, die als Indiz für die defektarme Kristallstruktur anzusehen sind. Ein solarzellenspezifischer Hinweis auf die elektronische und strukturelle Qualität der Kristalle lieferte Saads Untersuchung der Einkristallsolarzellen auf der Basis von CuGaSe_2 ; ihm gelang die Präparation einer $\text{CuGaSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Einkristallsolarzelle mit einem Wirkungsgrad von 9.7 %, dem bisher höchsten erreichten Wert einer CuGaSe_2 -Solarzelle [6]. Die Annahme ist daher begründet, daß die Gegenwart von Jod bei der Präparation von CuGaSe_2 der photovoltaischen Qualität des Materials förderlich ist. Darin liegt eine Motivation für diese Arbeit.

Im Bereich der halogenunterstützten Gasphasenabscheidung von CuGaSe_2 -Dünnschichten sind die Arbeiten von Massé zum kurzreichweitigen Gasphasentransport (CSV T) von Chalkopyriten bekannt geworden [13,100,101]. Bei diesem Verfahren wurde als Materialquelle eine aus polykristallinem CuGaSe_2 -Pulver gepreßte Tablette eingesetzt und das Substrat in einem Abstand von $0.5 - 1 \text{ mm}$ zur Tablettenoberfläche befestigt. Das komplette System wurde in einer Quarzreaktor eingeschlossen, der mit einigen Jodkristallen ($0.2 - 0.6 \text{ mg/cm}^3$) gefüllt und evakuiert war. Zur Dünnschichtabscheidung wurde eine Quelltemperatur von $600 - 650 \text{ °C}$ und einem Temperaturgefälle gegenüber dem Substrat von $25 - 50 \text{ K}$ eingestellt. Massé beobachtete unter diesen Bedingungen den chemischen Gasphasentransport des Quellenmaterials zum Substrat, der aufgrund des kurzen Transportweges eine Wachstumsrate im Bereich von 1 µm/min lieferte.

Die Wachstumsraten des CSV T-Verfahrens liegen ein bis zwei Größenordnungen über den typischen Wachstumsraten der physikalischen Abscheidemethoden. Der CSV T-Prozeß kann nach Massé zudem einstufig geführt werden und nutzt das Quellenmaterial nahezu vollständig aus. Die Kristallitgrößen der polykristallinen Schicht liegen mit $1 - 2 \text{ µm}$ im für Dünnschicht solarzellen geeigneten Bereich. Diese Vorteile qualifizieren das CSV T-Verfahren für den Einsatz im Bereich der Dünnschicht solarzellen.

Dennoch berichtete Massé bislang von keinem Erfolg im Bereich der Solarzellenpräparation. Die in Kapitel 2.4 und 2.5 diskutierte Untersuchung der $\text{CuGaSe}_2\text{-I}_2$ -Reaktion kann diese Diskrepanz erklären. Das CuGaSe_2 -Quellenmaterial wird bei der Reaktion mit Jod nicht kongruent abgetragen, wobei

als Reaktionsprodukt Cu_2Se entsteht. Wird eine CuGaSe_2 -Tablette in der von Massé geschilderten Weise als CSVT-Quelle eingesetzt, verändert sich die Zusammensetzung der Quelle bei wiederholtem Einsatz mit der Zeit: Während beim Ersteinsatz reines CuGaSe_2 als Quelle angeboten wird, besteht die Quelle bei den nachfolgenden Versuchen aus CuGaSe_2 und einem zunehmenden Anteil von Cu_2Se . Es ist zu vermuten, daß der Mehrfacheinsatz oder gar Verbrauch der CuGaSe_2 -Tablette dadurch unmöglich ist. Das CSVT-Verfahren, wie es von Massé angewendet worden ist, verliert durch diesen Effekt den Vorteil des effizienten Materialeinsatzes und eignet sich nicht zur Solarzellenpräparation.

Beim CSVT-Transport von Elementen und vieler binären Materialien treten die bei CuGaSe_2 geschilderten Probleme nicht auf. In diesem Bereich wird die Technik seit 1963 eingesetzt [102,103] und konnte für die Präparation polykristalliner und epitaktischer Dünnschichten diverser III-V- und II-VI-Halbleiter eingesetzt werden [104]. In vielen Arbeiten wird jedoch kein Halogen, sondern Wasserstoff oder Wasserdampf als Transportgas verwendet. Die erreichten Wachstumsraten liegen im Bereich von 0.1 - 5 $\mu\text{m}/\text{min}$. Bezüglich der CSVT-Abscheidung von CuGaSe_2 ist es daher denkbar, die ternäre Dünnschicht mit elementaren oder binären CSVT-Quellen in sequentieller Prozeßführung herzustellen.

Das entwickelte Präparationsverfahren für CuGaSe_2 -Dünnschichten wird in diesem Kapitel abgeleitet von der Methode des chemischen Gasphasentransports, die in der Einkristallzüchtung angewendet wird. Der Transportmechanismus wird auf ein offenes System mit einer kontinuierlichen Gasströmung übertragen. Das Verfahren soll es ermöglichen, den Einfluß von Halogenen auf das Wachstum dünner Schichten zu untersuchen und die Phasenbildung unter der Gegenwart von Halogeniden zu studieren. Es dient zudem der Vorbereitung der CSVT-Präparation von CuGaSe_2 .

3.2 Thermodynamische Entwicklung der Abscheidemethode

Im letzten Kapitel ist dargestellt worden, welche potentiellen Vorteile die chemische Gasphasenabscheidung und der Einsatz von Halogenen bei der Präparation dünner Halbleiterschichten hat. In diesem Kapitel wird zunächst untersucht, welche Anforderungen an chemische Gleichgewichtsreaktionen zu stellen sind, damit sie zum Stofftransport verwendet werden können. Anschließend werden die Rahmenbedingungen diskutiert, die die bezweckte Anwendung des Abscheideverfahrens auf die Präparation von Dünnschichtsolarzellen vorgibt. Vor diesem Hintergrund werden chemische Transportreaktionen thermodynamisch verglichen und ihre Eignung zur Präparation von CuGaSe₂-Dünnschichten bewertet.

3.2.1 Chemische Transportreaktionen

Die Methoden der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) basieren auf reversiblen, chemischen Gleichgewichtsreaktionen zwischen einem Feststoff oder einer Flüssigkeit und einem Gas. Im Gleichgewicht liegen die Ausgangsstoffe (Reaktanden) und die Reaktionsprodukte nebeneinander vor. Da die Lage des Gleichgewichts von der Temperatur abhängt, kann durch Temperaturänderung ein Massentransport erreicht werden. Bei endothermen Reaktionen kann Feststoff unter geeigneten Bedingungen von einem heißen zu einem kälteren Ort transportiert werden, bei exothermen Reaktionen kehrt sich die Transportrichtung um. Der Transport erfolgt über die gasförmigen Reaktionsprodukte, die in geschlossenen Systemen durch Diffusion und in offenen Systemen durch Gasströmung von der einen zur anderen Temperaturzone transportiert werden. Grundlegende Arbeiten und Untersuchungen an unterschiedlichen Materialsystemen gehen auf Harald Schäfer zurück [9].

Ein einfaches Beispiel für eine Transportreaktion ist die Reaktion



wobei A, B und C die eingesetzten Stoffe und a , b und c die stöchiometrischen Koeffizienten symbolisieren. A steht für den Ausgangsstoff und wird als Quellenmaterial bezeichnet, B ist der gasförmige Reaktionspartner und wird als Transportgas bezeichnet, C ist eine chemische Verbindung von Quellenmaterial und Transportgas.

Gleichung 14 ist eine einfache Form einer chemischen Gleichgewichtsreaktion, häufig werden komplexere Reaktionsgleichgewichte für die chemische Gasphasenabscheidung ausgenutzt. Insbesondere wird die Seite der Reaktanden nicht auf eine Gasspezies begrenzt, sondern werden Mischungen von Inertgasen (Trägergase) und reaktiven Gasen (Transportgase) eingesetzt. Bei der Abscheidung binärer III-V- und II-VI-Halbleiter werden häufig zwei Quellen eingesetzt, eine feste Quelle für die metallische Komponente und eine gasförmige für das V- bzw. VI-Element [9,105].

Um eine chemische Reaktion für die Verflüchtigung und den Transport eines Feststoffs einsetzen zu können, sind folgende Forderungen zu stellen:

1. *Kongruente Quellenverflüchtigung*: Die Reaktion muß zur kongruenten Verflüchtigung der Quellen führen. Entstehen durch die Reaktion neue feste Verbindungen, kommt es zur Umwandlung des Quellenmaterials und damit zu sich zeitlich verändernden Abscheidebedingungen.

2. *Hohe Reaktivität des Transportgases:* Das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion darf im relevanten Temperaturbereich nicht auf der Seite der Ausgangsstoffe liegen. Das Transportgas muß gegenüber dem Feststoff reaktionsfähig sein und möglichst vollständig zu Verbindungen mit den Komponenten des Feststoffs umgesetzt werden.
3. *Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts:* Die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts muß möglichst stark von der Temperatur des Systems abhängen, damit der Stofftransport mit den technisch realisierbaren Temperaturgradienten erreicht werden kann und ein effektiver Stofftransport erfolgt [106].

Die Halogene sind die reaktionsfähigsten und elektronegativsten Elemente des Periodensystems und eignen sich daher grundsätzlich als Transportgase. Die Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Reaktionen ist abhängig vom Quellenmaterial und wird im folgenden Abschnitt für einige Varianten untersucht, die für die Abscheidung von CuGaSe_2 relevant sind.

3.2.2 Vergleich möglicher Quellenmaterialien und Transportgase

Bei der Auswahl der HCVD-Präparationsbedingungen können die Parameter nicht frei variiert werden, sondern müssen Rahmenbedingungen genügen, die durch die beabsichtigte Anwendung des Verfahrens, die Präparation von Absorberschichten für Solarzellen, gegeben sind:

1. Die Abscheidetemperatur muß unter 550 °C liegen, da bei diesem Wert der Erweichungspunkt von Natriumkalkglas liegt, das als Substrat eingesetzt werden soll. Die Quellentemperaturen sind theoretisch davon unabhängig, praktisch stellt sich jedoch das Problem, daß die möglichen Temperaturgradienten in Mehrzonenöfen keinen höheren Wert als etwa 25 K/cm erreichen können, und es bei weiter räumlicher Trennung von Quelle und Substrat zur Abscheidung von Material im Zwischenbereich kommen kann. Die Quellentemperatur ist daher durch eine obere Grenze bei etwa 800 °C beschränkt.
2. Die Präparationskammer soll als ein offenes System ausgelegt sein, in dem der Transport der Gase in einer kontinuierlichen Gasströmung erfolgt. Das ermöglicht das schnelle Austauschen der Gase während der Prozeßführung und die Steuerung der Abscheideraten über die Strömungsgeschwindigkeit der Gase. Da die Gasströmung unabhängig von der Menge des Transportgases eingestellt werden soll, muß ein Trägergas eingesetzt werden, das am chemischen Reaktionsgeschehen möglichst nicht teilnimmt.
3. Der Druck sollte im Niederdruckbereich liegen, da die bei Dünnschichtsolarzellen notwendige flächige Abscheidung eine gute Gasdurchmischung erfordert und sich die Diffusion bei sinkendem Druck beschleunigt. Hochvakuumbedingungen sind bei der chemischen Gasphasenabscheidung anders als bei den physikalischen Verfahren nicht notwendig, da die Prozesse nahe am chemischen Gleichgewicht geführt werden.
4. Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der halogenunterstützten Gasphasenabscheidung von CuGaSe_2 -Dünnschichten. Die Gasphase muß daher Verbindungen aus den Elementen von CuGaSe_2 und den Halogenen enthalten, insbesondere Kupfer- und Galliumhalogenide; Selenhalogenide sind keine bekannt, so daß von molekularem Selen oder einfachen Selenverbindungen wie Selenwasserstoff ausgegangen werden kann.

Tabelle 5: Thermodynamisch berechnete Reaktionsprodukte verschiedener Gas-Fest-Reaktionen für $T = 500 - 800 \text{ °C}$ und $p = 0.1 \text{ bar}$.

Feststoff	Gase	Feste Reaktionsprodukte	Gasförmige Reaktionsprodukte
Cu	I ₂ , H ₂	(CuI für $T < 580 \text{ °C}$)	CuI, (CuI) ₃
Ga	I ₂ , H ₂	-	Gal, Gal ₃ , Ga
Se	I ₂ , H ₂	-	Se ₂ , H ₂ Se
CuSe	I ₂ , H ₂	Cu ₂ Se	CuI, (CuI) ₃ , H ₂ Se, Se ₂
Cu ₂ Se	I ₂ , H ₂	-	CuI, (CuI) ₃ , H ₂ Se, Se ₂
GaSe	I ₂ , H ₂	Ga ₂ Se ₃	Gal, Gal ₃ , H ₂ Se, Se ₂
Ga ₂ Se ₃	I ₂ , H ₂	-	Gal, Gal ₃ , H ₂ Se, Se ₂
CuGaSe ₂	I ₂ , H ₂	Cu ₂ Se	CuI, (CuI) ₃ , Gal, Gal ₃ , H ₂ Se, Se ₂

Anhand dieser Forderungen ist zu prüfen, welche Quellenmaterialien und Prozeßgase für den HCVD-Prozeß eingesetzt werden können. Bezüglich der Quellen kommen die Elemente, binäre oder ternäre Verbindungen in Frage. Wird mehr als eine Quelle eingesetzt, müssen mehrere Quellenkammern eingerichtet und die Reaktionsprodukte im Substratbereich gemischt werden. Da die Abscheidung in diesem Fall nicht aus der Verschiebung des Gleichgewichts einer einzigen Reaktion folgt, wie es in Abschnitt 3.2.1 erläutert wurde, ist außerdem zu untersuchen, ob die Mischung der Gase zur Abscheidung von CuGaSe₂ führen kann (Abschnitt 3.2.3).

Die unterschiedlichen Kombinationen von Quellenmaterialien und Prozeßgasen werden mit Hilfe thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen bewertet, deren Grundlagen in Kapitel 2.4 eingeführt worden sind. Dabei werden die möglichen Transportgase Chlor und Jod und die möglichen Trägergase Argon und Wasserstoff verglichen, die in der Gasphasenepitaxie weit verbreitete Prozeßgase sind. Zunächst wird bestimmt, welche Feststoffe im System Cu-Ga-Se durch die Reaktion mit Halogenen kongruent verflüchtigt werden können (Forderung 1, Abschnitt 3.2.1). Tabelle 5 gibt die Reaktionsprodukte der wichtigsten Verbindungen des Systems mit Jod und Wasserstoff für Temperaturen zwischen 500 und 800 °C an. Die festen Reaktionsprodukte sind die gleichen, wenn anstelle des Jods Chlor und anstelle des Wasserstoffs Argon eingesetzt wird.

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß sich CuGaSe₂ wegen der Umwandlung zu Cu₂Se nicht als Quellenmaterial eignet und eine einfache Transportreaktion nach Gleichung 14 für die CuGaSe₂-Abscheidung nicht verwendet werden kann. Die Selenide CuSe und GaSe scheiden als HCVD-Quellen aus, da sie zu den komplexeren Verbindungen Cu₂Se und Ga₂Se₃ umgewandelt werden. Beim Einsatz der Elemente als HCVD-Quellen ist die Verflüchtigung des Selen nicht mehr ein allein chemisch aktivierter Prozeß, da der hohe Dampfdruck die Bildung molekularen Selen auslöst ($p_D = 0.5 \text{ bar}$ bei $T = 625 \text{ °C}$ [69]). Da in dieser Arbeit die Gasphasenabscheidung unter Einsatz von Halogenen untersucht werden soll, sind als Quellenmaterialien des HCVD-Verfahrens daher Cu₂Se und Ga₂Se₃ auszuwählen.

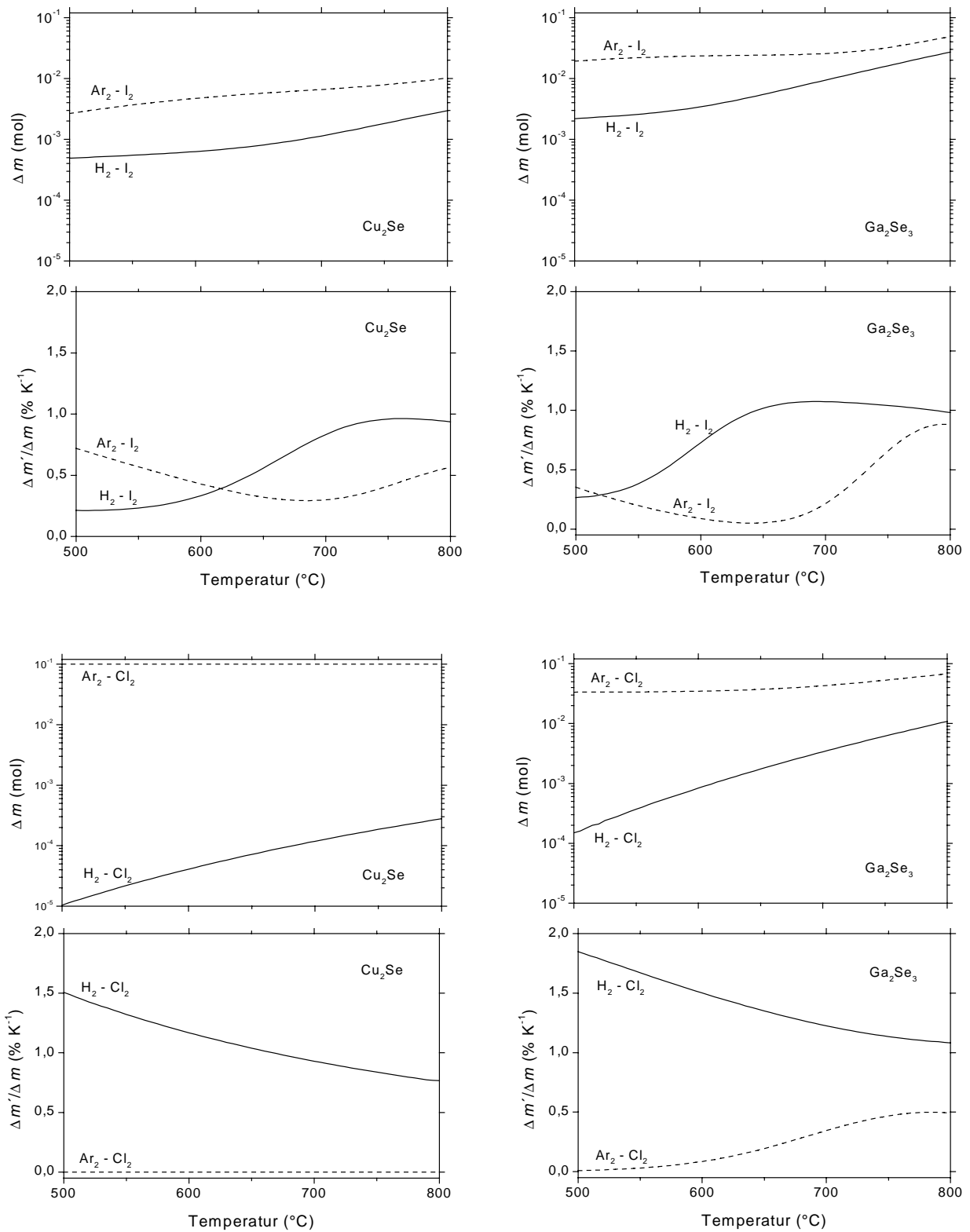


Abbildung 14: Δm -Graphen: Temperaturabhängigkeit der durch die Gleichgewichtsreaktion mit verschiedenen Gasgemischen abgetragenen Menge Cu_2Se bzw. Ga_2Se_3 (Stoffmengen: 0.1 mol I_2 bzw. Cl_2 , 10 mol H_2 bzw. Ar_2 , Cu_2Se bzw. Ga_2Se_3 im Überschuss; $p = 0.1$ bar). $\Delta m'/\Delta m$ -Graphen: Relative Änderung von $\Delta m(T)$.

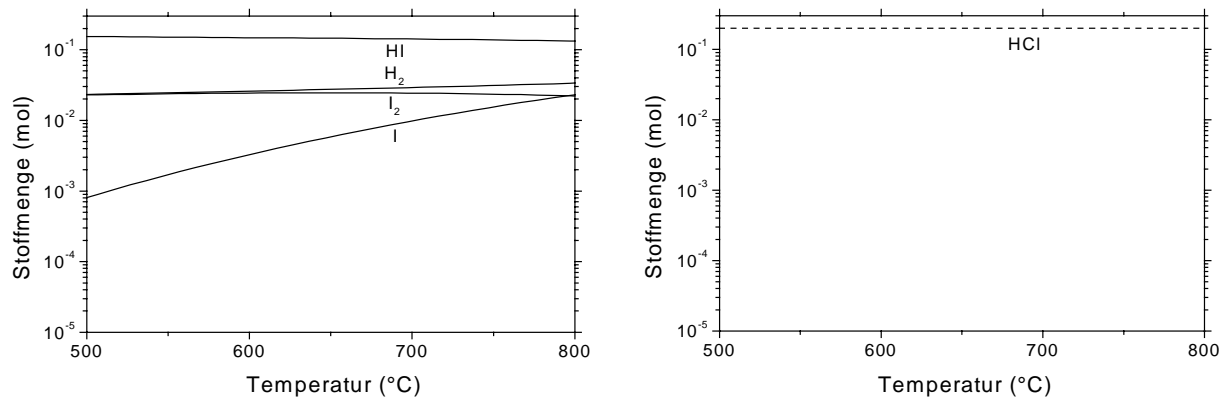


Abbildung 15: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtszusammensetzung der Systeme H_2-I_2 (links) und H_2-Cl_2 (rechts) (Eingangsmengen der Berechnung: 0.1 mol I_2 bzw. Cl_2 , 0.1 mol H_2). Systemdruck: 0.1 bar.

Thermodynamische Aussagen über die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Prozeßgase und die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen (Forderungen 2 und 3, Seite 37) liefert die Berechnung der Cu_2Se - beziehungsweise Ga_2Se_3 -Mengen, die durch die Reaktion mit einer bestimmten Stoffmenge I_2 beziehungsweise Cl_2 verflüchtigt werden, wenn das System den Gleichgewichtszustand erreicht. Abbildung 14 zeigt das Ergebnis der Rechnungen für die acht Kombinationen der Quellenmaterialien Cu_2Se und Ga_2Se_3 , Transportgase I_2 und Cl_2 und Trägergase H_2 und Ar_2 im relevanten Temperaturbereich.

Die oberen Segmente der vier Graphen zeigen die Stoffmenge des verflüchtigten Quellenmaterials Δm in Abhängigkeit von der Temperatur und ermöglichen die Bewertung der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Gaskombinationen. Die verflüchtigten Mengen Cu_2Se und Ga_2Se_3 liegen beim Einsatz der Halogene unter Argonatmosphäre stets deutlich höher als die unter Wasserstoffatmosphäre verflüchtigten Mengen. Ursache ist die Bildung der Halogenwasserstoffe, deren Reaktivität geringer ist als die der molekularen Halogene:



Das Gleichgewicht dieser Reaktionen liegt im untersuchten Temperaturbereich auf der Seite der Halogenwasserstoffe (Abbildung 15), deren Reaktivität im Gegensatz zu den molekularen Halogenen mit steigender Massenzahl sinkt. Unter allen Gaskombinationen werden daher die höchsten Verflüchtigungsmengen mit Chlor als Transport- und Argon als Trägergas erreicht.

Die Reaktionen zwischen den Halogenen und den betrachteten Seleniden ist endotherm, da die verflüchtigten Materialmengen mit der Temperatur zunehmen. Die Temperaturabhängigkeit der chemischen Gleichgewichtslage kann evaluiert werden, indem die $\Delta m(T)$ -Graphen abgeleitet und die resultierenden Zahlen mit $\Delta m(T)$ dividiert werden:

$$\frac{\Delta m'}{\Delta m}(T) = \frac{1}{\Delta m(T)} \frac{\partial}{\partial T} \Delta m(T) \quad \text{Gleichung 17}$$

Diese Werte geben an, um wieviel Prozent Δm wächst, wenn die Systemtemperatur um ein Kelvin steigt (Abbildung 15). Da die Reaktionen reversibel sind, geben die Zahlen zugleich an, um wieviel Prozent die Menge des in der Gasphase löslichen Feststoffs sinkt, wenn die Temperatur um ein Kelvin gesenkt wird. Um die Reaktion als Transportreaktion auszunutzen zu können, sollte der Wert groß sein, um mit kleinen Temperaturgradienten einen effektiven Materialtransport erzielen zu können.

An den $\Delta m'/\Delta m$ -Kurven ist abzulesen, daß die Reaktionsfähigkeit der molekularen Halogene unter Argonatmosphäre so groß ist, daß der Reaktionsumfang im wesentlichen chemisch und nicht thermisch bestimmt ist. Besonders deutlich wird das im Fall des Chlors: Während bei der Verwendung von Argon die $\Delta m'/\Delta m$ -Werte deutlich unter $0.5 \% K^{-1}$ liegen, erreichen sie $1 - 2 \% K^{-1}$ bei der Verwendung von Wasserstoff. Im Fall der I_2 -Reaktionen tritt mit Ausnahme des Temperaturbereichs unter $600^\circ C$ ein vergleichbarer Effekt auf. Daraus folgt, daß der Einsatz der molekularen Halogene als Transportmittel zu äußerst schlechten chemischen Transporteffizienzen führen würde und für das HCVD-Verfahren nicht in Frage kommt. Als Transportmittel der halogenunterstützten Gasphasenabscheidung von $CuGaSe_2$ sind daher Halogenwasserstoffe einzusetzen.

Chlorwasserstoff ist als Transportmittel von Cu_2Se nicht geeignet, da die Reaktionsfähigkeit zu gering ist und im relevanten Temperaturbereich höchstens jedes Tausendste HCl-Molekül mit Cu_2Se reagiert (Abbildung 14). Für den Cu_2Se -Transport muß daher Jod beziehungsweise der in Gegenwart von H_2 gebildete Jodwasserstoff verwendet werden. Bezüglich des Ga_2Se_3 sind thermodynamisch sowohl HI als auch HCl mögliche Transportgase. Die höhere Reaktivität von HI hat den Vorteil, daß das Transportmittel effektiver eingesetzt werden kann und nach der Reaktion die Menge an ungebundenen Transportgas geringer ist als beim HCl. Andererseits ist die Temperaturabhängigkeit der Ga_2Se_3 -HCl-Reaktion größer als die der Ga_2Se_3 - I_2 -Reaktion.

Bei der Auswahl der Transport- und Trägergase ist die Verfügbarkeit der einzusetzenden Gase ein weiteres Kriterium. Chlorwasserstoff ist in hoher Reinheit (99.999 %) und in Druckflaschen abgefüllt erhältlich, Jodwasserstoff hingegen ist in Deutschland nicht verfügbar und muß bei Bedarf vom Anwender synthetisiert werden. Zu diesem Zweck wurde eine Jodquelle entwickelt, in der ein Wasserstoffstrom mit Jodgas gesättigt wird (Abschnitt 3.3.2). Ihr Einsatz erfordert regelmäßige Wartungsarbeiten, und ihre Jodabgabe ist nicht so exakt kontrollierbar wie die Größe eines Gasstroms, der einer Druckflasche entnommen wird. Es wurde daher entschieden, für die Ga_2Se_3 -Quelle Chlorwasserstoff als Transportgas einzusetzen und nur für das stabilere Cu_2Se Jodwasserstoff.

3.2.3 Phasenbildung unter Kupferjodid, Galliumchlorid und Selenwasserstoff

Nach der Auswahl von Cu_2Se und Ga_2Se_3 als Quellenmaterialien, HI und HCl als Transportgase und H_2 als Trägergas kann thermodynamisch untersucht werden, unter welchen Bedingungen die Mischung und Abkühlung der gasförmigen Reaktionsprodukte zur Abscheidung von $CuGaSe_2$ führen. Die entsprechende Rechnung wurde in zwei Schritten durchgeführt: Zunächst wurden die Reaktionsprodukte der beiden Gleichgewichtsreaktionen für bestimmte Temperatur- und Druckbedingungen bestimmt, anschließend wurden die kombinierten Gasphasen als Eingangsgrößen einer zweiten thermodynamischen Rechnung verwendet, mit der die im Gleichgewicht ausgebildeten Festphasen bestimmt werden konnten.

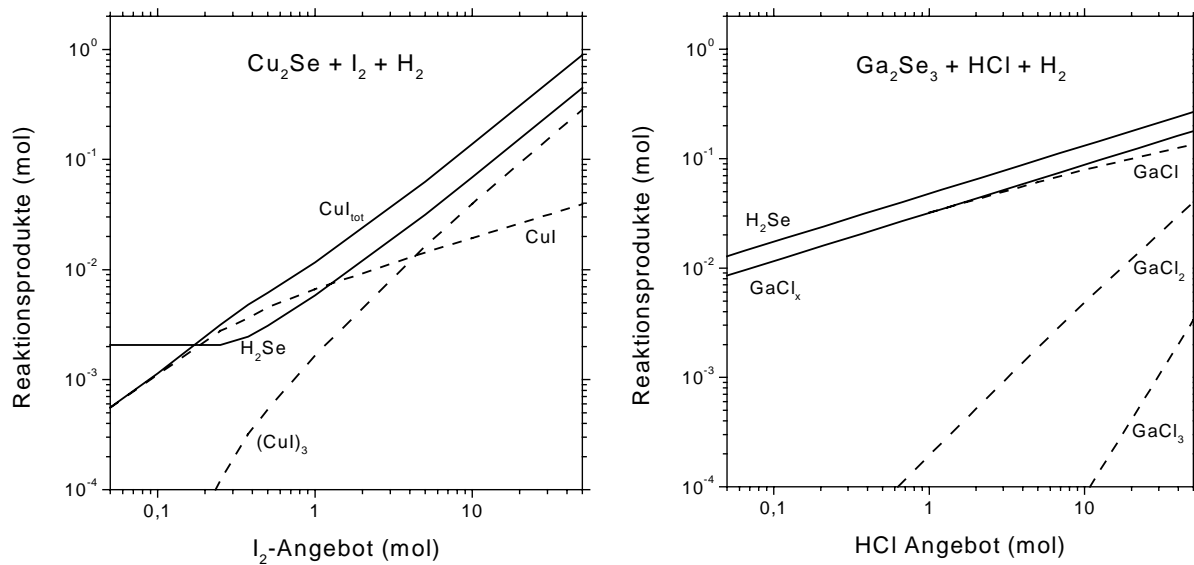


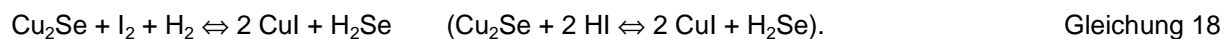
Abbildung 16: Stoffmengen der aus der chemischen Verflüchtigung von Cu_2Se und Ga_2Se_3 resultierenden Gase als Funktion des Halogenangebots bei $T = 600\text{ °C}$ und $p = 0.1\text{ bar}$ (Hintergrunddruck: 500 mol H_2).

Alle Rechnungen wurden unter der Annahme durchgeführt, daß die chemischen Reaktionen unter H_2 -Atmosphäre ablaufen, da Wasserstoff als Trägergas ausgewählt wurde. Die Eingangsmenge Wasserstoff (500 mol) wurde daher um Größenordnungen höher angesetzt als die Eingangsmenge der Transportgase ($0.05 - 50\text{ mol}$). Cu_2Se und Ga_2Se_3 gingen in Überschußmengen in die Rechnung ein, so daß im Gleichgewicht stets noch unreaktiertes Material vorlag. Die Rechnungen wurden für eine Temperatur von 600 °C und einem Gesamtdruck von 0.1 bar durchgeführt. Abbildung 16 gibt in Abhängigkeit von den Transportgasmengen an, zu welchen gasförmigen Verbindungen die Quellenmaterialien umgesetzt werden, wenn sich die chemischen Reaktionen im thermodynamische Gleichgewicht befinden.

Bei der Reaktion von Ga_2Se_3 entsteht überwiegend Galliummonochlorid (GaCl), erst bei hohen HCl -Konzentration ist die Bildung der Bi- und Trichloride zu erwarten. Als Reaktionsprodukt von Cu_2Se und I_2 überwiegt bei geringer I_2 -Konzentration ($\text{H}_2:\text{I}_2 > 100$) ebenfalls das einwertige Halogenid, während bei höherer Konzentration die Trimere $(\text{CuI})_3$ zu erwarten sind. Für beide Reaktionen ist in den Graphen die Summe der Halogenide (CuI_{tot} , GaCl_x) eingezeichnet, wobei jedes $(\text{CuI})_3$ -Molekül bei der Summierung dreifach gewertet wurde.

Durch die Bildung der Halogenide wird das in den Seleniden gebundene Selen frei und liegt wegen des hohen Wasserstoffangebots im Gleichgewicht als H_2Se vor. Wegen der kongruenten Quellenverflüchtigung verhält sich die H_2Se -Menge proportional zur Halogenidmenge; nur bei äußerst geringen I_2 -Mengen kommt es zur Reaktion des Wasserstoffs mit Cu_2Se , wodurch H_2Se und festes Kupfer gebildet werden.

In vereinfachter Form können die Gleichgewichtsreaktionen der Quellen wie folgt beschrieben werden:



Da das bei den betrachteten Temperaturen in die Rechnung eingebrachte I_2 im Gleichgewicht nahezu vollständig in Form von Jodwasserstoff vorliegt (Abbildung 15), ist in Gleichung 18 eigentlich HI als wesentlicher Reaktionspartner von Cu_2Se anzusetzen.

Um die Phasenbildung in einem System zu untersuchen, in dem die Konstituenten des CuGaSe_2 in Form der Gasspezies CuI , GaCl und H_2Se angeboten werden, wurden die thermodynamisch bestimmten Gasphasen der beiden Reaktionen zusammengefügt. Die Mischung der Gasphasen ermöglicht Wechselwirkungen der unterschiedlichen Spezies, wodurch das kombinierte System einen neuen Gleichgewichtszustand einnimmt, der durch eine thermodynamische Rechnung bestimmt werden kann. Vor der Kombination ist zu entscheiden, in welchem Mengenverhältnis die Eingangsgasphasen stehen sollen. Veränderbar sind allein die angebotenen Mengen I_2 und HCl , deren Größen das in der kombinierten Gasphase bestehende $\text{CuI}_{\text{tot}}:\text{GaCl}_x$ -Verhältnis festlegen.

Der Vergleich der Reaktionen in der doppelt logarithmischen Auftragung von Abbildung 16 zeigt, daß die Galliumchloridmenge sublinear und exponentiell mit dem HCl -Angebot ansteigt, während die Kupferjodidmenge und das I_2 -Angebot proportional zusammenhängen. Würde das HCl -Angebot variiert, würde dadurch nicht nur das $\text{CuI}_{\text{tot}}:\text{GaCl}_x$ -Verhältnis verändert, sondern auch der unreaktierte HCl -Anteil. Bei Variation des I_2 -Angebots hingegen bleibt der an der Reaktion unbeteiligte I_2 -Anteil konstant und liegt bei 99.3 %. Da die Variation des $\text{CuI}_{\text{tot}}:\text{GaCl}_x$ -Verhältnis das übrige Reaktionsgeschehen nicht grundsätzlich verändern sollte, verlangt die thermodynamische Rechnung, das $\text{CuI}_{\text{tot}}:\text{GaCl}_x$ -Verhältnis über die CuI_{tot} -Menge und das I_2 -Angebot zu verändern.

Bei der Untersuchung der Phasenbildung wurde daher von einem konstanten GaCl_x -Angebot ausgegangen, und die Gasphase der Reaktion von Ga_2Se_3 mit 500 mol H_2 und 30 mol HCl bei einer Temperatur von 600 °C und einem Druck von 0.1 bar als eine Komponente der kombinierten Gasphase verwendet. Die zweite Komponente lieferte die Reaktion von Cu_2Se mit 500 mol H_2 und 0.5 – 50 mol I_2 . Durch die Variation der Jodmenge änderten sich in der Rechnung die Eingangsmengen der Gase CuI , H_2Se , HI , I_2 und I .

Das thermodynamische Gleichgewicht der zusammengesetzten Gasphase wurde für eine um 50 K reduzierte Temperatur (550 °C) und einen Druck von 0.1 bar bestimmt (Abbildung 17). Da die Reaktionen von CuGaSe_2 , Cu_2Se und Ga_2Se_3 und den Halogenen endotherm sind (Abbildung 14), begünstigt die Temperatursenkung die Bildung fester Phasen. In einem weiten $\text{CuI}_{\text{tot}}:\text{GaCl}_x$ -Bereich ist die im Gleichgewicht auftretende Menge fester Phasen bestimmt durch die eingebrachte Menge CuI , die in Abbildung 17 gestrichelt eingezeichnet ist. Bei einem $\text{GaCl}_x:\text{CuI}_{\text{tot}}$ Quotienten kleiner als 1.2 wird das in Form von CuI ins System eingebrachte Kupfer nahezu vollständig zu festem Cu_2Se umgesetzt, für $\text{GaCl}_x:\text{CuI}_{\text{tot}} \geq 2.2$ zu CuGaSe_2 ; im Bereich $1.2 \leq \text{GaCl}_x:\text{CuI}_{\text{tot}} \leq 2.2$ treten beide feste Phasen auf.

Das in der Gasphase im Überschuß vorliegende GaCl wird erst bei einem $\text{GaCl}_x:\text{CuI}_{\text{tot}}$ -Überschuß von $\text{GaCl}_x:\text{CuI}_{\text{tot}} > 11$ zu festem Ga_2Se_3 umgesetzt. Ursache ist, daß durch die Cu_2Se beziehungsweise CuGaSe_2 -Abscheidung Jod frei wird und Gallium, das sich in Folge der Temperatursenkung abscheiden würde, in der Gasphase hält.

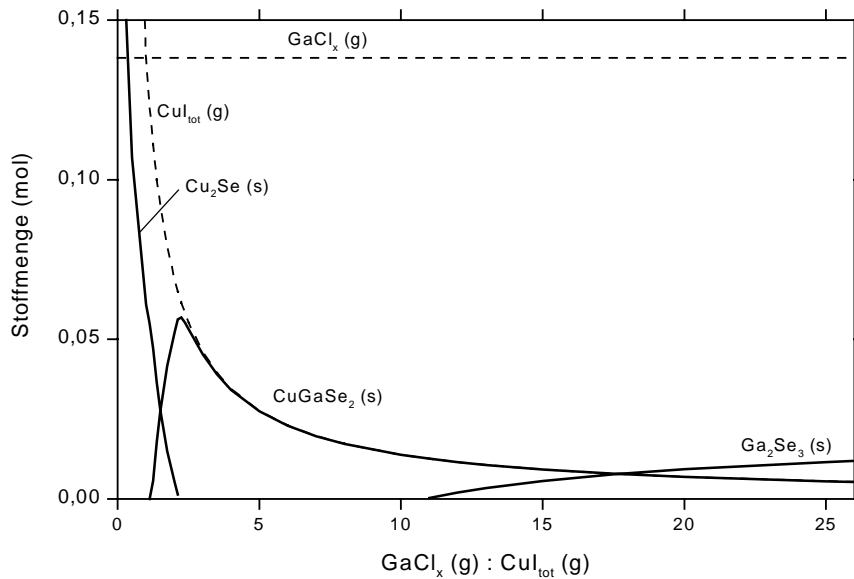


Abbildung 17: Stoffmengen der ausgefällten Festphasen (—) nach Mischung und Abkühlung zweier Gleichgewichtsgasphasen als Funktion des Halogenidverhältnisses; ---- Stoffmengen der eingebrachten Halogenide (Eingangsgrößen der Gleichgewichtsberechnungen: $p = 0.1$ bar; System 1: 1 mol Cu_2Se , 0.2 - 30 mol I_2 , 500 mol H_2 , $T = 600$ °C; System 2: 1 mol Ga_2Se_3 , 30 mol HCl , 500 mol H_2 , $T = 600$ °C; kombiniertes System: Gase aus 1 und 2, $T = 550$ °C).

Für die chemische Gasphasenabscheidung von CuGaSe_2 ist der Intervall $2.2 \leq \text{GaCl}_x : \text{CuI}_{\text{tot}} \leq 11$ der Präparationsbereich, in dem die einphasige CuGaSe_2 Abscheidung thermodynamisch möglich ist. Die Grenzen des CuGaSe_2 -Phasenbereichs hängen von der bei der Rechnung angesetzten Temperatur ab und verschieben sich bei weiterer Temperatursenkung in Richtung niedrigerer $\text{GaCl}_x : \text{CuI}_{\text{tot}}$ -Verhältnisse. An den Grenzen ist abzulesen, daß nur im Fall eines im Vergleich zur Stöchiometrie von CuGaSe_2 deutlichen Ga-Überangebots die Bildung von CuGaSe_2 möglich ist. Übersteigt das Überangebot die untere Grenze, gibt es einen weiten Bereich, in dem nur CuGaSe_2 gebildet werden kann. Hierin ist ein grundsätzlicher Unterschied zu den physikalischen Verdampfungsverfahren zu sehen. Bei simultaner Verdampfung der Elemente würden prinzipiell alle angebotenen Moleküle abgeschieden, und die Zusammensetzung des Films hinge von der Größe der Molekularstrahlen ab. Bei der beschriebenen HCVD-Abscheidung unter Halogeniden ist thermodynamisch in einem weiten Kompositionsbereich nur die Abscheidung von CuGaSe_2 möglich.

Dieses Ergebnis erklärt thermodynamisch, warum in der chlorunterstützten Gasphasenepitaxie von CuGaSe_2 beobachtet wurde, daß sich die Verbindung auch bei erheblicher Abweichung des Gasangebots von der ternären Stöchiometrie als einzige Festphase abschied und die Struktur des Materials nur schwach vom Cu:Ga-Angebot abhing [14,15].

3.3 Aufbau und Funktion der Präparationsanlage

Im letzten Kapitel wurden die grundlegenden Prinzipien der halogenunterstützten Gasphasenabscheidung von CuGaSe_2 (HCVD) und die wesentlichen Rahmenbedingungen der technischen Umsetzung thermodynamisch hergeleitet. In diesem Kapitel wird die technische Realisierung der HCVD-Methodik erläutert. Die für diese Arbeit verwendete Anlage war eine Standard-CVD-Anlage der Firma Aixtron (Aachen), die durch eigene Entwicklungen den speziellen Anforderungen der halogenunterstützten Gasphasenabscheidung angepaßt wurde. Insbesondere mußte das System der Jodzuführung entwickelt werden, das in Abschnitt 3.3.2 beschrieben wird.

3.3.1 HCVD-Reaktor

In Abbildung 18 ist die Schematik der HCVD-Anlage und der chemische Reaktionsablauf während der Dünnschichtabscheidung dargestellt. Der HCVD-Prozeß wird in einem offenen System geführt: Vier H_2 -Flüsse ($Q_1 - Q_4$) und ein HCl -Fluß (Q_{HCl}) durchströmen die Anlage kontinuierlich während der Dünnschichtabscheidung und werden durch Massenflußregler konstant gehalten. Der Einsatz einer Drehschieberpumpe ermöglicht, das System im Niederdruckbereich zu betreiben (≥ 0.01 bar), wobei die Pumpleistung mit Hilfe eines Druckreglers (DR 1) so eingestellt werden kann, daß der Reaktordruck p unabhängig von der Größe der Gasflüsse einen definierten Wert behält. Ein zweiter Druckregler (DR 2) setzt den Druckanstieg zwischen Reaktor und Jodquelle fest ($p_{\text{JQ}} > p$) und ermöglicht die Einstellung des Jodquellendrucks p_{JQ} . Nach dem Durchströmen der Pumpe werden die Gase in das Abgassystem geleitet und von toxischen Anteilen wie Selenwasserstoff befreit.

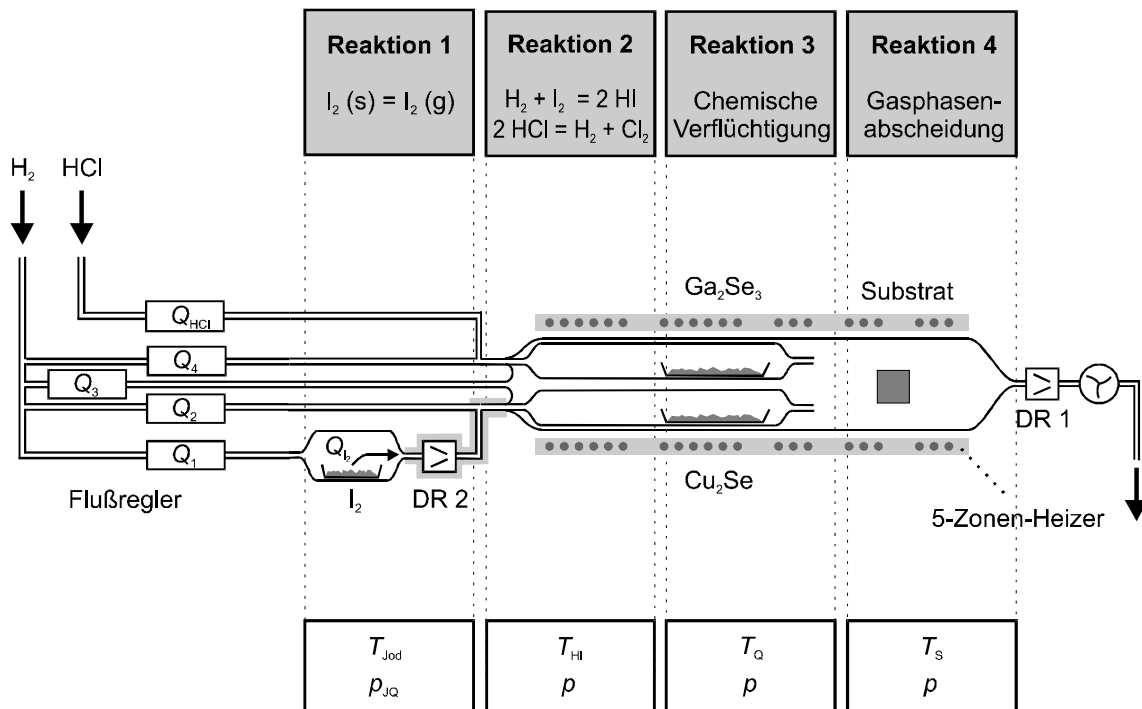


Abbildung 18: Schematischer Aufbau der HCVD-Anlage mit vereinfachtem Reaktionsablauf (oben) und den verschiedenen Temperatur- und Druckzonen (unten).

Alle heißen Teile des Reaktors sind aus Quarzglas Komponenten aufgebaut, die Gasleitungen und Flansche aus Edelstahl. Die Heizung des Reaktors erfolgt durch einen elektrischen Widerstandsofen (Halbschalenofen), der den zylindrischen Reaktor umschließt und zum Abkühlen geöffnet werden kann. Der Ofen hat fünf unabhängig regelbare Temperaturzonen; im Bereich der zweiten Zone sind die Quellen untergebracht, im Bereich zwischen der vierten und der fünften das Substrat. Zwischen Quellen und Substrat liegt eine Strecke von 40 cm und kann ein Temperaturgradient von maximal 250 K eingestellt werden. Bei typischen Experimenten werden die drei Ofenzonen 1 und 2 auf die gewünschte Quellentemperatur gesetzt und die übrigen Ofenzonen auf um 25 K, 50 K beziehungsweise 150 K reduzierte Temperaturwerte. Das Temperaturprofil im Reaktor besteht in diesem Fall aus einem steilen Anstieg zwischen Reaktoreingang und Quellen (30 – 40 K/cm), einem Plateau im Bereich der Quellen und einem allmählichen Temperaturabfall in Richtung des Substrats (10 K/cm).

Der Reaktor besteht aus den Quellenkammern für Cu_2Se und Ga_2Se_3 und den Substratbereich, in den die Quellenkammern münden. Die pulverförmigen Quellenmaterialien sind in Quarzboote eingefüllt, die in die Quellenrohre ($\varnothing = 40$ mm) eingeschoben werden. Jede Quellenkammer durchläuft ein halogenhaltiger Gasstrom und ein reiner H_2 -Strom, der die halogenunabhängige Regelung der Flußgeschwindigkeiten erlaubt. Der Fluß Q_1 strömt durch die Jodquelle und trägt die dort generierten Jodmoleküle in den Reaktor. Der HCl-Strom Q_{HCl} wird einer Druckflasche entnommen und mit einem HCl kalibrierten Flußregler auf den gewünschten Wert festgelegt. Der H_2 -Strom Q_3 führt direkt in den Substratbereich, verdünnt die aus den Quellenkammern strömenden Gase und erhöht die Flußgeschwindigkeit im Substratbereich. Das Hauptrohr des Reaktors besitzt einen Durchmesser von 14 cm und eine Gesamtlänge von 1.4 m.

Die verwendeten Stoffe wurden in möglichst hoher Reinheit eingesetzt. Die Quellenmaterialien wurden nach der in Kapitel 2.2 beschriebenen Methoden aus den Elementen mit der Reinheit 99.999 % synthetisiert und in Keramikmörsern pulverisiert. Jod wurde in gleicher Reinheit in Form Millimeter großer Kristalle eingesetzt. Der vom Hersteller bezogene Wasserstoff der Reinheit 99.999 % wurde in einer Palladiumzelle nachgereinigt, die die Wasserstoffreinheit um mindestens zwei Dezimalen erhöhte. Bei Stillstand der HCVD-Anlage wurden die Leitungen mit Stickstoff der Reinheitsstufe 99.9999 % gespült.

Die Gasphasenabscheidung kann auf vier chemische Gleichgewichtsreaktionen zurückgeführt werden, die in dieser Arbeit diskutiert werden: Die Jodverdampfung in der Jodquelle (Abschnitt 3.3.2, Seite 47), die Bildung von Jodwasserstoff im heißen Eingangsbereich des Reaktors (Abschnitt 3.3.3, Seite 48), die Verflüchtigung der Quellenmaterialien durch die Halogenreaktionen (Kapitel 3.4, Seite 51) und die Materialabscheidung im Substratbereich (Kapitel 4.2, Seite 66). Bei der Interpretation der experimentellen Phänomene ist zu untersuchen, ob der dynamische HCVD-Prozeß nahe am thermodynamischen Gleichgewicht geführt wird oder ob einzelne Reaktionen ihren Gleichgewichtszustand nicht erreichen können und dadurch Nicht-Gleichgewichtseffekte ausgelöst werden.

Die schematische Zeichnung der HCVD-Anlage in Abbildung 18 gibt den Zustand des Prozesses während der Dünnschichtabscheidung wieder, bei der die Prozeßtemperaturen erreicht sind und halogenhaltige Gasflüsse durch die Quellenrohre strömen. Während der Aufheiz- und Abkühlphasen wurde die Gasatmosphäre im Reaktor halogenfrei gehalten, um die Bildung fester Halogenverbindungen wie CuI und Ga_3 zu vermeiden. Um in diesen Prozeßschritten mit reinem Wasserstoff arbeiten zu können, verfügt die HCVD-Anlage über Ventilsysteme, die in der Zeichnung nicht eingetragen sind und das Zu-

und Abschalten der Halogene ermöglichen. Die Aufheizung des Reaktors dauert etwa 30 min, das Abkühlen bei geöffnetem Heizer ungefähr 60 min.

Die verwendeten Quellentemperaturen betragen typischerweise 600 - 700 °C, so daß im Substratbereich Temperaturen von 450 – 550 °C herrschten. Der Reaktordruck lag mit 0.05 – 0.2 bar im Niederdruckbereich, um die Gasdurchmischung zu verbessern und im Fall von Reaktorlecks das Austreten toxischer Gase zu vermeiden. Thermodynamisch gibt es keine Notwendigkeit, im Niederdruckbereich zu arbeiten und experimentell wurde bereits gezeigt, daß mit einem ähnlichem HCVD-Prozeß CuGaSe₂-Dünnschichten bei Atmosphärendruck hergestellt werden können [48,49]. Die Gasflüsse wurden so eingestellt, daß die Flußgeschwindigkeiten im Reaktor im Bereich von 2 - 6 cm/min lagen. Die genauen Werte der Anlageneinstellungen sind zu allen Experimenten, die in dieser Arbeit dargestellt werden, in den Abbildungsunterschriften angegeben.

3.3.2 Jodquelle (I₂-Sättiger)

Die Jodquelle hat die Aufgabe, I₂-Moleküle zu generieren und diese in Form eines einstellbaren Gasflusses Q_{I_2} dem Reaktor zuzuführen. Realisiert wird diese Anforderung durch einen Jodverdampfer, der von einem Trägergasstrom Q_1 durchströmt wird. Wegen des hohen Dampfdrucks von Jod erreicht der I₂-Partialdruck in der Jodquelle bereits bei Temperaturen im Bereich von $T_{Jod} = 40 - 70$ °C Werte von $p_{I_2} = 1 - 10$ mbar, sofern die Jodverdampfung den Sättigungswert annimmt und die folgende chemische Reaktion im Gleichgewicht steht:



Die Dampfdruckwerte p^D können für verschiedene Temperaturen thermodynamischen Tabellenwerken entnommen werden [69]. Das Gasvolumen der Jodquelle wird wegen des durchströmenden H₂-Flusses Q_1 kontinuierlich ausgetauscht, wodurch der I₂-Fluß Q_{I_2} die Jodquelle verläßt. Für einen entsprechenden Aufbau der Jodquelle mit vergleichbarer Geometrie wurde gezeigt, daß der Gleichgewichtsdampfdruck auch bei kontinuierlichem Gasdurchfluß nahezu erreicht werden kann [48].

Das Verhältnis der ausströmenden Gasflüsse Q_{I_2} und Q_1 entspricht den Partialdruckverhältnissen in der Jodquelle, und der I₂-Fluß Q_{I_2} kann daher wie folgt aus dem Gesamtdruck der Jodquelle p_{JQ} abgeleitet werden, der über den Druckregler DR 2 eingestellt wird:

$$\frac{Q_{I_2}}{Q_{I_2} + Q_1} = \frac{p_{I_2}}{p_{I_2} + p_{H_2}} \quad \Leftrightarrow \quad Q_{I_2} = \frac{Q_1}{\frac{p_{JQ}}{p_{I_2}} - 1} \quad \text{mit} \quad p_{JQ} = p_{I_2} + p_{H_2} \quad \text{Gleichung 21}$$

Demnach kann die Jodabgabe der Quelle nicht nur über die Jodquellentemperatur und den dadurch wachsenden Partialdruck p_{I_2} erhöht werden, sondern auch durch Senken des Jodquellendrucks. Die HCVD-Experimente wurden typischerweise mit einem Jodquellendruck von 0.6 bar durchgeführt.

Technisch besteht die Jodquelle aus einem Glaszylinder mit Klemmflanschübergangsstücken, an die die Edelstahlleitungen des Gassystems angeschlossen werden. Der Glasaufbau erlaubt die optische Kontrolle des Füllstands und verhindert den direkten Kontakt von Jodkristallen und Metall. Die Jodkammer und die Zuleitungen wurden in einem Ofen untergebracht, der je nach Experiment auf Tem-

peraturen zwischen 35 °C und 95 °C gesetzt wurde. Der übrige Aufbau einschließlich der Reaktorzu-
leitungen bestand aus Edelstahl. Wechselwirkungen des Jods mit dem Metall wurden keine festge-
stellt. In Materialuntersuchungen an Edelstahlproben, die unter reiner I₂-Atmosphäre eine Woche auf
einer Temperatur von 100 °C gehalten wurden, konnten keine korrosiven Prozesse festgestellt wer-
den. Wurde jedoch zusätzlich Wasserdampf in das System eingebracht, griff das Gasgemisch den
Edelstahl an, und es wurde der chemische Transport von Eisen beobachtet. Die Dichtigkeit der
Jodquelle wurde daher in regelmäßigen Abständen überprüft.

In der HCVD-Anlage befinden sich zwischen Jodquelle und Reaktor ungefähr 7.5 m Edelstahlleitun-
gen (Ø 6 mm), drei pneumatische Ventile, der Druckregler DR 2 und etliche VCR-Übergangsstücke.
An keiner Stelle dieser Komponenten darf die Temperatur niedriger sein als in der Jodquelle, da an-
dernfalls Jod kondensieren könnte, das aus der heißen Jodquelle ausströmt. Daher war es notwendig,
alle Komponenten mit Widerstandsleitungen zu umwickeln, mit Temperaturlühlern auszustatten und
thermisch zu isolieren, so daß der gesamte Weg von der Jodquelle bis zum Reaktor beheizt werden
konnte. Zwölf Regelkreise mußten zu diesem Zweck eingerichtet werden. Die Edelstahlflansche, die
den Übergang zum Quarzrohr des Reaktors bilden, wurden von heißem Wasser ($T = 70 \text{ °C}$) durch-
strömt, um die Jodkristallisation am Reaktoreingang zu verhindern und gleichzeitig die vom Reaktoro-
fen auf die Flansche abgegebene Wärme abzuführen.

3.3.3 Bildung von Jodwasserstoff

Molekulares Jod (I₂) ist gegenüber Cu₂Se, Ga₂Se₃ und CuGaSe₂ reaktiver als Jodwasserstoff (vgl.
Abschnitt 3.2.2). Die Jodquelle gibt molekulares Jod ab, das im Gemisch mit Wasserstoff in den
HCVD-Reaktor geführt wird. Bei Raumtemperatur und den typischen HCVD-Temperaturen von
500 - 700 °C reagieren die Gase zu Jodwasserstoff, da das Gleichgewicht der H₂-I₂-Reaktion in die-
sem Temperaturbereich auf der Seite des Jodwasserstoffs liegt (Abbildung 15). Bei Raumtemperatur
ist die Reaktion so langsam, daß sie ihr Gleichgewicht nicht erreichen kann, bevor das Gasgemisch
den Reaktor erreicht.

Die Temperatur, bei der das H₂-I₂-Gemisch bei Erreichen des Quellenmaterials gerade den Gleichge-
wichtszustand eingenommen hat, wurde experimentell ermittelt. Dazu wurde ein Quellenboot mit poly-
kristallinem CuGaSe₂-Pulver aus einer Schmelzsynthese [21] befüllt und in die für Cu₂Se vorgesehene
Position der HCVD-Anlage eingesetzt (Abbildung 18). In aufeinanderfolgenden Experimenten mit un-
terschiedlicher Quelltemperatur wurde der Massenabtrag bestimmt, nachdem die CuGaSe₂-Quelle
eine Stunde lang dem Jod-Wasserstoff-Gemisch der Flüsse Q_1 , Q_2 und Q_3 ausgesetzt worden war.

Wie thermodynamisch erwartet (Tabelle 5, Seite 38), zeigten Röntgenbeugungsmessungen am Quel-
lenmaterial, daß CuGaSe₂ durch die chemische Reaktion mit Jod zu Cu₂Se umgewandelt wird. Da die
Einfüllmenge CuGaSe₂ aber wesentlich größer war als die abgetragenen Materialmengen, konnten
bezüglich des jod-aktivierten Massenabtrags dennoch aussagekräftige Daten gemessen und reprodu-
ziert werden. Die Ergebnisse wurden thermodynamisch ermittelten Gleichgewichtswerten für die Ab-
tragsmengen gegenübergestellt (Abbildung 19). In die Rechnungen gingen dabei die gleichen
Stoffmengen ein, wie sie bei den Abtragsexperimenten im Laufe der einstündigen Experimente einge-
setzt wurden.

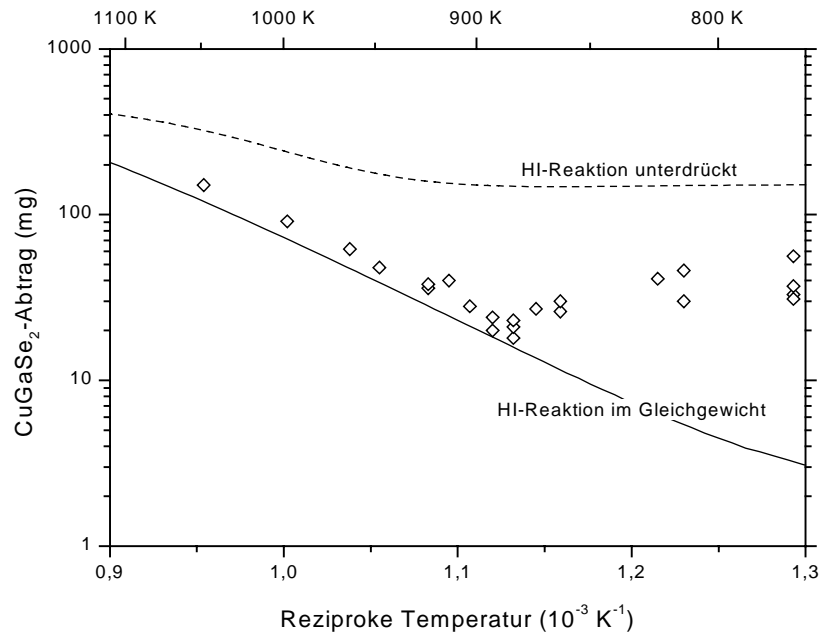


Abbildung 19: Temperaturabhängigkeit des Jod aktivierten Massenabtrags von polykristallinem CuGaSe_2 -Pulver im Vergleich zu den thermodynamischen Gleichgewichtswerten bei Berücksichtigung (—) und Unterdrückung (---) der HI-Bildung (Versuchsparameter: $Q_1 = 400 \text{ ml/min}$, $Q_2 = 50 \text{ ml/min}$, $T_{\text{Jod}} = 40 \text{ °C}$, $t = 1 \text{ h}$, $p = 0.2 \text{ bar}$, $p_{\text{J}_2} = 1 \text{ bar}$).

Im Rahmen der Genauigkeit der thermodynamischen Rechnung, die stark von der mit einem Fehler von $\pm 10 \%$ behafteten Standardbildungsenthalpie von CuGaSe_2 abhängt (Gleichung 7, Seite 21), wurde für Temperaturen oberhalb von 600 °C eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment festgestellt. Mit sinkenden Temperaturen lagen die experimentellen Abtragswerte zunehmend über den thermodynamischen Gleichgewichtswerten. Da der chemische Abtrag unter kontinuierlichem Gasfluß stattfindet, ist dies ein dynamischer Prozeß, während die thermodynamische Rechnung von Gleichgewichtsbedingungen ausgeht. Wenn eine der Reaktionen 1 – 3 (Abbildung 19) den Gleichgewichtszustand nicht erreicht, kann das die unerwartet hohen Abtragswerte bei $T < 600 \text{ °C}$ erklären.

Wäre die Jodsättigung des Gasstroms Q_1 unvollständig (Reaktion 1), läge der Jodeintrag niedriger als bei Erreichen des Gleichgewichts der Reaktion und die experimentellen Abtragswerte müßten unter den theoretischen liegen. Das gleiche gilt für den Fall, daß die CuGaSe_2 -Reaktion (Reaktion 3) nicht ihr Gleichgewicht erreichen kann. Höher als in der Theorie liegen die Abtragswerte nur, wenn die HI-Bildung nicht abgeschlossen wird, bevor das Gasgemisch das Quellenboot erreicht. Das Ergebnis einer thermodynamischen Rechnung, in der die HI-Bildung unterdrückt wurde, ist in Abbildung 19 eingetragen. Diese Kurve liegt für $T < 600 \text{ °C}$ mehr als eine Größenordnung über der theoretischen Kurve, bei der die HI-Reaktion im Gleichgewicht liegt, und die experimentellen Werte nähern sich diesen Werten an. Aus dem Vergleich mit der Thermodynamik ist daher zu schließen, daß unterhalb von 600 °C die HI-Bildung nicht ihr Gleichgewicht erreichen kann, bevor die Quellenreaktion einsetzt.

Die Kinetik der HI-Reaktion (Gleichung 15, Seite 40) wurde von Bodenstern untersucht [107]. Nach seinen Ergebnissen braucht die Reaktion bei $T = 518 \text{ °C}$ eine Zeit von 15 min, um das Gleichgewicht herzustellen. Im HCVD-Reaktor ist das I_2/H_2 -Gasgemisch nur ungefähr 5 - 10 sec auf der Temperatur des Quellenmaterials, bevor die Quelle erreicht wird. Wird die in der Chemie verbreitete Annahme gemacht, daß die Geschwindigkeit einer Reaktion sich verdoppelt, wenn die Temperatur um zehn

Kelvin erhöht wird, benötigt die Reaktion bei 600 °C eine Zeit von 3 s für die Gleichgewichtseinstellung und damit ungefähr so viel Zeit, wie die Reaktion im HCVD-Reaktor tatsächlich besitzt. Bodensteins Messungen bestätigen daher die thermodynamisch begründete Folgerung. HCVD-Experimente, die nahe am thermodynamischen Gleichgewicht arbeiten sollen, müssen daher mit Quellentemperaturen von mindestens 600 °C durchgeführt werden.

3.4 Analyse der chemischen Quellenreaktionen

Im Kapitel 3.2 wurde das HCVD-Verfahren thermodynamisch abgeleitet und die auftretenden chemischen Reaktionen theoretisch untersucht. In diesem Kapitel werden diese Ergebnisse experimentell überprüft und dargestellt, inwieweit die thermodynamischen Voraussetzungen des HCVD-Verfahrens in einem dynamischen System erfüllt werden können. Alle Experimente beziehen sich auf den in Kapitel 3.3 dargestellten Aufbau der HCVD-Anlage und den Einsatz von Cu_2Se und Ga_2Se_3 als binäre Quellenmaterialien.

3.4.1 Voraussetzungen reproduzierbarer Abscheidebedingungen

Die Zusammensetzung der Gasphase während eines HCVD-Experiments, der Reaktordruck p und die Substrattemperatur T_S sind die Parameter, die die Phasenbildung im Substratbereich thermodynamisch bestimmen (Abschnitt 3.2.3). Während Druck und Temperatur einfach regel- und meßbar sind, können die verschiedenen Gasspezies nur mit aufwendigen Methoden detektiert und quantitativ bestimmt werden. Die optische Spektroskopie erlaubt solche Untersuchungen prinzipiell, doch müssen spezielle Reaktoren verwendet werden, um Lichtstrahlen in den heißen Reaktor ein- und auskoppeln zu können. Der verwendete Reaktor erlaubt solche Messungen nicht, weshalb die Zusammensetzung der Gasphase aus dem Massenverlust der Quellen abgeleitet wurde, der durch Wiegen der Quellenboote vor und nach einem HCVD-Experiment bestimmt werden konnte. Unter den folgenden Bedingungen kann aus diesen Werten berechnet werden, in welchem Verhältnis die Cu-, Ga- und Se-Verbindungen während einer Abscheidung zueinander standen:

- Bedingung 1: Während der Abscheidung bleiben alle Prozeßparameter konstant, insbesondere Temperatur, Druck, Gasfluß und Halogenkonzentration.
- Bedingung 2: Der Massenabtrag ist auf die chemische Reaktion mit den angebotenen Gasen zurückzuführen, deren Reaktionsprodukte gasförmig sind.
- Bedingung 3: Die Abtragsreaktion verändert die Zusammensetzung und Phase des Quellenmaterials nicht (kongruente Quellenverflüchtigung).
- Bedingung 4: Die chemische Abtragsreaktion ist unabhängig von der Oberfläche und der Menge des Quellenmaterials.
- Bedingung 5: Quellenmaterial wird nur während des Depositionsschritts abgetragen (bei zugeschalteten Transportgasen). Die Heiz- und Abkühlphasen wirken sich nicht auf den Massenabtrag aus.

Unter diesen Voraussetzungen verhält sich das System zu jedem Zeitpunkt des Quellenabtrags gleich und aus der Feststellung des integralen Massenabtrags kann durch Teilung mit der Zeit t die konstante Massenabtragsrate abgeleitet werden. Sind die Bedingungen erfüllt, gilt außerdem bei aufeinanderfolgenden identischen Versuchen, daß sich die Abtragswerte reproduzieren und sie vorhersehbar sind. Beides sind wesentliche Entwicklungsziele bei der Untersuchung eines neuen Verfahrens zur Dünnschichtabscheidung.

Die Geometrie des Reaktors erlaubt den Schluß, daß alle aus dem Massenabtrag resultierenden Gase im Substratbereich ankommen und sich im Fall mehrerer Quellen addieren. Die Mengen an Cu-,

Ga- und Se-Atomen in der Gasphase des Substratbereichs berechnet sich daher aus dem Massenabtrag Δm der binären Quellen nach den folgenden Gleichungen:

$$n_{\text{Cu}} = 2 \times \frac{\Delta m_{\text{Cu}_2\text{Se}}}{206.1} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ga}} = 2 \times \frac{\Delta m_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}}{376.3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Se}} = \left(\frac{\Delta m_{\text{Cu}_2\text{Se}}}{206.1} + 3 \times \frac{\Delta m_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}}{376.3} \right) \text{ mol} \quad \text{Gleichungen 22}$$

Das für die Filmeigenschaften wichtige Ga:Cu-Verhältnis ergibt sich daraus zu:

$$\frac{n_{\text{Ga}}}{n_{\text{Cu}}} = 0.548 \cdot \frac{\Delta m_{\text{Ga}_2\text{Se}_3}}{\Delta m_{\text{Cu}_2\text{Se}}} \quad \text{Gleichung 23}$$

Die transportierten Stoffmengen geben keine Information darüber, welche Gasspezies während der Deposition vorgelegen haben. Kann davon ausgegangen werden, daß der HCVD-Prozeß nahe am thermodynamischen Gleichgewicht geführt wird, ergibt sich aber aus den thermodynamischen Berechnungen, wie sich die Teilchen auf die unterschiedlichen gasförmigen Verbindungen verteilen (Abbildung 9, Abbildung 16). Massenspektroskopisch ist gezeigt worden, daß in dieser Berechnung die wesentlichen Gasspezies des Systems Cu-Ga-Se-I berücksichtigt worden sind (Kapitel 2.5). Die Wert n_{Cu} bezieht sich daher auf die Mole Kupfer in den Verbindungen CuI und (CuI)₃, der Wert n_{Ga} auf die Mole Gallium in GaCl, GaCl₂ und GaCl₃ und der Wert n_{Se} auf die Mole Selen in H₂Se und Se₂.

Die Gültigkeit der oben genannten Voraussetzungen wurde durch systematische Untersuchungen des Massenabtrags überprüft. Drei unterschiedliche Methoden wurden dazu angewandt: Die Variation der Abtragsparameter, die Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Massenabtrags und die Analyse des Quellenmaterials nach dem chemischen Abtrag. Die Massen der Quellenboote wurden mit einer Analysenwaage des Typs AT201 der Firma METTLER bestimmt, deren Ablesbarkeit bei 0.01 mg und wägbare Höchstlast bei 205 g liegt. Das Gewicht der ungefüllten Quellenboote lag bei 60 g.

Die Konstanz der Prozeßparameter (Bedingung 1) ist hinsichtlich der Fluß-, Druck- und Temperaturregler im ausreichenden Maß gegeben. Die von der Firma Aixtron eingesetzten Komponenten sind entsprechend der Anforderungen der Halbleiterepitaxie ausgelegt. Die Istwerte der Regler weichen nach dem Einregelvorgang über beliebig lange Zeiten um weniger als 1% vom Sollwert ab. In der Praxis konnten ungewollte Schwankungen der Prozeßparameter nur im Falle des Defekts von Komponenten auf die Regler der HCVD-Anlage zurückgeführt werden. Die einzige mit nennenswerter Unsicherheit behaftete Komponente ist die Jodquelle, da bei der Jodverdampfung und HI-Bildung kinetische Effekte beobachtet wurden (Abschnitt 3.3.3), die sich bei geringfügigen Änderungen der Versuchsparameter unterschiedlich auf den HCVD-Prozeß auswirken. Die Reproduzierbarkeit der Jodabgabe wird daher im Abschnitt 3.4.2 und 3.4.3 diskutiert.

3.4.2 Chemischer Charakter des Massentransports

Die Zusammensetzung der Gasphase während der Dünnschichtabscheidung kann aus dem Massenverlust der Quellen abgeleitet werden, wenn der Abtrag und der Transport von festem Quellenmaterial von einer chemischen Gas-Fest-Reaktion verursacht werden (Bedingung 2). Darüber hinaus ist der chemische Charakter des Massentransports eine Grundvoraussetzung der HCVD-Methode, die auf der Verschiebung chemischer Reaktionsgleichgewichte basiert (Abschnitt 3.2.1). Die Voraussetzung ist erfüllt, wenn nachgewiesen werden kann, daß die Abtragsmengen der Quellen über die Menge der Transportgase eingestellt werden können.

Um zu untersuchen, ob I_2 gegenüber Cu_2Se und HCl gegenüber Ga_2Se_3 die Funktion des Transportgases besitzt, wurden zwei unterschiedliche Versuchsreihen geführt: In der ersten wurden in aufeinanderfolgenden Experimenten die Zeit der I_2 - und HCl -Zufuhr variiert, während alle anderen Prozeßparameter gleich blieben. In der zweiten wurden als einzige Größen die Transportgasflüsse Q_{Jod} und Q_{HCl} verändert, während der Gesamtfluß konstant gehalten wurde, so daß die Gase stets mit der gleichen Geschwindigkeit durch das Quellenrohr strömten. In beiden Serien wurde damit die angebotene Menge I_2 beziehungsweise HCl variiert, so daß bei beiden Versuchsserien eine proportionale Abhängigkeit des Massenabtrags vom variierten Parameter erwartet wurde.

Für die Abtragsexperimente wurde eine Quellentemperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt, bei der von einer abgeschlossenen HI -Reaktion ausgegangen werden konnte (Abschnitt 3.3.3). Alle anderen Anlagenparameter liegen auf mittlerem Niveau und sind in den Abbildungsunterschriften angegeben. Abbildung 20 gibt die Meßwerte der ersten Versuchsserie wieder und zeigt, daß sich der Massenabtrag von Cu_2Se und Ga_2Se_3 in guter Näherung proportional zur Dauer der Transportgaszufuhr verhält. Neben den Meßwerten ist in den Graphen die Anpassungsgerade und der Vertrauensbereich (Konfidenzbereich) angegeben, innerhalb dessen die Anpassungsgerade mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % liegt.

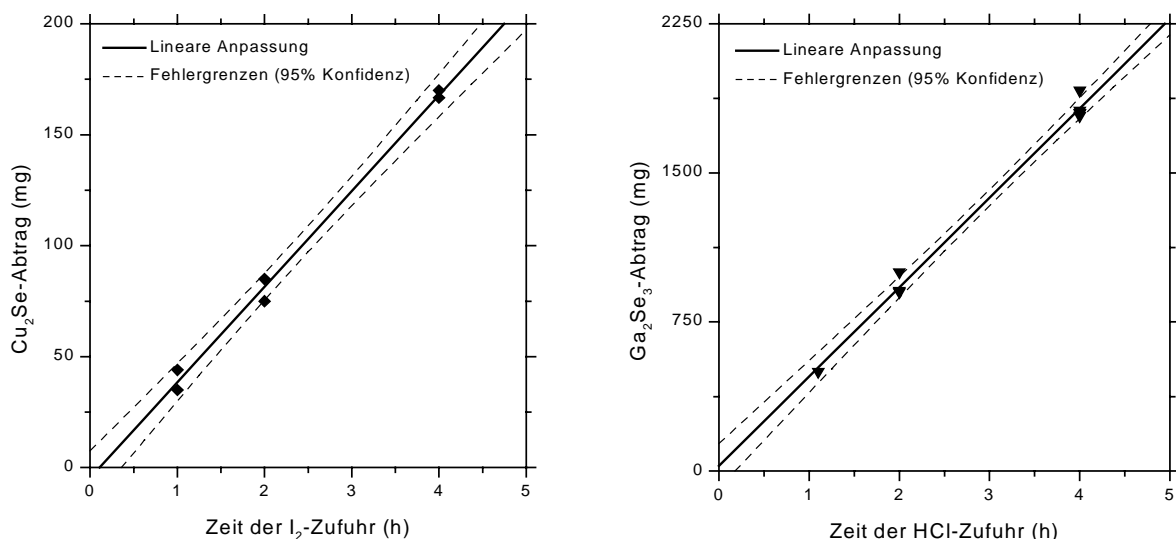


Abbildung 20: Cu_2Se - und Ga_2Se_3 -Massenabtrag in Abhängigkeit von der Dauer der I_2 - und HCl -Zufuhr und lineare Anpassung der Meßwerte (Versuchsparameter: $T_Q = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 0.1\text{ bar}$, $T_{Jod} = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{JQ} = 0.6\text{ bar}$, $Q_1 = 260\text{ ml/min}$, $Q_2 = 200\text{ ml/min}$, $Q_4 = 308\text{ ml/min}$, $Q_{HCl} = 152\text{ ml/min}$).

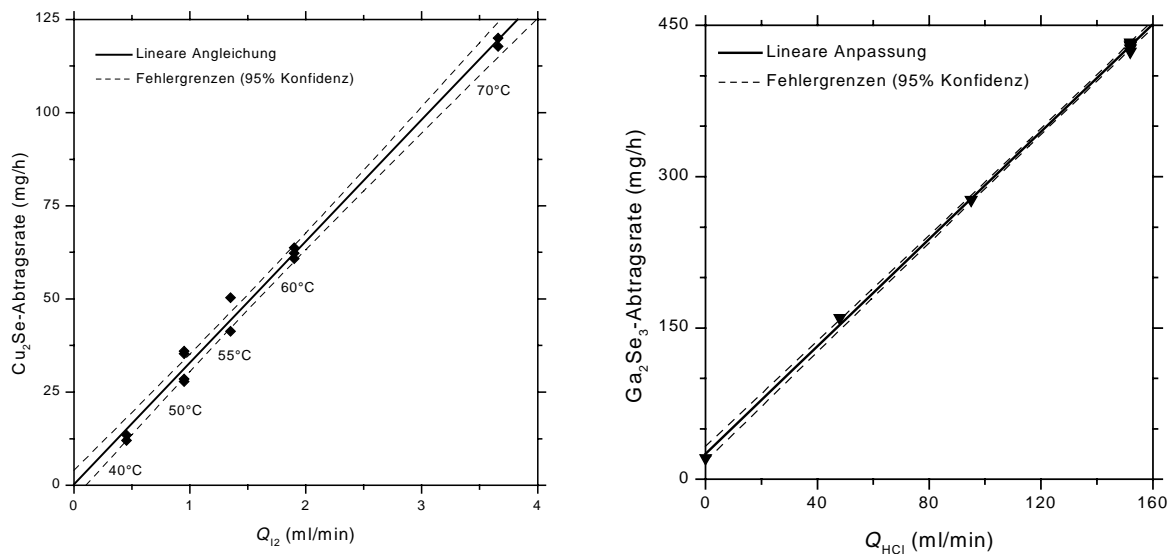


Abbildung 21: Cu_2Se - und Ga_2Se_3 -Abtragsrate in Abhängigkeit von den Flüssen der Transportgase I_2 und HCl und lineare Anpassung der Meßwerte (Versuchparameter: $T_Q = 600^\circ\text{C}$, $p = 0.1$ bar, $p_{\text{JQ}} = 0.6$ bar, $Q_1 = 260$ ml/min, $Q_2 = 200$ ml/min, $Q_4 + Q_{\text{HCl}} = 460$ ml/min). Die Temperaturangaben bezeichnen die Jodquellentemperatur T_{Jod} , aus der nach Gleichung 21 Q_{I_2} berechnet wurde.

Die Meßwerte zeigen in guter Näherung einen proportionalen Verlauf, woraus unmittelbar abzuleiten ist, daß beim Massenabtrag der Quellen vom Auftreten einer konstanten Abtragsrate gesprochen werden darf und diese Rate durch Teilung des Massenabtragswertes mit der Dauer der Transportgaszufuhr zu bestimmen sind.

Die Versuchsserie, bei der die Werte der Transportgasflüsse Q_{I_2} und Q_{HCl} variiert wurden, liefert für den Cu_2Se -Abtrag einen proportionalen Zusammenhang von Abtragsrate und Jodstrom (Abbildung 21). Jod hat daher eindeutig den Charakter eines chemischen Transportgases; der in wesentlich größerer Menge vorliegende H_2 -Strom Q_1 führt zu keinem signifikanten Massenabtrag und spielt die Rolle eines reinen Trägergases. Neben dem chemischen Abtrag gibt es daher auch keinen weiteren Mechanismus wie Partikelverwirbelung oder thermische Verdampfung, der zum Cu_2Se -Abtrag beiträgt; die Bedingungen 2 und 5 (Abschnitt 3.4.1) sind erfüllt.

Beim Abtrag von Ga_2Se_3 mit HCl ist die Trennung von Transport- und Trägergas nicht eindeutig. Zwar ist auch bei diesem Material ein linearer Zusammenhang von Abtragsrate und HCl -Flußmenge zu beobachten, doch verdeutlicht der nicht verschwindende Ordinatenabschnitt, daß nicht vernachlässigbare Mengen Ga_2Se_3 auch durch die Reaktion mit Wasserstoff abgetragen werden. In weiterführenden Experimenten wurde der H_2 -Fluß Q_4 bei abgeschalteter HCl -Zufuhr variiert und ein näherungsweise proportionaler Zusammenhang von Massenabtragsrate und H_2 -Fluß festgestellt. Der Abtrag unter H_2 ist daher auf die chemische Reaktion von Ga_2Se_3 und H_2 zurückzuführen, bei der Selenwasserstoff gebildet wird; thermische Verdampfung spielt angesichts des verschwindenden Dampfdrucks von Ga_2Se_3 bei 600°C keine Rolle.

Der Massenabtrag unter H_2 ist etwa fünfzig Mal geringer als der unter HCl , weshalb die Bezeichnung des Wasserstoffs als Trägergas und die des Chlorwasserstoffs als Transportgas gerechtfertigt erscheint. Der H_2 -Abtrag bedingt jedoch, daß auch während der Aufheiz- und Abkühlphasen Ga_2Se_3

abgetragen wird, da diese Vorgänge unter H_2 geführt werden. Die Mengen sind jedoch angesichts der Kürze der Phasen vernachlässigbar, und Bedingung 5 (Abschnitt 3.4.1) ist im wesentlichen erfüllt.

Beide Versuchsserien zeigen, daß der Massenabtrag von Cu_2Se und Ga_2Se_3 von den chemischen Reaktionen mit den Gasen I_2 und HCl/H_2 beherrscht wird. Bedingung 2 ist daher eindeutig erfüllt, wenn auch die Trennung von Transport- und Trägergas im Fall des Ga_2Se_3 unpräzise ist und der Massenabtrag nicht allein durch Gleichung 19 beschrieben werden kann. Die Proportionalität von Abtragsmenge und Dauer der Transportgaszufuhr muß dazu führen, daß sich die Abtragsraten bei aufeinanderfolgenden Abtragsexperimenten reproduzieren lassen, da die Abtragsraten unabhängig davon sein sollten, ob ein Abtragsexperiment auf eine Zeit von vielen Stunden ausgedehnt wird oder in kürzere Experimente zerteilt wird. Die Reproduzierbarkeit und die Streuung der Meßwerte wird im folgenden Abschnitt untersucht.

3.4.3 Reproduzierbarkeit des Massenabtrags

Die Einsetzbarkeit des HCVD-Verfahrens als Herstellungsmethode für Halbleiterbauelemente hängt davon ab, wie gut sich die Abscheidebedingungen einstellen und vorhersagen lassen. Bei der Verwendung fester Quellenmaterialien ist es eine anspruchsvolle Aufgabe, die Reproduzierbarkeit des vom Quellenabtrag bestimmten Gasangebots zu erreichen, da die Beschaffenheit des Quellenmaterials durch den Materialabtrag einer stetigen Veränderung unterworfen ist. Insbesondere ändern sich die Größe der Oberfläche, die Kristallinität der Quellen und die eingefüllten Materialmengen. Das Messen des Massenabtrags der Quellen, in dem sich die Abtragsreaktion widerspiegelt, ist bei den HCVD-Versuchsserien daher ein wesentliches Mittel der Prozeßkontrolle.

Zur Bewertung der Stabilität des Massenabtrags wurden Methoden der statistischen Prozeßkontrolle verwendet und in sogenannten Qualitätsregelkarten [108,109] die Abtragsraten von Experimenten mit gleichen Versuchsparametern eingezeichnet: Als Abszisse wurde die Gesamteinsatzdauer der jeweiligen Quelle unter Abtragsbedingungen verwendet; alternativ kann dazu auch die chronologische Experimentnummer verwendet werden. Abtragswerte aus unterschiedlichen Experimenten wurden auf Standardbedingungen umgerechnet: Verschiedene Abtragsdauern und Transportgasflüsse wurden unter Ausnutzung der dargestellten linearen Abhängigkeiten vergleichbar gemacht (Abschnitt 3.4.2); unterschiedliche Drücke der Jodquelle p_{JQ} wurden über Gleichung 21 berücksichtigt. Als Standardwerte der genannten Größen wurden die in Tabelle 6 aufgelisteten Werte verwendet.

Unterschieden sich bei Abtragsexperimenten die Flußgeschwindigkeiten der Gase in den Quellenrohren (Q_1+Q_2 bzw. Q_3+Q_{HCl}) oder der Reaktordruck, wurden die Abtragswerte nicht standardisiert, da die entsprechenden numerischen Abhängigkeiten nicht hinreichend bekannt sind. In die Regelkarten wurden daher nur Daten aus Experimenten eingezeichnet, bei denen sich diese Parameter nicht unterschieden und den Werten in Tabelle 6 entsprachen.

Tabelle 6: Standardparameter beim chemischen Abtrag von Cu_2Se - und Ga_2Se_3 -Quellenmaterial.

T_{Jod}	50°C ($\Rightarrow Q_{I_2} = 1.23 \text{ ml/min}$)	Q_1	260 ml/min
Q_{HCl}	150 ml/min	Q_2	200 ml/min
p_{JQ}	0.6 bar	Q_4	310 ml/min
		p	0.1 bar

Neben den standardisierten Meßwerten für die Abtragsraten wurden in die Regelkarten die jeweiligen Durchschnittswerte und die oberen und unteren Eingriffsgrenzen (OEG, UEG) [108] eingezeichnet. Diese konnten aus der Standardabweichung σ der Größen berechnet werden und wurden im Abstand von $d = 2.66 \cdot \sigma$ vom Mittelwert eingetragen. Dieses Verfahren wird in der statistischen Prozeßkontrolle für Prozesse eingesetzt, in denen die Stichproben aus jeweils einem Wert bestehen und von normalverteilter Schwankung der Kontrollgröße ausgegangen werden kann [108]. Die Eingriffsgrenzen dienen der Bewertung neuer Meßwerte: Liegen diese innerhalb der Grenzen, kann der Prozeß als stabil angesehen werden, fallen sie heraus, verläuft der Prozeß unvorhersehbar, und es ist Anlaß gegeben, den unkontrollierten Einflußfaktor zu suchen und Gegenmaßnahmen zu ergreifen. Grundsätzlich sind enge Eingriffsgrenzen anzustreben, da sie von einem gut beherrschten Prozeß zeugen und eine präzise Vorhersagbarkeit der Prozeßgröße ermöglichen.

Die standardisierten Abtragsraten von Cu_2Se und Ga_2Se_3 unterscheiden sich stark in der Schwankungsbreite der Meßwerte (Abbildung 22). Die Ga_2Se_3 -Abtragsrate ist selbst bei langen Einsatzdauern des Quellenmaterials und dem Verbrauch eines erheblichen Teils der ursprünglich eingefüllten Menge im Rahmen von $\sigma = 3 \text{ mg/h}$ konstant, was einem Relativfehler von 0.7 % entspricht. Lediglich der Meßwert beim Ersteintritt des Quellenmaterials fällt aus der Reihe und resultiert vermutlich aus der Verdampfung ungebundener Selenreste, die während der Materialsynthese nicht mit dem Gallium reagieren konnten. Der Relativfehler der Cu_2Se -Abtragsrate liegt mit 12 % über eine Größenordnung höher als der der Ga_2Se_3 -Abtragsrate, besitzt aber mit $\sigma = 3.7 \text{ mg/h}$ eine ähnliche Standardabweichung. Die breitere Streuung zeigt sich auch in den weiter gespreizten Fehlergrenzen der linearen Anpassungen in Abbildung 20 und Abbildung 21.

Die schlechtere Reproduzierbarkeit des Cu_2Se -Abtrags hat zwei Ursachen: Zum einen hängt sie mit der Jodquelle zusammen, die den gewünschten Jodeintrag nur dann gewährleistet, wenn das ver-

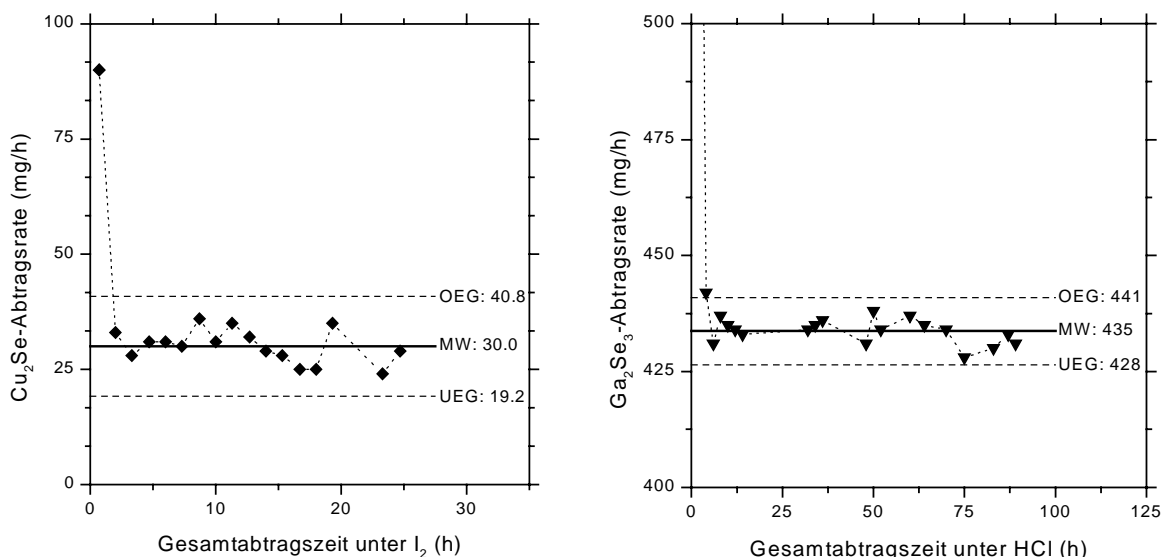


Abbildung 22: Regelkarten für die standardisierten Abtragsraten von Cu_2Se (links) und Ga_2Se_3 (rechts) in Abhängigkeit von der Gesamtzeit der Transportgaszufuhr (Füllmenge beim Ersteintritt der Quellen: 5 g Cu_2Se und 85 g Ga_2Se_3 ; Versuchsparameter: Tabelle 6)

dampfte Jod auf dem Weg von der Jodquelle zum Reaktor nicht rekristallisieren kann. Die eingesetzte Leitungsheizung war fehleranfällig, so daß Defekte immer wieder zu Jodablagerungen im Leitungssystem führten, die im entsprechenden Experiment den Cu_2Se -Abtrag reduzierten. Wurden die Ablagerungen bis zum Folgeexperiment nicht entfernt, fungierten sie als zweite Jodquelle und erhöhten den Cu_2Se -Abtrag.

Mit der Jodquelle sind jedoch vor allem singuläre Abweichungen vom Normalverhalten zu erklären; Ursache waren meistens elektrische oder mechanische Defekte oder das unabgestimmte Verändern der Temperaturen von Jodquelle und Leitungsheizung. Der wesentliche Grund für die starken Schwankungen ist systematischer Natur: Beim Wiegen der Abtragswerte mußten Massendifferenzen bestimmt werden, die im Fall des Cu_2Se drei Größenordnungen kleiner waren als die Gesamtmassen, im Fall des Ga_2Se_3 hingegen nur zwei. Zudem sind die Boote wesentlich größer als der Wägeteller der elektronischen Waage. In der Praxis konnten Verschiebungen des Schwerpunkts nicht vermieden werden. Der Fehler der Gewichtsmessungen liegt daher im Bereich von 1 - 5 mg und entspricht daher etwa den gemessenen Standardabweichungen. Dieser Meßfehler wirkt sich bei der Bestimmung des Cu_2Se -Abtrags stärker aus als bei der Bestimmung des Ga_2Se_3 -Abtrags, da die Cu_2Se -Massenabtragswerte eine Größenordnung niedriger liegen.

Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Abtragswerte kann nur im Fall des Ga_2Se_3 als befriedigend bezeichnet werden. Die Schwankung des Cu_2Se -Abtrags verhindert es, den Quotienten aus Ga_2Se_3 - und Cu_2Se -Abtrag mit einer Genauigkeit besser als $\pm 15\%$ vorherzusagen. Da die Schwankung jedoch überwiegend mit der Meßgenauigkeit der Waage zusammenhängt, ist die Reproduzierbarkeit der tatsächlichen Abtragswerte vermutlich besser.

3.4.4 Phasenumwandlung durch die chemische Abtragsreaktion

Der über lange Einsatzdauern stabile Mittelwert der Quellenabtragsraten (Abbildung 22) weist darauf hin, daß der Massenabtrag die Zusammensetzung der Quellen nicht verändert und Bedingung 3 (Abschnitt 3.4.1) erfüllt ist. Ein Beweis ist jedoch nicht erbracht, da ein festes Reaktionsprodukt der Abtragsreaktion so stabil sein kann, daß es den weiteren Quellenabtrag nicht beeinflusst. Ein solches Verhalten ist beim Abtrag von CuGaSe_2 unter I_2 beobachtet worden: Das Reaktionsprodukt Cu_2Se ist in diesem Fall erst an der Reaktion beteiligt, wenn kein CuGaSe_2 mehr im Quellenboot vorliegt. Die Phasenzusammensetzung der Quellen vor und nach dem chemischen Abtrag wurde mit der Röntgenbeugung untersucht. Vor der Entnahme der Meßprobe wurde das Material sorgfältig zermörsert und gemischt, so daß die Meßergebnisse die durchschnittliche Phasenzusammensetzung wiedergeben. Phasen auf der Oberfläche des Quellenmaterials wurden durch dieses Verfahren verdünnt.

Für Cu_2Se sind in Abbildung 23 dem Diffraktogramm von frisch synthetisiertem Quellenmaterial die Diffraktogramme der Proben gegenübergestellt, die nach dem Abtrag von 5 % beziehungsweise 10 % des eingefüllten Quellenmaterials entnommen wurden. Die Analyse der Diffraktogramme mit Hilfe der JCPDS-Referenzdaten ergab, daß in Folge des Abtrags Teile des Cu_2Se von der monoklinen Struktur des $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ in die kubisch flächenzentrierte Struktur (fcc) des $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ (Berzelianit) überführt werden. Wie thermodynamisch erwartet, bilden sich aber keine neuen Phasen (Tabelle 5).

Nach dem Cu-Se Phasendiagramm [38] ist die fcc-Struktur die Hochtemperaturphase von Cu_2Se , deren Existenzbereich von $T = 123^\circ\text{C}$ bis $T = 1130^\circ\text{C}$ reicht, und bei Temperaturen unter 600°C in einer Zusammensetzung zwischen Cu_2Se und $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$ auftreten kann. Ihr Entstehen ist zu erklären

mit dem ausgedehnten Heizschritt bei $T = 600^\circ\text{C}$, der mit dem chemischen Abtrag einhergeht, und einem schnellen Abkühlvorgang, durch den die vollständige Rückumwandlung der Hochtemperaturphase in die α -Phase verhindert wird. Die Trägheit der Phasenumwandlung spiegelt sich auch in der Tatsache wider, daß die Intensität der β -Reflexe mit wachsender Abtragsmenge und zunehmender Prozeßzeit zunimmt. Selbst bei der Abtragstemperatur von $T = 600^\circ\text{C}$ findet die Umwandlung demnach nicht schlagartig statt, sondern schreitet mit zunehmender Prozeßdauer voran. Um die Frage zu beantworten, ob mit der Phasenumwandlung und dem chemischen Abtrag eine Kupferverarmung des Quellenmaterials verbunden ist, wurde die Zusammensetzung des Quellenmaterials vor und nach dem chemischen Abtrag mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) und Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) gemessen.

Für die AAS-Messungen wurde das Material in einer Königswasserlösung (5 %) gelöst und durch Einsprühen in eine Gasflamme atomisiert. Aufgrund der unterschiedlichen Atomisierungsenergien wurde für die Detektion von Gallium ein Lachgas-Acetylen-Gemisch und für Kupfer ein Luft-Acetylen-Gemisch als Brenngas verwendet. Die Durchstrahlung der Flamme mit den Cu- beziehungsweise Ga-Linien einer Hohlkathodenlampe und der Vergleich mit einem zweiten ungestörten Strahl lieferte ein Absorptionssignal, aus dem die Kupferkonzentration der Probe abgeleitet werden konnte. Kalibriert wurde die Anlage durch zusätzliche Messungen an Lösungen mit bekannten Kupferkonzentrationen. EDX- und AAS-Messungen ergaben übereinstimmend, daß durch den chemischen Massenabtrag das verbleibende Quellenmaterial seine Zusammensetzung nicht verändert (Tabelle 7).

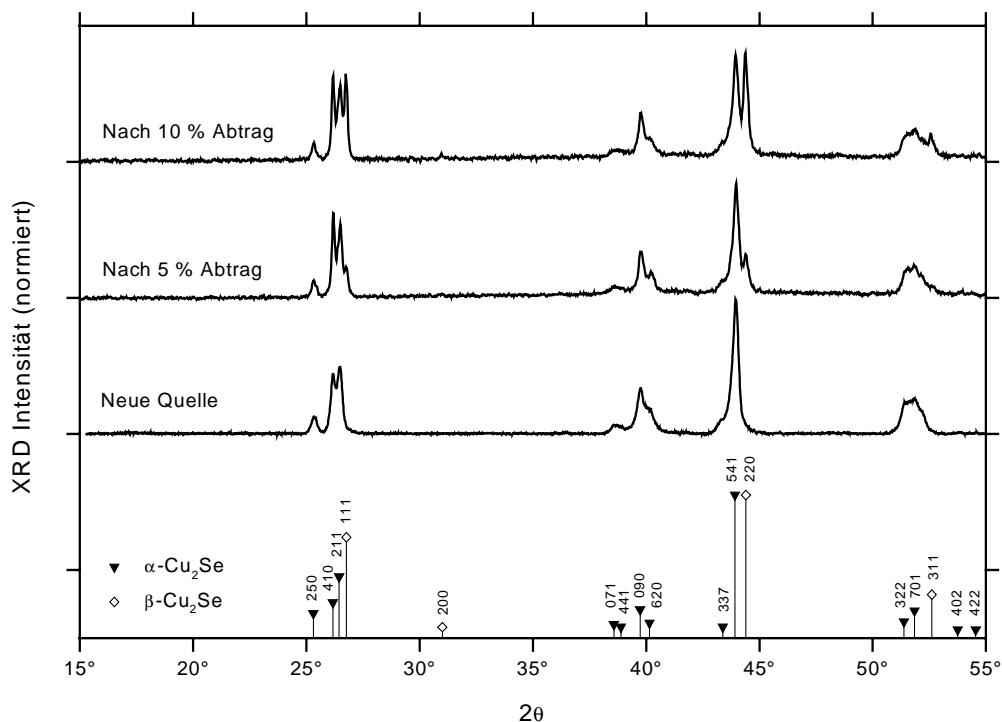


Abbildung 23: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von polykristallinem Cu_2Se -Quellenmaterial nach der Synthese und nach chemischem Abtrag von 5% beziehungsweise 10% des Materials durch Reaktion mit I_2 ($T_Q = 600^\circ\text{C}$); unten: JCPDS-Referenzdaten für monoklines $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ (47-1448) und kubischen $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ (71-0044).

Tabelle 7: Kupferanteil des gemörserten, polykristallinen Cu_2Se -Quellenmaterials vor und nach dem chemischen Abtrag von 25% der eingefüllten Materialmenge gemäß AAS- und EDX-Messungen

Zustand der Cu_2Se -Quelle	Atom % Cu (AAS)	Atom % Cu (EDX)
Vor chemischem Abtrag	$(70 \pm 3) \%$	$(68 \pm 5) \%$
Nach chemischem Abtrag	$(68 \pm 3) \%$	$(68 \pm 5) \%$

Der Meßfehler beider Meßmethoden war so groß, daß Effekte im Bereich weniger Atomprozent nicht festzustellen waren. Bei der AAS-Messung resultierte der große Fehler vorwiegend aus der Pipettiermethode, bei der EDX-Messung aus dem Fehlen eines Standards für Messungen an polykristallinem CuGaSe_2 -Pulver. Kupferverarmung im Bereich weniger Atomprozent ist daher nicht auszuschließen. Sie würde den Massenabtrag der Quelle jedoch nicht beeinflussen, da Cu_2Se bei der Abtragstemperatur von 550 °C bis 650 °C in der Hochtemperaturphase $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ vorliegt und der Massenabtrag im wesentlichen von der vorliegenden Phase, nicht von geringfügigen Stöchiometrieabweichungen bestimmt wird. Bedingung 3 (Abschnitt 3.4.1) ist daher als erfüllt anzusehen.

Im Fall des chemischen Abtrags von Ga_2Se_3 ist eine Phasenumbildung nur dann beobachtet worden, wenn das Synthesematerial als Sekundärphase GaSe aufwies (Abbildung 5, Seite 13). In den entsprechenden Röntgendiffraktogrammen ist zu beobachten, daß die GaSe-Reflexe nach dem chemischen Abtrag nicht mehr auftraten (Abbildung 24). Thermodynamisch war dieses Verhalten erwartet worden, da GaSe bei der Reaktion mit Halogenen zu Ga_2Se_3 umgewandelt wird (Tabelle 5, Seite 38).

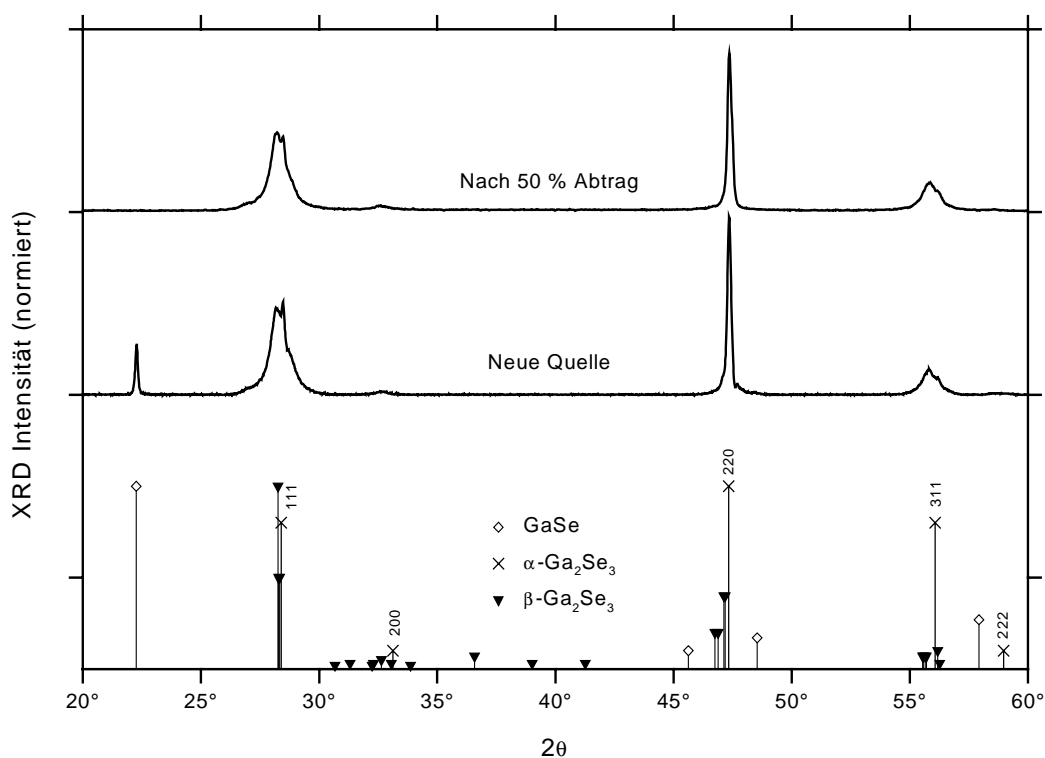


Abbildung 24: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Ga_2Se_3 -Quellenmaterial nach der Synthese ($T = 1000\text{ °C}$) und nach chemischem Abtrag von 50 % des Materials (9 g) durch Reaktion mit HCl ($T_Q = 600\text{ °C}$); unten: JCPDS-Referenzdaten für GaSe (37-931), kubisches $\alpha\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ (5-724) und monoklines $\beta\text{-Ga}_2\text{Se}_3$ (44-1012).

Tabelle 8: Galliumanteil des gemörserten, polykristallinen Ga_2Se_3 -Quellenmaterials vor und nach dem Abtrag von 70% der eingefüllten Materialmenge nach AAS- und EDX-Messungen

Zustand der Ga_2Se_3 -Quelle	Atom % Ga (AAS)	Atom % Ga (EDX)
Vor chemischem Abtrag	(45 ± 3)	(42 ± 3)
Nach chemischem Abtrag	(43 ± 3)	(41 ± 3)

In Übereinstimmung mit der Thermodynamik steht auch das Ergebnis der EDX- und AAS-Messungen an Materialproben des Ga_2Se_3 -Quellenmaterials: Die Zusammensetzung des Materials ändert sich durch den chemischen Abtrag im Rahmen der Fehlergrenzen nicht (Tabelle 8); Bedingung 3 (Abschnitt 3.4.1) ist erfüllt.

3.4.5 Oberflächeneffekte beim chemischen Quellenabtrag

Die im Kapitel 3.4 bisher dargestellten Effekte sind thermodynamisch unter der Annahme zu erklären, daß die chemischen Abtragsreaktionen nahe am Gleichgewicht geführt werden. Zwar lassen sich die Abtragsraten von Cu_2Se und Ga_2Se_3 mit der zugrundeliegenden Datenbank thermodynamisch nicht so exakt quantifizieren wie der Abtrag von CuGaSe_2 (Abbildung 19), doch wurden nahezu alle geschilderten Phänomene vorhergesagt.

Oberflächeneffekte, die in der Gleichgewichtsberechnung nicht berücksichtigt werden, wurden bei den Abtragsreaktionen nur beobachtet, wenn die Quellenboote nicht ausreichend mit Quellenmaterial befüllt waren. In diesem Fall wurde ein Abfallen der Abtragsrate bei aufeinanderfolgenden Versuchen beobachtet, was auf die verminderte Oberfläche zurückgeführt wird. In Abbildung 25 ist das am Beispiel des Ga_2Se_3 -Abtrags gezeigt. Wurde hingegen in das Ga_2Se_3 -Boot mehr als 25 g und in das Cu_2Se -Boot mehr als 5 g eingefüllt, waren Oberflächeneffekte nicht nachweisbar. Selbst nach Ausbau, Mörsern und Wiedereinbau benutzten Quellenmaterials änderte sich die Abtragsrate nur marginal.

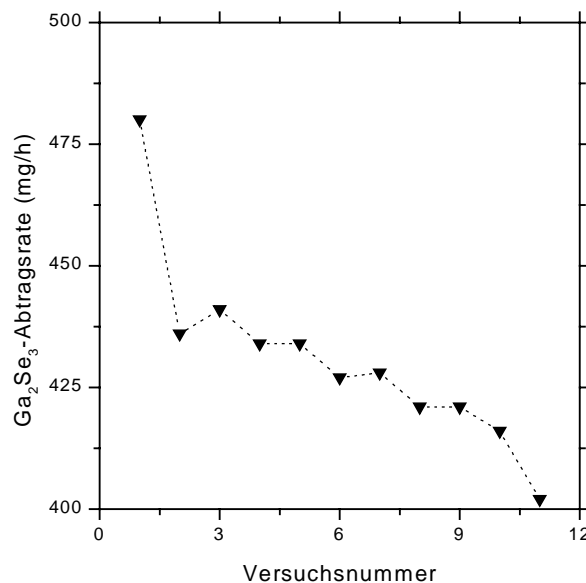


Abbildung 25: Abnahme der Ga_2Se_3 -Abtragsrate bei unzureichender Befüllung des Ga_2Se_3 -Quellenboots (Versuchsparameter: $Q_{\text{HCl}} = 152 \text{ ml/min}$, $Q_4 = 308 \text{ ml/min}$ (rechts), $p = 0.05 \text{ bar}$, $T_Q = 600 \text{ °C}$, Einfüllmenge Ga_2Se_3 : 17g).

3.4.6 Einstellbarkeit der Gasphase

In den letzten Abschnitten ist anhand experimenteller Ergebnisse gezeigt worden, daß die zu Beginn des Kapitels 3.4 zusammengestellten Bedingungen erfüllt sind und das atomare Ga:Cu-Verhältnis in der Gasphase des Substratbereichs aus den Massenabtragswerten der Quellen abgeleitet werden kann. Da gezeigt wurde, daß der Abtrag über chemischen Transport erfolgt und über die Stoffmenge I_2 beziehungsweise HCl eingestellt werden kann, ist davon auszugehen, daß das Kupfer in Form von Kupferjodiden und das Gallium in Form von Galliumchloriden transportiert wird. Der thermodynamischen Rechnung entsprechend kann das Ga:Cu-Verhältnis daher auch als $GaCl_x:CuI_{tot}$ -Verhältnis bezeichnet werden, wobei $GaCl_x$ die Verbindungen $GaCl$, $GaCl_2$ und $GaCl_3$ bezeichnet und CuI_{tot} die Verbindungen CuI und $(CuI)_3$ (vgl. Abbildung 13).

Für die Standardbedingungen aus Tabelle 6 sind aus den Regelkarten (Abbildung 22) für die Abtragsraten von Cu_2Se und Ga_2Se_3 die Mittelwerte abzulesen. Die Anwendung von Gleichung 23 liefert daraus ein $GaCl_x:CuI_{tot}$ -Verhältnis von 8. Thermodynamisch war abgeleitet worden, daß bei diesem Galliumüberschuß die einzige mögliche feste Phase $CuGaSe_2$ ist, wenn das Gasgemisch abgekühlt wird (Abbildung 17, Seite 44). In Kapitel 4.2 wird gezeigt werden, daß diese aus der Theorie abgeleitete Erwartung experimentell bestätigt werden kann.