

## Kapitel 4

### Charakterisierung von $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Schichten hergestellt mittels CCSVT

## 4. Charakterisierung von galliumreichen $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Schichten hergestellt mittels CCSVT

Allgemein gibt es nur wenig Informationen bezüglich der Bildung, Eigenschaften und Struktur der Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ , sowohl von Kompakt- als auch Schichtmaterial [Dura03, Mari04, Mari98, Nega95, Orlo03, Rinc03, Rinc98]. Im Speziellen stellen diese Phasen in Dünnschichtsolarzellen basierend auf  $\text{CuGaSe}_2$  das strukturelle und elektronische Bindeglied zwischen Absorber und Puffer dar.

Aus diesen Gründen ist eine umfassende Studie der strukturellen, kompositionellen und elektronischen Eigenschaften an kupferarmem, gallium- und selenreichem Material (Dünnschichten und Kompaktmaterial) im Kompositionsbereich  $\text{CuGaSe}_2$ - $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  durchgeführt worden, wobei sich dieses Kapitel auf Untersuchungen an dünnen Schichten ( $d = 1 - 4\mu\text{m}$ ) bezieht. Das im vorangegangene Kapitel vorgestellte CCSVT Verfahren, mit dem bereits hocheffiziente  $\text{CuGaSe}_2$  Solarzellenabsorber hergestellt wurden [Rusu04], kam dabei für die Synthese der untersuchten Schichten zum Einsatz. Im sich anschließenden Kapitel 5 werden Kompaktmaterialuntersuchungen vorgestellt, die an polykristallinem, aus den Elementen synthetisiertem Material vergleichbarer Kompositionen, durchgeführt worden sind.

Ein Modell für die Bildung der Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  in Schichtmaterial, das mittels des CCSVT Verfahrens hergestellt worden ist, wird basierend auf den in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungsergebnissen präsentiert (Abschnitt 4.5). Für die Entwicklung dieses Modells wurden die strukturellen und kompositionellen Eigenschaften der Dünnschichten näher untersucht. Dabei werden in Abschnitt 4.1 zunächst Ergebnisse von integralen Untersuchungen an den Schichten gezeigt (Röntgenfluoreszenz- und Röntgenbeugungsmessungen), bevor auf oberflächensensitive Methoden (Röntgenemissionsspektroskopie und Röntgenbeugung bei streifendem Einfall) eingegangen wird (Abschnitt 4.2). Basierend auf den Ergebnissen konnte ein strukturelles und kompositionelles Bildungsmodell der  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  Verbindungen im entsprechenden Dünnschichtmaterial abgeleitet werden.

Es stellte sich bei den Untersuchungen heraus, dass in Schichtmaterial eines bestimmten Kompositionsbereiches die Chalkopyritphase und die  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Verbindung parallel vorlagen. Zwischen diesen Phasen bildete sich ein Übergangsbereich aus, der unter Verwendung lokal aufgelöster Techniken (Transmissionselektronenmikroskopie und Elastische Rückstreuungsdetektionsanalyse (ERDA)) ebenfalls strukturell und kompositionell charakterisiert worden ist (Abschnitt 4.3).

Zur Erweiterung des vorgestellten Bildungsmodells der Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  um elektronische Eigenschaften sowie um morphologische Aspekte beim Wachstum, wurden optische und rasterelektronenmikroskopische Messungen durchgeführt, die im Abschnitt 4.4 präsentiert werden.

Abschließend werden Resultate vorgestellt, die an einer Schichtprobe gewonnen wurden, deren Zusammensetzung gallium- und selenreicher als  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  war ( $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$ ) (Abschnitt 4.5), bevor der letzte Abschnitt die Zusammenfassung der Ergebnisse darlegt.

## 4.1 Integrale strukturelle und kompositionelle Schichteigenschaften

Zur Bestimmung der integralen kompositionellen und strukturellen Eigenschaften des mittels CCSVT gewachsenen Schichtmaterials (Abschnitt 3.5) wurden die Proben im Zusammensetzungsbereich  $\text{CuGaSe}_2$ - $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  zunächst mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (Abschnitt 4.1.1) sowie Röntgenbeugung im  $\theta$ - $2\theta$  Modus (Abschnitt 4.1.2) untersucht.

### 4.1.1 Chemische Analyse der Schichtproben (Röntgenfluoreszenzanalyse)

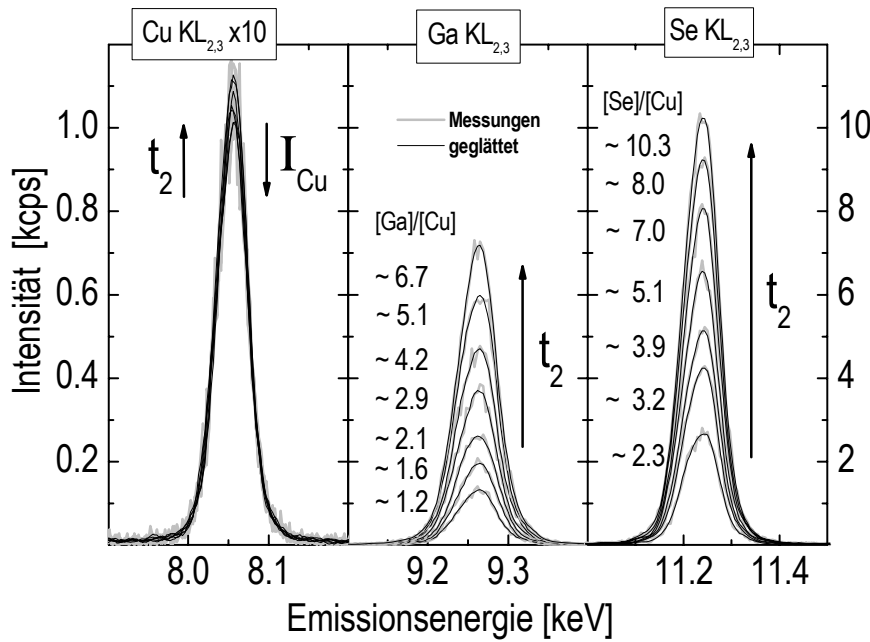
Die ersten Eigenschaften, die für jede Probe bestimmt wurden, waren die integrale chemische Zusammensetzung sowie die mittlere Schichtdicke, anhand der Auswertung der mittels Röntgenfluoreszenzanalyse gemessenen  $\text{KL}_{2,3}$ -Emissionslinien der Elemente Kupfer, Gallium und Selen. Die Kompositionsbestimmung und die Berechnung der mittleren Schichtdicke erfolgte aufbauend auf dem Vergleich mit einer Referenzmessung einer stöchiometrischen  $\text{CuGaSe}_2$  Probe. In Tabelle 4.1 sind diese Ergebnisse für alle in diesem Kapitel diskutierten, mittels CCSVT hergestellten, Schichtproben, gegeben und zusätzlich die entsprechenden Syntheseparameter z.B. Dauer der Depositionsschritte 1 und 2 ( $t_1$  und  $t_2$ ) für die einzelnen Proben (Abschnitt 3.5) angeführt. Die Depositionszeit 2 ( $t_2$ ) wurde dabei als variabler Parameter zur Kontrolle der Komposition gewählt, wie in Abschnitt 3.4 und 3.5 ausführlich gezeigt wurde.

Die Zielsetzung bei der CCSVT-Schichtsynthese war die Herstellung von Schichten im Kompositionsbereich von  $\text{CuGaSe}_2$  bis  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ . Aus den integralen Kompositionsdaten (Tabelle 4.1) wird ersichtlich, dass dies durch eine Verlängerung der Depositionszeit  $t_2$  erfolgreich durchgeführt werden konnte. Zur besseren Veranschaulichung der Anreicherung von Gallium und Selen mit zunehmender Dauer von  $t_2$  wurden exemplarisch die gemessenen  $\text{KL}_{2,3}$ -Röntgenemissionslinien von Schichten der Probenserie 3 (Tabelle 4.1) in Abbildung 4.1 dargestellt. Ein deutlichen Anstieg der Intensität der Gallium- und Selen  $\text{KL}_{2,3}$ -Röntgenemissionslinien bei gleichzeitiger geringer Abnahme des Kupfersignals, in Abhängigkeit von  $t_2$ , war erkennbar. Da sich der absolute Gehalt von Kupfer nicht änderte (Abschnitt 3.5), wurde als Erklärung für dieses Verhalten die erhöhte Absorption der charakteristischen Röntgenstrahlung von Kupfer, durch das Ansteigen der mittleren Schichtdicken bei längerer Depositionszeit 2 (Tabelle 4.1) herangezogen.

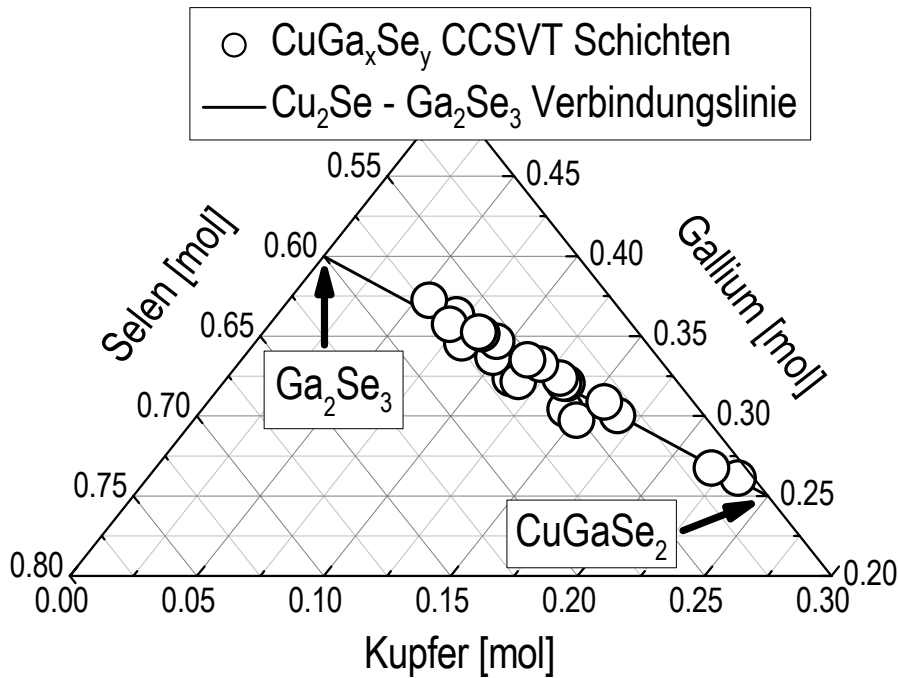
Für alle in Tabelle 4.1 aufgeführten Proben, die nach Regime 2 (Abschnitt 3.5) synthetisiert wurden, sind die entsprechenden molaren Anteile von Kupfer, Gallium und Selen im Dreistoffdiagramm Kupfer, Gallium und Selen dargestellt (Abbildung 4.2). In guter Näherung konnten diese auf der Verbindungslinie  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  dargestellt werden. Damit konnten die Schichten aufgrund der kompositionellen Kongruenz, obwohl unter Ungleichgewichtsbedingungen hergestellt, mit bekannten Phasendiagrammen des quasibinären Stoffsystems  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  [Mikk81, Pala67] hinsichtlich der Zusammensetzung verglichen werden. Für die weitere Beschreibung wird das  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis als charakteristischer Parameter verwendet. Abhängigkeiten von betrachteten Schichteigenschaften werden bezogen auf diesen Wert angegeben.

**Tabelle 4.1** Integrale Komposition (diese entspricht der im weiteren verwendeten Probenbezeichnung), mittlere Schichtdicke sowie die Depositionszeiten  $t_1$  und  $t_2$  für mittels CCSVT gewachsene gallium- und selenreiche  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$  Schichten auf Glas und Mo/Glas. Die Fehler für die Bestimmung der mittleren Schichtdicken werden hauptsächlich durch die Oberflächenrauigkeit bestimmt. Diese wird in Abschnitt 4.5 diskutiert und lag im Bereich einiger hundert Nanometer. Der statistische Fehler der Komposition aus der Messmethode lagen im Bereich von 0.01 at% [Rega04]. Der absolute Fehler war höher, wurde jedoch nicht exakt bestimmt. Dieser hängt kritisch von der verwendeten Standard-Eichprobe ab, deren Komposition als stöchiometrisch bestimmt worden ist.

| integrale Komposition<br>(RFA)      | mittlere Schichtdicke<br>(RFA) [nm] | Depositionszeiten<br>1 und 2 [min:sek] |        | Substrat        |
|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--------|-----------------|
|                                     |                                     | $t_1$                                  | $t_2$  |                 |
| Probenserie 1 (Regime 1)            |                                     |  |        | auf Mo/Glas     |
| $\text{CuGa}_{1.7}\text{Se}_{3.0}$  | ≈ 1220                              | 10:00                                  | 10:00  | ≈ 125 nm Kupfer |
| $\text{CuGa}_{2.6}\text{Se}_{4.4}$  | ≈ 1740                              | 15:00                                  | 15:00  | ≈ 125 nm Kupfer |
| $\text{CuGa}_{3.1}\text{Se}_{5.3}$  | ≈ 2050                              | 17:30                                  | 17:30  | ≈ 125 nm Kupfer |
| Probenserie 2 (Regime 2)            |                                     |  |        | auf Mo/Glas     |
| $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.9}$  | ≈ 1120                              | 2:30                                   | 10:00  | ≈ 125 nm Kupfer |
| $\text{CuGa}_{2.0}\text{Se}_{3.7}$  | ≈ 1390                              | 2:30                                   | 20:00  | ≈ 125 nm Kupfer |
| $\text{CuGa}_{2.8}\text{Se}_{4.9}$  | ≈ 1790                              | 2:30                                   | 40:00  | ≈ 125 nm Kupfer |
| $\text{CuGa}_{3.4}\text{Se}_{5.8}$  | ≈ 2160                              | 2:30                                   | 60:00  | ≈ 125 nm Kupfer |
| $\text{CuGa}_{5.0}\text{Se}_{8.1}$  | ≈ 3020                              | 2:30                                   | 120:00 | ≈ 125 nm Kupfer |
| Probenserie 3 (Regime 2)            |                                     |  |        | auf Mo/Glas     |
| $\text{CuGa}_{1.2}\text{Se}_{2.3}$  | ≈ 930                               | 2:30                                   | 2:30   | ≈ 125 nm Kupfer |
| $\text{CuGa}_{1.6}\text{Se}_{3.2}$  | ≈ 1250                              | 2:30                                   | 10:00  | ≈ 125 nm Kupfer |
| $\text{CuGa}_{2.1}\text{Se}_{3.9}$  | ≈ 1580                              | 2:30                                   | 20:00  | ≈ 125 nm Kupfer |
| $\text{CuGa}_{2.9}\text{Se}_{5.1}$  | ≈ 1910                              | 2:30                                   | 40:00  | ≈ 125 nm Kupfer |
| $\text{CuGa}_{4.2}\text{Se}_{7.0}$  | ≈ 2430                              | 2:30                                   | 60:00  | ≈ 125 nm Kupfer |
| $\text{CuGa}_{5.1}\text{Se}_{8.0}$  | ≈ 3130                              | 2:30                                   | 120:00 | ≈ 125 nm Kupfer |
| $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$ | ≈ 3970                              | 2:30                                   | 210:00 | ≈ 125 nm Kupfer |
| Probenserie 4 (Regime 2)            |                                     |  |        | auf Glas        |
| $\text{CuGa}_{1.1}\text{Se}_{2.2}$  | ≈ 203                               | 0:30                                   | 0:30   | ≈ 32 nm Kupfer  |
| $\text{CuGa}_{1.2}\text{Se}_{2.4}$  | ≈ 207                               | 0:30                                   | 0:40   | ≈ 32 nm Kupfer  |
| $\text{CuGa}_{1.8}\text{Se}_{3.2}$  | ≈ 253                               | 0:30                                   | 3:00   | ≈ 32 nm Kupfer  |
| $\text{CuGa}_{2.0}\text{Se}_{3.4}$  | ≈ 308                               | 0:30                                   | 4:35   | ≈ 32 nm Kupfer  |
| $\text{CuGa}_{2.4}\text{Se}_{4.0}$  | ≈ 326                               | 0:30                                   | 5:00   | ≈ 32 nm Kupfer  |
| $\text{CuGa}_{2.4}\text{Se}_{4.1}$  | ≈ 369                               | 0:30                                   | 7:00   | ≈ 32 nm Kupfer  |
| $\text{CuGa}_{2.5}\text{Se}_{4.2}$  | ≈ 376                               | 0:30                                   | 8:15   | ≈ 32 nm Kupfer  |
| $\text{CuGa}_{3.0}\text{Se}_{4.9}$  | ≈ 441                               | 0:30                                   | 9:45   | ≈ 32 nm Kupfer  |
| $\text{CuGa}_{3.7}\text{Se}_{5.9}$  | ≈ 521                               | 0:30                                   | 11:30  | ≈ 32 nm Kupfer  |
| $\text{CuGa}_{4.1}\text{Se}_{6.5}$  | ≈ 573                               | 0:30                                   | 15:00  | ≈ 32 nm Kupfer  |
| $\text{CuGa}_{4.2}\text{Se}_{6.6}$  | ≈ 572                               | 0:30                                   | 15:00  | ≈ 32 nm Kupfer  |



**Abbildung 4.1.** Kupfer-, Gallium- und Selen- $\text{KL}_{2,3}$  Emissionslinien der mittels CCSVT hergestellten  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$  Schichten auf Mo/Glas Substraten der Probenserie 3 (Tabelle 4.1), gemessen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse. Gezeigt sind die Messwerte (grau) und zur besseren Darstellung die geglätteten Messungen (schwarz) sowie die für diese Proben bestimmten integralen Elementverhältnisse von  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$  und  $[\text{Se}]/[\text{Cu}]$ . Mit steigender Depositionszeit  $t_2$  nehmen die Intensitäten der Gallium- und Selenemissionslinien zu und die der Kupferemission ( $I_{\text{Cu}}$ ) ab.



**Abbildung 4.2.** Darstellung der Kompositionen der in Tabelle 4.1 aufgeführten Proben, die nach dem Regime 2 hergestellt wurden, im Cu-Ga-Se Dreistoffdiagramm. Ebenfalls gezeigt ist die Verbindungslinie  $\text{CuGaSe}_2$ - $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Die ermittelten molaren Anteile der Elemente Kupfer, Gallium und Selen sind in Anhang II, Tabelle A.II.3 gegeben.

#### 4.1.2 Strukturelle Analyse des Schichtmaterials mittels Röntgenpulverdiffraktometrie in $\theta$ - $2\theta$ Modus

Im zweiten Abschnitt des Kapitels der integralen Untersuchungen werden die kompositionellen Daten aus dem vorangegangenen Abschnitt mit strukturellen Informationen korreliert. Die Methode der Röntgenpulverdiffraktometrie im  $\theta$ - $2\theta$  Modus kam dabei zur qualitativen Phasenanalyse der Schichtproben sowie zur Bestimmung der Gitterparameter  $a_0$  und  $c_0$  zum Einsatz. Die daraus gewonnenen Informationen waren, wie die der Röntgenfluoreszenzanalyse, nicht oberflächensensitiver sondern integraler Natur. Dies beruht auf der Tatsache,

dass die Informationstiefe beider Techniken, für die gegebenen Ausgangsparameter (Anhang II), weit oberhalb der betrachteten Schichtdicken liegt und somit Informationen über die gesamte Schichtdicke lieferten.

Aus der qualitativen Phasenanalyse für alle hergestellten galliumreichen Schichten folgte, dass die Chalkopyritphase [Mand77][JCPDS 35-1100], die galliumreichen Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  [Mari98] und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  [Mari04] sowie Molybdän [ICSD 76147], das als Substrat vorlag, identifiziert werden konnten (exemplarisch sind Ausschnitte aus den Spektren der Schichten der Probenserie 3 in Abbildung 4.4 gezeigt). Weiterhin ist zu bemerken, dass keine Fremdphasen wie z.B. Kupferselenide ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ), Galliumselenide ( $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GaSe}$ ), letztere weder mit kubischer [ICSD 76754], hexagonaler [ICSD 62925], trigonaler [ICSD 73388] nach monokliner [ICSD 35028,37168] Kristallstruktur, nachgewiesen werden konnten.

Im Folgenden soll die Korrelation zwischen der Komposition der Probe und den auftretenden Phasen betrachtet werden. In [Pala66, Pala67] wurden die Phasenbeziehungen im Pseudo-Zweistoffsystem  $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$  in Abhängigkeit von der Komposition und Temperatur untersucht und zudem im galliumreichen Abschnitt des Phasendiagramms über drei einphasige Bereiche berichtet (Kapitel 2):

- von  $\text{CuGaSe}_2$  bis  $\text{CuGa}_{1.33}\text{Se}_{2.50}$  liegt das Material in der Chalkopyritstruktur vor ( $\beta$ -Phase),
- von  $\text{CuGa}_{2.44}\text{Se}_{4.16}$  bis  $\text{CuGa}_{4.11}\text{Se}_{6.66}$  als  $\delta$ -Phase mit tetragonaler Struktur, die nicht näher beschrieben wird
- und von  $\text{CuGa}_{8.56}\text{Se}_{13.33}$  bis  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  in der Sphaleritstruktur ( $\varepsilon$ -Phase).

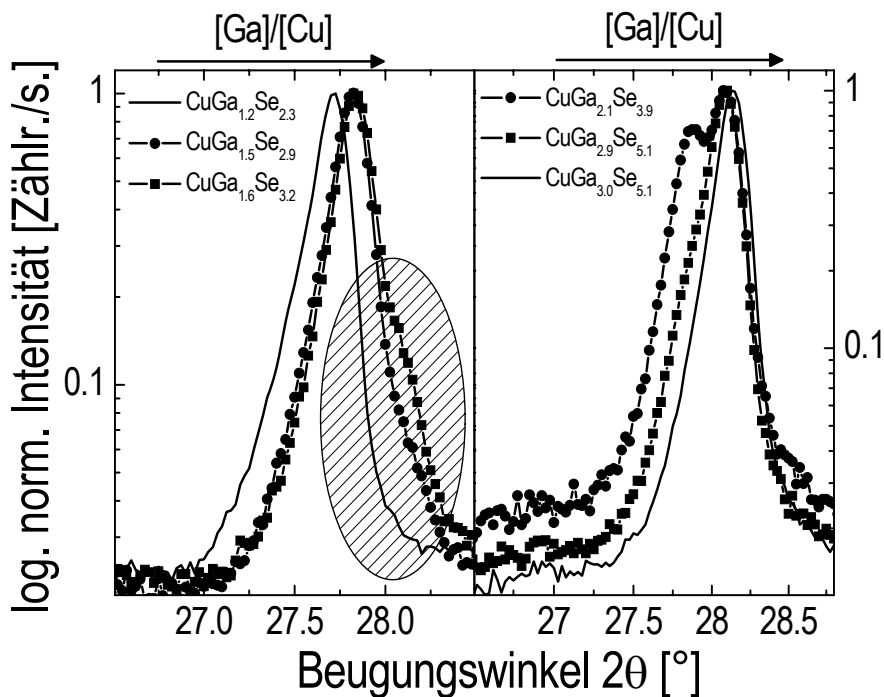
In den zwei Zusammensetzungsbereichen, die von den einphasigen Abschnitten eingeschlossen werden, liegt das Material zweiphasig vor, mit den entsprechenden Kompositionen der Grenzen des Gebietes. Diese Beobachtungen dienen als Anhaltspunkte für eine generelle Einstufung des Verhaltens von mittels CCSVT hergestellter Proben. Da deren Zusammensetzungen auf der Verbindungslinie des entsprechenden Phasendiagramms  $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$  lagen (Abbildung 4.2) und weiterhin eine repräsentative Anzahl von Proben mit Kompositionen von  $\text{CuGa}_{1.1}\text{Se}_{2.1}$  bis  $\text{CuGa}_{5.1}\text{Se}_{8.0}$  vorlag, konnten diese Betrachtungen durchgeführt werden.

In Abbildung 4.3 sind Ausschnitte aus den Beugungsspektren dargestellt, die die 112-Hauptreflexe der dominierenden  $\beta$ - und  $\delta$ -Phase zeigen: Links für Proben die einphasig bzw. nahe der Kompositionsgrenze zum Koexistenzgebiet von Chalkopyrit und  $\delta$ -Phase vorlagen und rechts für Schichten, die im Bereich der Separationslinie zwischen dem Zweiphasengebiet und dem Gebiet, in dem die  $\delta$ -Phase einphasig vorlag. Da sich die Gitterparameter  $a_0$  und  $c_0$  für die galliumreiche Chalkopyritphase und die  $\delta$ -Phase unterscheiden [Mand77, Mari98], waren die 112-Reflexe dieser beiden Phasen um  $\Delta 2\theta \sim 0.3^\circ$  voneinander separiert. Dadurch konnte ein paralleles Auftreten beider Phasen in einer Probe anhand der Reflexaufspaltung erkannt werden. In Abbildung 4.3 sind Messkurven von Proben hervorgehoben, an denen dieses Verhalten beobachtet werden konnte. Wenn der Volumenanteil einer der beiden Phasen deutlich geringer war, konnte ihr Auftreten nur durch eine zusätzlich auftretende Asymmetrie der 112-Reflexe ermittelt werden und nicht durch Reflexaufspaltung. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.3 (links) ein solcher asymmetrischer Bereich des 112-Reflexes hervorgehoben.

Die Unterscheidung von ein- und zweiphasigen Proben konnte auf diese Weise genauer durchgeführt werden, als durch den Nachweis von Zusatzreflexen, die durch die  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Leerstellen-Verbindung ( $\delta$ -Phase mit

Komposition  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  [Mari98], im Gegensatz zur Chalkopyritphase [Mand77], hervorgerufen werden. Diese Zusatzreflexe von  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  treten mit wesentlich niedrigeren Intensitäten auf, als der intensivitätsstärkste Reflex 112 [Mari98]. In Abbildung 4.4 sind die Zusatzreflexe hervorgehoben, die im Beugungsspektrum der Probe  $\text{CuGa}_{1.6}\text{Se}_{3.2}$  nicht bestimmt werden konnten. Deshalb wurde diese Schicht als einphasig identifiziert. Aus der detaillierten Betrachtung des 112-Reflexes, dargestellt in Abbildung 4.3, konnte dies jedoch aufgrund der auftretenden Asymmetrie widerlegt werden. Die Probe war zweiphasig. Die gleiche Vorgehensweise wurde bei der Bestimmung der Kompositionsgrenze zwischen dem Koexistenzgebiet von Chalkopyritphase und  $\delta$ -Phase zum Gebiet, in dem die  $\delta$ -Phase einphasig vorliegt, angewandt (Abbildung 4.3). Basierend auf diesen Ergebnissen konnte die Ausdehnung des Zweiphasengebietes auf Kompositionen von leicht unterhalb von  $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.9}$  bis  $\text{CuGa}_{2.9}\text{Se}_{5.1}$  begrenzt werden.

Ab einer Zusammensetzung von  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  bis  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$  (dies war die am galliumreichsten hergestellte Probe in der untersuchten Probenserie) konnten keine zusätzlich auftretenden Reflexe gefunden werden. Basierend auf der Auswertung der  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen wurden von der Einphasigkeit von Schichten mit integralen Kompositionen in diesem Bereich ausgegangen.



**Abbildung 4.3.** Ausschnitte aus Röntgendiffraktogrammen, die die 112-Hauptreflexe der Chalkopyritphase und Leerstellen-Verbindung ( $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ ) zeigen, für Proben mit Kompositionen nahe den Übergängen von einphasig Chalkopyrit zum Koexistenzgebiet Chalkopyrit- $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  (links) und vom Koexistenzgebiet Chalkopyrit- $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  zum einphasigen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Bereich (rechts). Erkennbar war das Auftreten von zwei Reflexen in den hervorgehobenen Spektren (Punkte, Quadrate) für die Zusammensetzungen  $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.9}$  und  $\text{CuGa}_{1.6}\text{Se}_{3.2}$  (links) und  $\text{CuGa}_{2.1}\text{Se}_{3.9}$  und  $\text{CuGa}_{2.8}\text{Se}_{4.9}$  (rechts), das durch die Koexistenz von Chalkopyrit- und  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase erklärt werden kann. Mit steigendem integralen  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis verschieben sich die Reflexe zu höheren  $2\theta$  Winkel, von  $27.71^\circ$  auf  $28.12^\circ$ .

In CCSVT gewachsenen Proben, im Kompositionsbereich  $\text{CuGaSe}_2$ - $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$ , sind drei Bereiche ermittelt worden, die aufgrund des Auftretens unterschiedlicher Phasen differenziert wurden. Im Folgenden werden diese beschrieben:

- Im integralen Kompositionsbereich von  $\text{CuGa}_{1.1}\text{Se}_{2.1}$  bis zu einem leicht galliumärmeren Wert als  $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.9}$  konnten die Schichten als einphasig, in Chalkopyritstruktur vorliegend, bestimmt werden. Mit zunehmendem Gehalt an Gallium und Selen verschoben sich die Hauptreflexe in diesem Kompositionsbe-

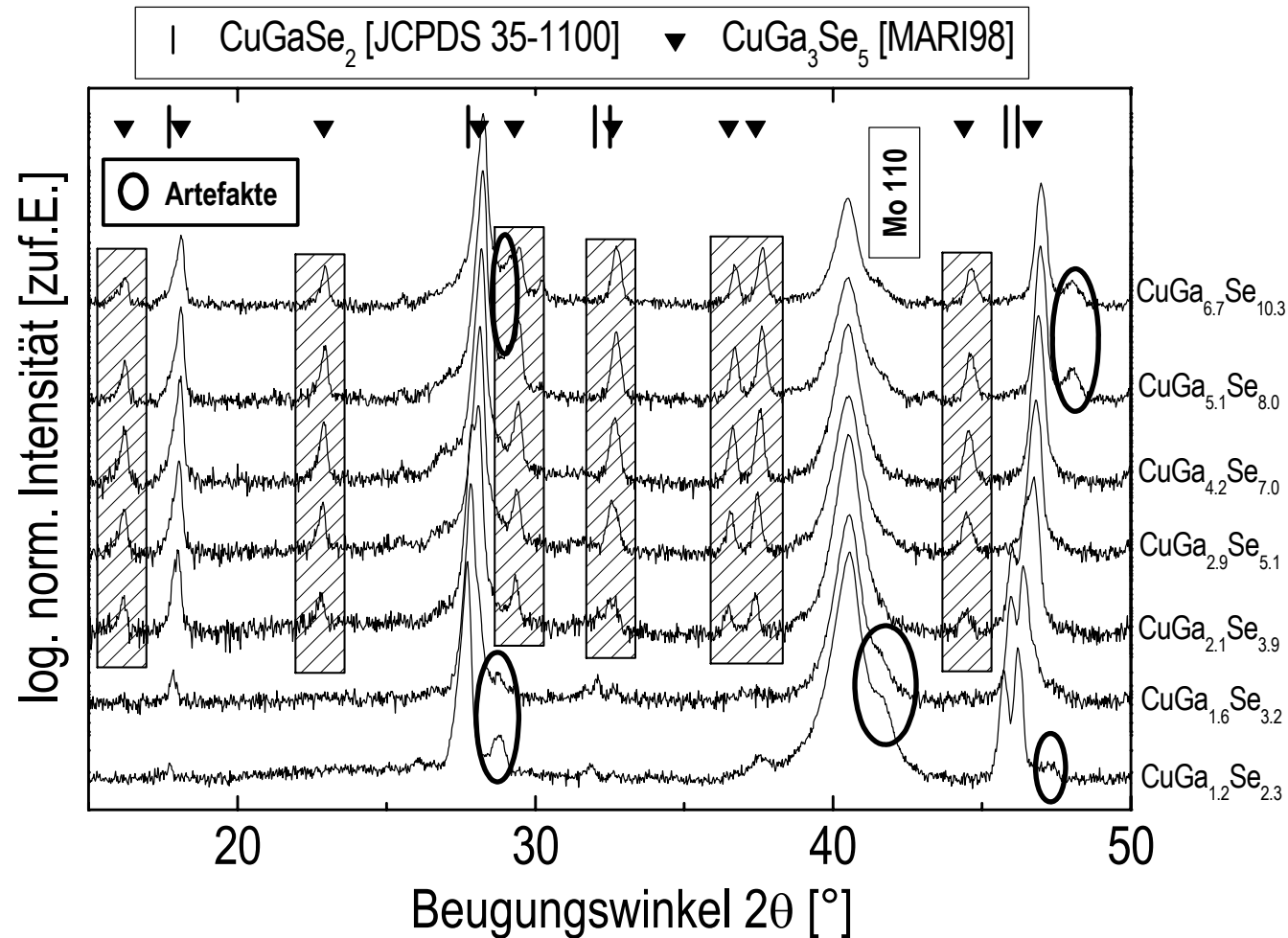
reich zu größeren  $2\theta$ -Winkeln von  $2\theta = 27.71^\circ$  für  $\text{CuGa}_{1.1}\text{Se}_{2.1}$  auf  $2\theta = 27.80^\circ$  für  $\text{Ga}_{1.5}\text{Se}_{2.9}$ . Eine Verringerung der Winkelaufspaltung von charakteristischen Dubletten [Mand77] konnte ebenfalls beobachtet werden – von  $2\theta = 0.48^\circ$  auf  $0.43^\circ$  für 220/204 und von  $2\theta = 0.85^\circ$  auf  $0.75^\circ$  für 312/116. Diese Beobachtungen konnten auf eine Verringerung der Gitterparameter  $a_0$  und  $c_0$  sowie eine Verringerung der tetragonalen Verzerrung  $\eta = c_0 / 2a_0$  zurückgeführt werden. Die Darstellung dieser Parameter in den Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigt dies.

- An diesen Bereich schließt sich das Koexistenzgebiet von Chalkopyritphase und  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  ( $\delta$ -Phase) an, über dessen Existenz bereits in [Pala66, Pala67] berichtet wird. Die Kompositionsgrenzen, bestimmt an den galliumreich hergestellten CCSVT Schichten, weichen jedoch von den Daten aus [Pala66, Pala67] ab und waren  $\sim\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.9}$  -  $\text{CuGa}_{2.9}\text{Se}_{5.1}$ . Es muss jedoch angemerkt werden, dass sich die veröffentlichten Daten auf ein im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches Phasendiagramm bezogen und die Herstellung mittels CCSVT nicht unter Gleichgewichtsbedingungen stattfand (Abschnitt 3.4).
- Alle hergestellten Schichtproben, die höhere Gallium- und Selengehalte als  $\text{CuGa}_{2.9}\text{Se}_{5.1}$  aufwiesen waren einphasig, in der  $\delta$ -Phase vorliegend. Ausgehend von der Zusammensetzung  $\text{CuGa}_{2.9}\text{Se}_{5.1}$  verschob sich die  $2\theta$ -Lage des 112-Reflexes von  $2\theta = 28.12^\circ$  auf  $28.24^\circ$  für die integrale Komposition  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$ . Eine ähnliche Verschiebung mit zunehmender Gallium- und Selenanreicherung wurde auch im zuerst beschriebenen Bereich bestätigt und konnte ebenfalls auf eine Verringerung der Gitterparameter zurückgeführt werden (Abbildung 4.5). Auch die tetragonale Verzerrung nahm ab, wie aus Abbildung 4.6 zu entnehmen ist, und erreichte Werte von  $\eta > 0.997(4)$ , wie in [Dura03, Mari04, Mari98] für Kompaktmaterial vergleichbarer Komposition berichtet. Der quasikubischen Wert von  $\eta = 1$ , bei dem keine Verzerrung mehr vorliegt, wurde jedoch nicht erreicht.

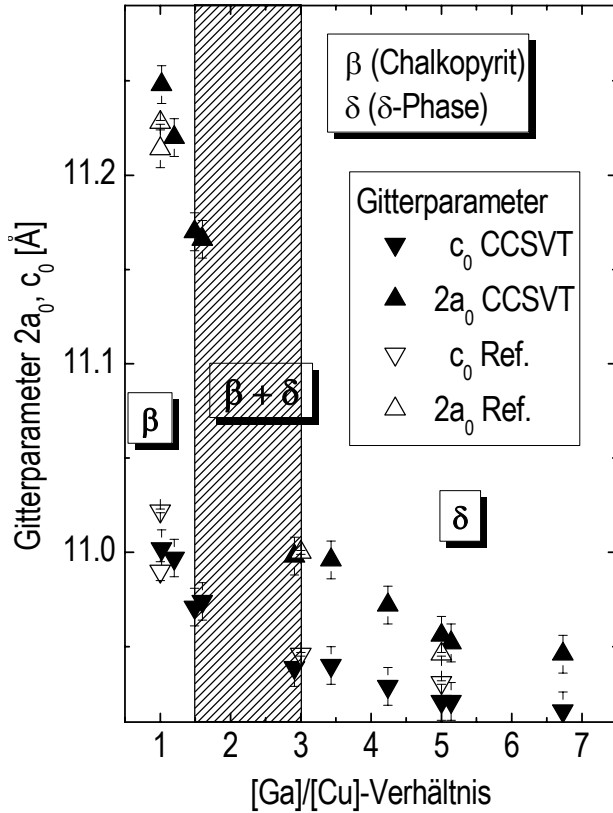
Unter Verwendung der aus Profilanpassungen bestimmten Gitterparameter der galliumreichen Chalkopyritphase und  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  ergab sich für eine Gitterfehlpassung zwischen den Phasen von  $f \sim 1.6\%$  für  $a_0$  und  $f \sim 0.3\%$  für  $c_0$ . Auf diese Werte wird bei der Diskussion der Bildung des Übergangsbereiches zwischen beiden Phasen in Abschnitt 4.3.2 noch eingegangen.



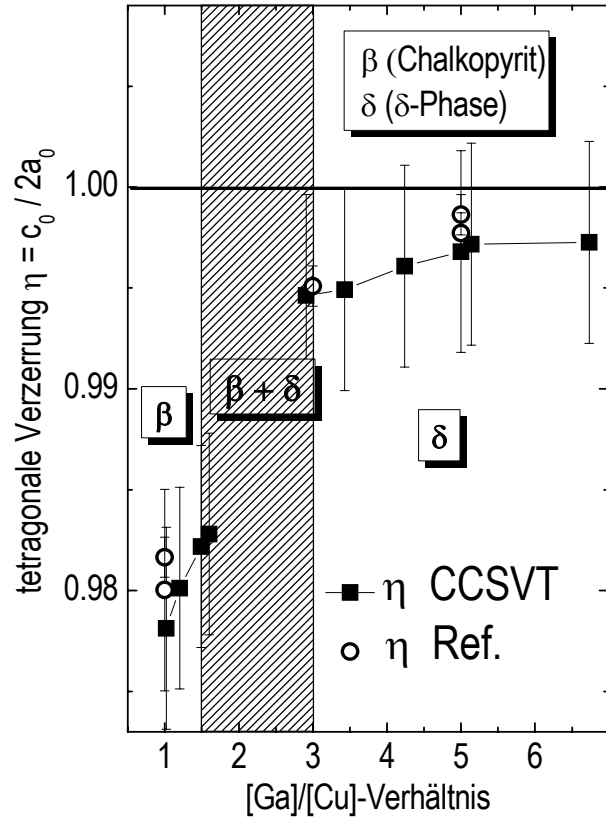
4. Charakterisierung von  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Schichten hergestellt mittels CCSVT



**Abbildung 4.4.** Röntgenbeugungsdiagramme, aufgenommen in  $\theta$ - $2\theta$  Modus mit  $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$  Strahlung, der mittels CCSVT hergestellten  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$  Proben der Serie 3 (Tabelle 4.1) mit integralen  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnissen von 1.2 bis 6.7 (von unten nach oben – integrale Kompositionen rechts). Die Diffraktogramme wurden auf die Intensität der 112-Hauptreflexe normiert und zur besseren Darstellung bezüglich der Intensitätsskala zueinander verschoben. Hervorgehoben sind die Beugungswinkel für  $\text{CuGaSe}_2$  nach [JCPDS 35-1100] (senkrechte Linien) und  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  [Mari98] (Dreiecke), die durch  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  zusätzlich hervorgerufenen Reflexe (schraffierte Rechtecke) sowie durch geometrische Effekte verursachte Artefakte in einigen Aufnahmen (Ellipsen) (Anhang II). Die Beugungsreflexe waren durch  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Verbindungen in der Chalkopyrit- als auch Struktur der Leerstellen-Verbindungen ( $\delta$ -Phase), letzteres für  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnisse größer als 1.6, sowie Molybdän des unter der Schicht befindlichen Substrates eindeutig identifizierbar. Weitere Reflexe, die auf die Existenz von Fremdphasen hinwiesen, wurden nicht nachgewiesen.



**Abbildung 4.5.** Aus denen im  $\theta$ - $2\theta$  Modus aufgenommenen röntgendiffraktometrischen Messungen bestimmte Gitterparameter ( $a_0 \times 2$ ) (Dreiecke) und  $c_0$  (umgekehrte Dreiecke) in Abhängigkeit vom integralen  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis der Schichtproben. Schraffiert ist der zweiphasige Bereich, in dem die Phasen von Chalkopyrit- ( $\beta$ ) und  $\delta$ -Phase parallel auftreten. Referenzdaten von einkristallinem Material [Dura03, Hahn52, Mand77, Mari04, Mari98] (offene Dreiecke) sind ebenfalls eingefügt.



**Abbildung 4.6.** Die aus den in Abbildung 4.5 dargestellten Gitterparametern bestimmte tetragonale Verzerrung  $\eta$  (Quadrate) in Abhängigkeit von der integralen Zusammensetzung der Schichten. Ebenfalls gegeben sind Vergleichsdaten (Kreise) [Dura03, Hahn52, Mand77, Mari04, Mari98].

## 4.2 Oberflächensensitive strukturelle und kompositionelle Schichteigenschaften

Aus den bisherigen Untersuchungen konnte bereits geschlossen werden, dass es möglich war, die kupferarmen Verbindungen der Kompositionen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  mittels CCSVT einphasig herzustellen. Damit war die in der Einleitung formulierte Fragestellung aber noch nicht ausreichend beantwortet. Um ein Modell für die Bildung und das Wachstum dieser Phasen aufzustellen, sind die Schichtproben oberflächensensitiven Messungen unterzogen worden. Die daraus gewonnenen Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt und zusammen mit den bekannten Resultaten der integralen Analysen ausgewertet.

### 4.2.1 Strukturelle Analyse des Schichtmaterials mittels Röntgenpulverdiffraktometrie im Modus streifender Einfall

Die in Kapitel 4.1.2 gezeigten röntgendiffraktometrischen Messungen, aufgenommen im  $\theta$ - $2\theta$  Modus und unter Verwendung von  $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ -Strahlung, haben eine Informationstiefe von  $28\mu\text{m}$  für die Detektion des 112-Reflexes (Tabelle 4.2). Dies liegt weit oberhalb der Schichtdicke der untersuchten Proben von maximal  $4\mu\text{m}$  (Tabelle 4.1). Damit lieferte diese Aufnahmemethode integrale strukturelle Ergebnisse. Unter Veränderung der Aufnahmebedingungen von  $\theta$ - $2\theta$  zum Modus „streifender Einfall“ verringerte sich die Informationstiefe für die betrachteten Proben auf Werte zwischen  $0.8$  und  $4.3\mu\text{m}$  (Tabelle 4.2), in Abhängigkeit vom fest vorgegebenen Einfallswinkel ( $0.5^\circ$  -  $2.0^\circ$ ) zwischen Primärstrahl und Probenoberfläche.

**Tabelle 4.2** Für die unterschiedlichen verwendeten Einfallswinkel, im Modus „streifender Einfall“ bei den Röntgendiffraktionsmessungen, bestimmte Informationstiefen für  $\text{CuGaSe}_2$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  nach [CXRO].

| Einfallswinkel    | $0.5^\circ$              | $0.8^\circ$              | $1.0^\circ$              | $2.0^\circ$              | $2\theta \cong 13.5^\circ$ |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| Informationstiefe | $(0.82-0.85)\mu\text{m}$ | $(1.56-1.59)\mu\text{m}$ | $(2.01-2.05)\mu\text{m}$ | $(4.18-4.26)\mu\text{m}$ | $(28.0-28.5)\mu\text{m}$   |

Von besonderem Interesse war dieser Messmodus, da im Vergleich von oberflächen- zu integral sensitiven Messungen Aussagen über eine vertikale Strukturierung der Schichten getroffen werden konnten, wie in [Nish03] gezeigt wurde. In dem in der vorliegenden Arbeit bearbeiteten System war diese Möglichkeit speziell für die zweiphasigen Proben von Interesse. Die Auswertung von graduellen, kompositionsabhängigen Änderungen innerhalb einer Phase [Köts03] wurde nicht vorgenommen, da u.a. der Messaufbau die erforderliche Genauigkeit der Probenpositionierung nicht zuließ.

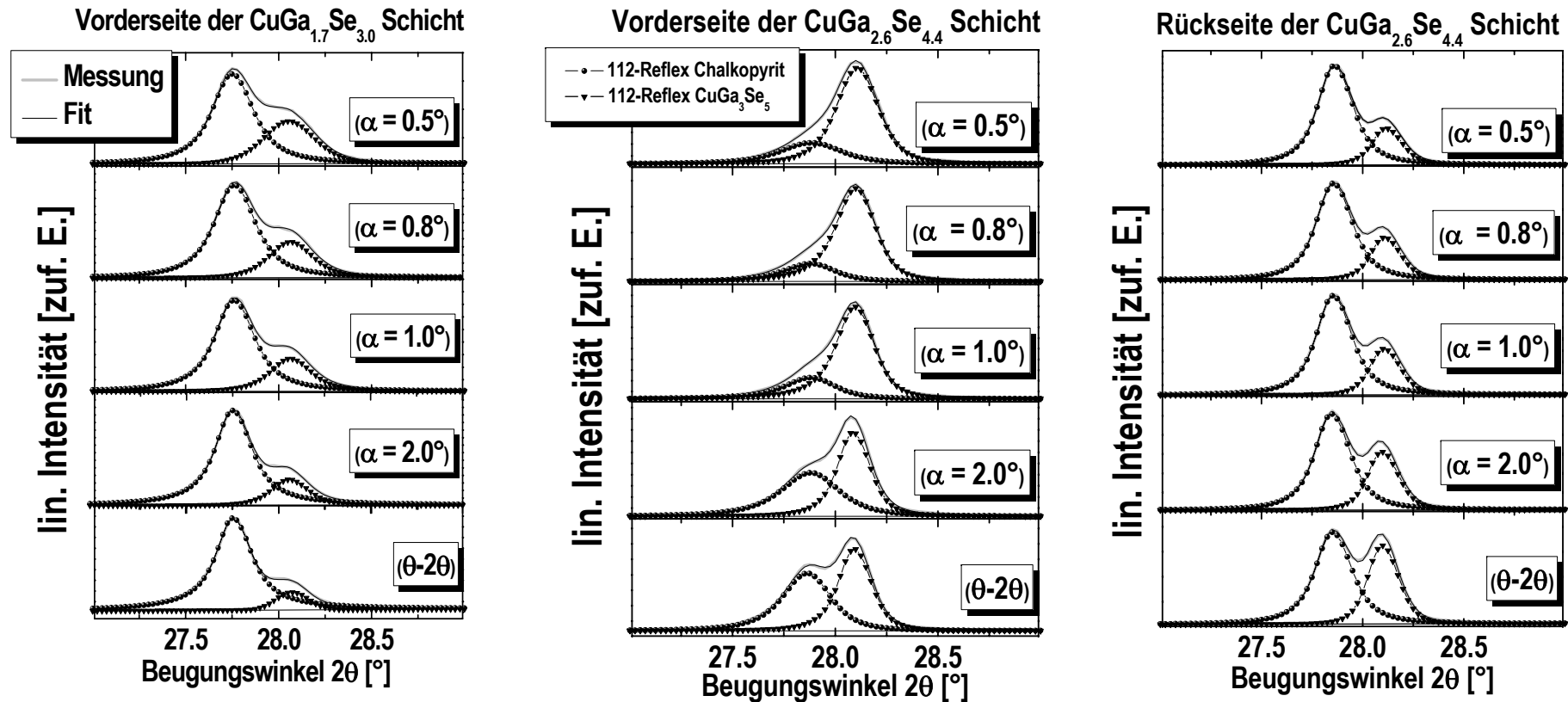
Zwei Proben –  $\text{CuGa}_{1.7}\text{Se}_{3.0}$  und  $\text{CuGa}_{2.6}\text{Se}_{4.4}$  – sind einer Messserie, unter Verwendung aller in Tabelle 4.2 aufgeführten Einfallswinkel, unterzogen worden. In Abbildung 4.7 sind Ausschnitte aus diesen Röntgenmessungen dargestellt, die die 112-Reflexe der Chalkopyritphase und von  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  zeigen – von oben nach unten mit zunehmendem Einfallswinkel, also abnehmender Oberflächensensitivität. Die Darstellungen (links und Mitte) zeigen Detailspektren, die von der Vorderseite dieser Proben ( $\text{CuGa}_{1.7}\text{Se}_{3.0}$  und  $\text{CuGa}_{2.6}\text{Se}_{4.4}$ ) aufgenommen worden sind. Die rechte Abbildung zeigt die Aufnahme von der Rückseite von letzterer Schicht ( $\text{CuGa}_{2.6}\text{Se}_{4.4}$ ). Die Rückseite wurde mittels eines Abziehprozesses für die Messung zugänglich gemacht, der in [Fuer05, Meed03] beschrieben ist.

Die Vorderseitenaufnahmen zeigten deutlich, dass sich das Intensitätsverhältnis mit abnehmender Oberflächensensitivität zugunsten der Chalkopyritphase verschiebt, was durch eine räumliche Trennung beider Phasen in dem Sinne erklärt werden konnte, dass sich die  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase auf der Chalkopyritphase befindet. Diese Vermutung wurde durch die Aufnahmeserie von der Rückseite bestätigt, bei der sich das Intensitätsverhältnis, mit abnehmender Oberflächensensitivität, zugunsten von  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  verschob – in diesem Fall bezog sich Oberflächen(sensitivität) auf die Oberfläche der Rückseite. Zur besseren Darstellung sind in den Detailspektren die 112-Reflexe beider Phasen mit Pearson-IV Profilfunktionen und unter Verwendung einer Näherung für die  $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ -Aufspaltung nach [Allm94] angepasst worden (Abbildung 4.7). Eine quantitative, tiefenabhängige Auswertung bezüglich der genauen Phasenanteile war nicht möglich, da:

- Erstens das vorhandene Strukturmodell nach [Mari98] für die  $\delta$ -Phase mit der Komposition  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  die Kristallstruktur dieser Verbindung ungenügend genau beschrieb, siehe dazu Kapitel 5.
- Zweitens keine  $\varphi$ -Rotation während der Messung mit streifendem Einfall angewandt und somit der Einfluss der Textur nicht ausgeschlossen werden konnte. Dieser Einfluss ist für die qualitative Beurteilung unerheblich, da sich die absolute Probenposition während der Messungen mit streifendem Einfall für die unterschiedlichen verwendeten Einfallswinkel nicht änderte.
- Und drittens schwerwiegende Einflüsse wie Rauigkeit, Korngrößenverteilung und die bei sehr geringen Einfallswinkeln auftretende Totalreflexion vernachlässigt wurden.

Dieses Verhalten konnte in demselben Maße für alle zweiphasig hergestellten Schichtproben beobachtet werden, unabhängig ob diese nach dem Regime 1 oder 2 (Abschnitt 3.5) synthetisiert worden sind. Für alle Proben, die als einphasig charakterisiert worden sind, konnten keine Unterschiede zwischen Vorder- und Rückseitenaufnahmen festgestellt werden, außer für die Probe der Zusammensetzung  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$ . Dieser Probe ist ein eigener Abschnitt gewidmet (Abschnitt 4.5).

4. Charakterisierung von  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Schichten hergestellt mittels CCSVT



**Abbildung 4.7.** Ausschnitte aus röntgendiffraktometrischen Aufnahmen von der Vorderseite einer  $\text{CuGa}_{1.7}\text{Se}_{3.0}$  Schicht (links) und einer  $\text{CuGa}_{2.6}\text{Se}_{4.4}$  Probe von der Vorder- (mitte) und der Rückseite (rechts). Die Spektren sind im Modus „streifender Einfall“ mit voneinander verschiedenen Einfallswinkeln von  $0.5^\circ$ ,  $0.8^\circ$ ,  $1.0^\circ$  und  $2.0^\circ$  (von oben nach unten) und im  $\theta-2\theta$  Modus (unterste Darstellung) gemessen worden. Gezeigt sind die 112-Hauptreflexe der Chalkopyrit- bei  $2\theta = 27.7^\circ$  und  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase bei  $2\theta = 28.1^\circ$ . Mit abnehmender Oberflächensensitivität der Messung von den Vorderseiten verringerte sich das Intensitätsverhältnis des 112-Reflexes von  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  zum 112-Reflex der Chalkopyritphase. Der umgekehrte Effekt trat bei den Messungen von der Rückseite auf. Die Anpassungen der Reflexe wurden unter Verwendung von zwei Pearson-IV Profildfunktionen [Ditt89], die mit einer Näherung für die  $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$  Aufspaltung aus [Allm94] gekoppelt wurden, durchgeführt.

## 4.2.2 Untersuchung der oberflächensensitiven, kompositionellen Schichteigenschaften

Die Kombination von strukturellen und kompositionellen Daten, wie für die integrale Untersuchung in Abschnitt 4.1 vorgenommen, setzte analoge tiefenabhängige Sensitivitäten der Methoden voraus. Die Messung der Kupfer- und Gallium  $L_{2,3}M_{4,5}$ -Röntgenemissionstrahlung unter Verwendung der in Anhang I beschriebenen Messparameter ist vergleichbar mit der Informationstiefe der Röntgendiffraktometrie bei streifendem Einfall, unter einem Winkel von  $\alpha = 0.5^\circ$ . [Die ermittelten Informationstiefen in Abhängigkeit von der Komposition und gemessenen Röntgenemissionsstrahlung sind in Anhang II tabellarisch gegeben.] An den Proben der Serie 3 (Tabelle 4.1) wurden Messungen von der Vorder- und Rückseite vorgenommen, außer von der Schicht der Komposition  $\text{CuGa}_{1,1}\text{Se}_{2,1}$ , von der lediglich die Vorderseite vermessen wurde. Die durch den Vergleich der Spektren erhaltenen qualitativen kompositionellen Ergebnisse waren einerseits integraler Natur über die untersuchte Informationstiefe, zum anderen auch repräsentativ für die laterale Elementverteilung. Letzteres traf zu, da die Größe des für die Fluoreszenzmessungen mittels Synchrotron verwendeten Lichtfleckes von  $3\text{mm}^2$  (Anhang I) im Vergleich zu den auftretenden Korngrößen groß war und damit eine gute Statistik sicherte. Vergleichend dargestellt (Abbildungen 4.8 und 4.9) sind Ausschnitte aus den Röntgenemissionsspektren, die die charakteristischen Kupfer- ( $L_{3M_{4,5}}$  und  $L_{2M_4}$ ) und Galliumemissionslinien ( $L_{3M_1, L_{2M_1}}$ ,  $L_{3M_{4,5}}$  und  $L_{2M_4}$ ) zeigen. Diese wurden auf die Intensität der Cu  $L_{3M_{4,5}}$ -Emissionslinie normiert. In Abbildung 4.8 sind die Detailspektren der von den Vorder- und Rückseiten aufgenommenen Messungen jeweils einer Probenkomposition miteinander dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die Intensität des Galliumsignals der Vorderseitenmessung stets höher war, als die des entsprechenden Rückseitenspektrums. Aus der Kombination mit den oberflächensensitiven strukturellen Ergebnissen (Abschnitt 4.2.1) konnten drei verschiedene Probentypen anhand der Intensitätsdifferenzen voneinander unterschieden werden:

- Geringe Intensitätsunterschiede zwischen Vorder- und Rückseitenmessung  $\Delta I < 5\%$  (Galliumgradient)
- Die Differenz der Intensitäten der Galliumemissionen zwischen Vorder- und Rückseitenmessung ist gering für die Proben  $\text{CuGa}_{4,2}\text{Se}_{7,0}$  und  $\text{CuGa}_{5,1}\text{Se}_{8,0}$ . Die strukturellen Analysen der Röntgenmessungen im streifenden Einfall ergaben, dass diese Schichten einphasig vorlagen. Somit konnte die Intensitätsdifferenz durch das Auftreten eines Galliumgradienten zwischen den Vorder- und Rückseiten der Schichten erklärt werden – mit abnehmendem Galliumgehalt von der Vorder- zur Rückseite. Dies konnte mit der Prozesscharakteristik des CCSVT-Prozesses erklärt werden (Kapitel 3), da das Gallium von der Oberfläche ausgehend angelagert wird.
- Intensitätsunterschiede zwischen Vorder- und Rückseitenmessung von  $\Delta I < 25\%$  (zweiphasig)
- Deutlicher war der Unterschied der Intensitäten der Röntgenemissionslinien für die Proben  $\text{CuGa}_{1,6}\text{Se}_{3,2}$ ,  $\text{CuGa}_{2,9}\text{Se}_{5,1}$  sowie  $\text{CuGa}_{6,7}\text{Se}_{10,3}$ . Unter Verwendung der oberflächensensitiv gewonnenen strukturellen Daten konnte das Verhalten der Probe  $\text{CuGa}_{1,6}\text{Se}_{3,2}$  erklärt werden. Das durch die Rückseitenmessung untersuchte Schichtmaterial lag vollständig als galliumreiche Chalkopyritphase vor. Bei der Vorderseitenmes-

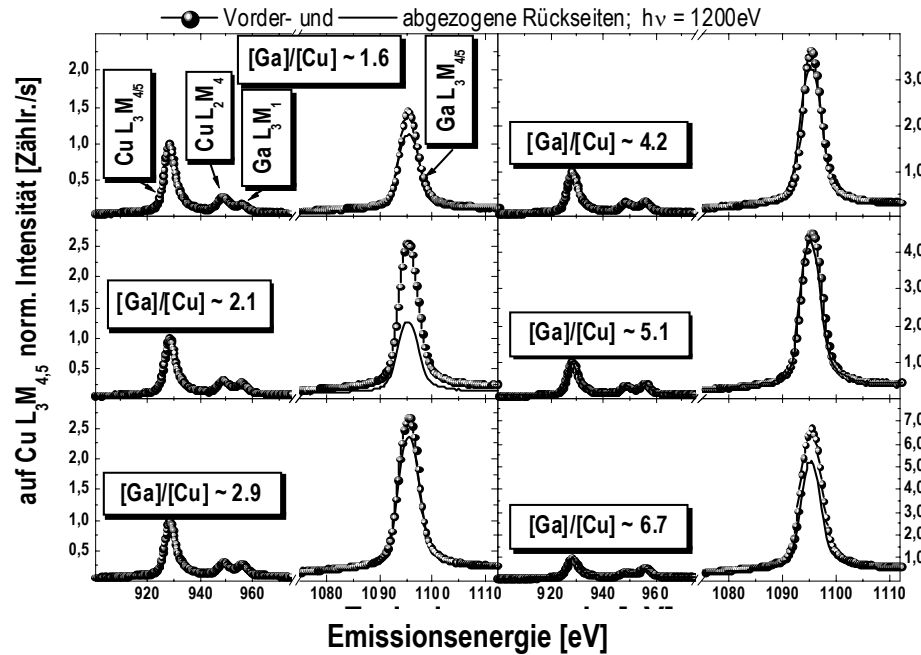
sung wurde ein Gemisch aus Chalkopyritphase mit einem geringen Anteil  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  vermessen (Abschnitt 4.2.1), wobei sich das  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  auf der Chalkopyritphase befand.

Für die Probe  $\text{CuGa}_{2.9}\text{Se}_{5.1}$  verhielt es sich umgekehrt. Bei der Vorderseitenmessung konnte nur ein der  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase entsprechendes  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis von 3.0 ermittelt werden. Ein geringer Anteil von Chalkopyritphase bei der Rückseitenmessung war für die niedrigere Galliumintensität verantwortlich. Der Anteil der  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase, der für die  $\text{CuGa}_{1.6}\text{Se}_{3.2}$ -Probe mittels der Vorderseitenmessung berücksichtigt worden ist, konnte ebenso wie der mittels der Rückseitenmessung vermessene Anteil der Chalkopyritphase  $\text{CuGa}_{2.9}\text{Se}_{5.1}$ -Probe nicht bestimmt werden. Auf die Eigenschaften der Probe  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$  wird in Abschnitt 4.5 eingegangen.

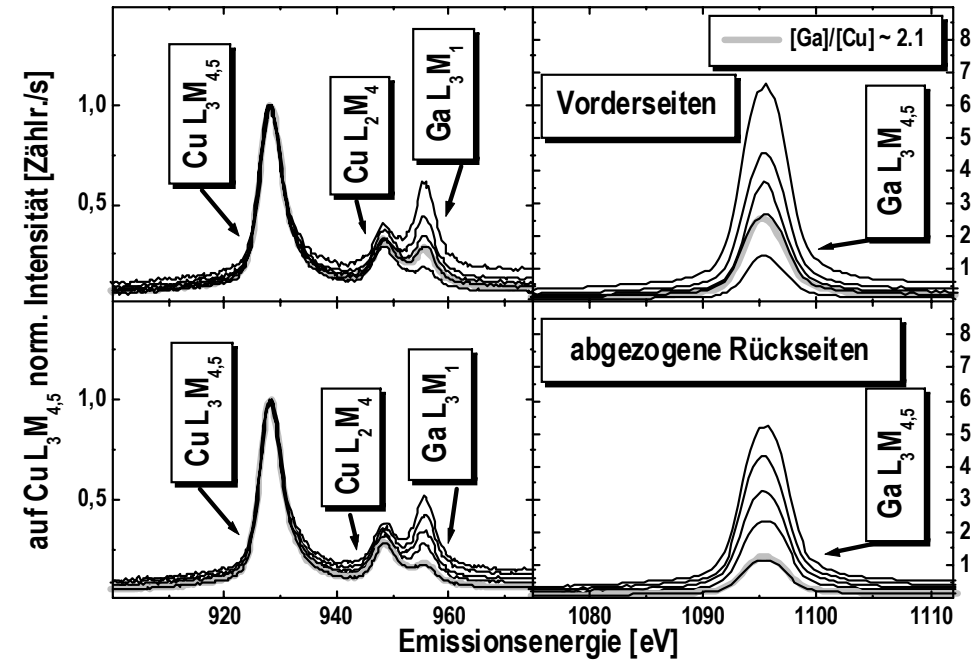
- Ein Intensitätsunterschied zwischen Vorder- und Rückseitenmessung von  $\Delta I \approx 95\%$  (zweiphasig)
- Die Differenz der Galliumintensitäten für die Probe  $\text{CuGa}_{2.1}\text{Se}_{3.9}$  war mit  $\approx 95\%$  hoch, im Vergleich zu den anderen beobachteten Intensitätsunterschieden. Beim Vergleich der Vorder- und Rückseitenmessungen aller Schichten untereinander (Abbildung 4.9) war auffällig, dass die Vorderseitenmessung der Probe  $\text{CuGa}_{2.9}\text{Se}_{5.1}$  und die Rückseitenmessung der Probe  $\text{CuGa}_{1.6}\text{Se}_{3.2}$  mit den entsprechenden Vorder- und Rückseitenspektren der Schicht  $\text{CuGa}_{2.1}\text{Se}_{3.9}$  nahezu identisch waren. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Probe  $\text{CuGa}_{2.1}\text{Se}_{3.9}$  zweiphasig vorlag und zudem eine Schichtfolge aufwies, bei der sich die  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase auf der Chalkopyritphase befand. Unter Berücksichtigung der Schichtdicke von  $1.6 \mu\text{m}$  und der Informationstiefe der Methode von  $1 \mu\text{m}$  konnte das Verhältnis der beiden Phasen auf annähernd 1:1 abgeschätzt werden.

Diese Resultate bestätigten die aus strukturellen Untersuchungen gewonnenen Schlussfolgerungen, dass sich eine Phase der Komposition  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  auf einer galliumreichen Chalkopyritphase mit einer Zusammensetzung von  $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.8}$  bildet. Unter Umwandlung der galliumreichen Chalkopyritphase durch Gallium- und Selenanreicherung lag die Schicht, bei Erreichen der integralen Komposition von  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ , einphasig in der Struktur dieser Verbindung vor. Bei weiterer Anreicherung der Schichten mit Gallium und Selen bildete sich ein Galliumgradient zwischen der Vorder- und Rückseite der Schichten, die einphasig vorlagen, aus. Die Formierung einer neuen Phase im Zusammensetzungsbereich von  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ - $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  konnte nicht ermittelt werden.

#### 4. Charakterisierung von $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Schichten hergestellt mittels CCSVT



**Abbildung 4.8.** Mittels Synchrotronstrahlung angeregter ( $h\nu = 1200\text{eV}$ ) Röntgenemissionsspektroskopie aufgenommene Kupfer- und Galliumemissionslinien von Proben der Probenserie 3 (Tabelle 4.1), aufgezeichnet von der Vorderseite (Linien) der Proben, als auch von den Mo/Glas Substraten abgezogenen Rückseiten (Kreissymbole). Alle Spektren wurden auf die Intensität der  $\text{Cu L}_{3,4,5}$ -Emission normiert. Verglichen werden in dieser Graphik jeweils die Vorder- und Rückseitenmessungen der Proben.



**Abbildung 4.9.** Darstellung der selben Spektren wie in Abbildung 4.8, jedoch in dieser Abbildung als Vergleich jeweils aller Vorder- (oben) und Rückseitenmessungen (unten) untereinander. Hervorgehoben (dick-grau) ist das Spektrum der Probe mit dem integralen  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis von 2.1.



### 4.3 Untersuchung der Schichten mittels lokal aufgelöster Methoden

Neben den Beweisen dafür, dass mit dem CCSVT Verfahren einphasiges Schichtmaterial der Kompositionen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  hergestellt werden konnte, wurde mittels der oberflächensensitiven Analytiken gezeigt, dass es zu einer graduellen Umwandlung der Schichten, parallel zur Schichtoberfläche, kam – die Chalkopyritphase wurde durch Gallium- und Selenanreicherung in die  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase umgewandelt. Auf diesen Beobachtungen basierte die Annahme, dass sich in zweiphasigen Schichten ein Übergangsbereich zwischen den koexistierenden Phasen ausbildete. Weiterhin konnte angenommen werden, dass die Entfernung dieses Bereiches zur Rückseite kompositionsabhängig war und nur geringe laterale Unterschiede in der Entfernung von der Schichtoberfläche aufzeigte.

Die Möglichkeit, zweiphasige Schichtproben einfach herstellen zu können, ermöglichte es, den noch verbleibenden Fragen zum Bildungsmodell nachzugehen – der Ausdehnung und den Eigenschaften des Übergangsbereiches zwischen der Chalkopyrit- und  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase, und zwar lokal aufgelöst mit der Elastischen Rückstreudetektionsanalyse und der Transmissionselektronenmikroskopie.

#### 4.3.1 Tiefenabhängige Kompositionsanalyse des Schichtmaterials mittels ERDA

Die elastische Rückstreudetektionsanalyse (ERDA) ermöglichte eine tiefenaufgelöste, absolute Kompositionsuntersuchung, sodass z.B. für zweiphasige Schichtproben die Lage des vermuteten Übergangsbereiches bezüglich der Oberfläche bestimmt und die ermittelten Zusammensetzungen mit denen der bereits vorgestellten Untersuchungen verglichen werden konnten.

Von den Proben der Serie 3 (Tabelle 4.1) sind Messungen von den Schichtvorderseiten durchgeführt worden. Die dabei detektierten Hauptelemente waren Kupfer, Gallium und Selen sowie Molybdän vom Substrat.

Von besonderem Interesse war die Betrachtung des tiefenabhängigen Verhaltens der Kupfer- und Galliumkonzentrationen, da an diesen Größen der kompositionelle Übergang von  $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.8}$  zu  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  am deutlichsten erkannt werden konnte. In Abbildung 4.10 sind die ERDA Messdaten für die Probe  $\text{CuGa}_{2.1}\text{Se}_{3.9}$  dargestellt. Für diese Schicht konnte eindeutig die Zweiphasigkeit nachgewiesen werden, sowie eine annähernde Gleichverteilung der Phasenanteile (Abschnitt 4.2.2). Wenn sich die Vermutungen bestätigten, dass erstens ein struktureller und kompositioneller Übergangsbereich in zweiphasigen Proben vorliegt und zweitens die Entfernung dieses Bereiches von der Schichtoberfläche nur geringen lateralen Tiefenvariationen unterlag, dann sollte eine stufenförmige Veränderung der tiefenabhängigen Konzentrationen von Gallium und Kupfer zu beobachten sein. Aus Abbildung 4.10 wird deutlich dass eine solche Stufe in der Darstellung der relativen Anteile zwar auftrat (hervorgehoben in Abbildung 4.10), jedoch nur schwer erkennbar war. Aus diesem Grund sind die  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnisse in Abhängigkeit von der Entfernung zur Schichtoberfläche aufgetragen worden (Abbildung 4.11). Auf diese Weise war die Stufe deutlicher zu erkennen und die aufgestellten Vermutungen konnten bestätigt werden. Daraus konnte die Ausdehnung des Übergangs bezogen auf die Schichtoberfläche für die  $\text{CuGa}_{2.1}\text{Se}_{3.9}$  Probe auf 500-700 nm abgeschätzt werden.

Eine Galliumanreicherung ist an der Oberfläche der  $\text{CuGa}_{1.6}\text{Se}_{3.2}$  Schicht aus Abbildung 4.11 zu erkennen, jedoch erreichte das  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$  - Verhältnis nicht den für  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  erwarteten Wert von 3.0. Da diese Phase

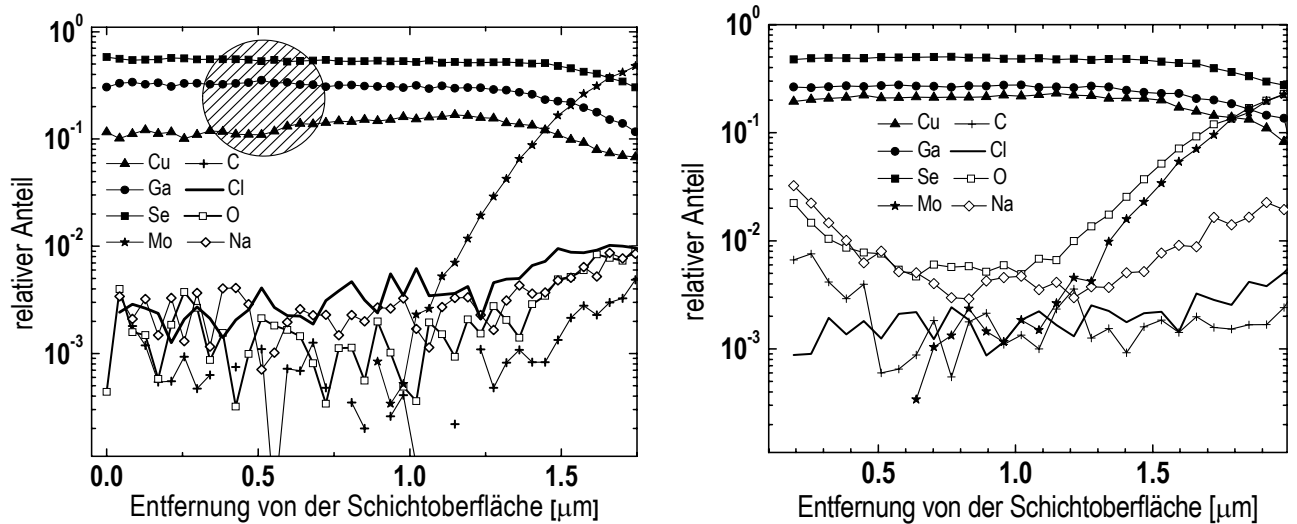
aber bereits mittels integraler und oberflächensensitiver Röntgenbeugungsexperimente an der Oberfläche der Schicht nachgewiesen worden ist (Abschnitte 4.1.2, 4.2.1), lag der Schluss nahe, dass die Dicke dieser Schicht im Bereich weniger Nanometer lag. Somit konnte die Lage des Übergangsbereiches in dieser Probe auf eine Ausdehnung im Bereich von 0-150 nm Entfernung von der Schichtoberfläche abgeschätzt werden. Zudem konnte die Existenz von Galliumgradienten in den Schichtproben  $\text{CuGa}_{2.9}\text{Se}_{5.1}$ ,  $\text{CuGa}_{4.2}\text{Se}_{7.0}$  und  $\text{CuGa}_{5.1}\text{Se}_{8.0}$  bestätigt werden (siehe Abbildung 4.11 und die linearen Anpassungen an die Messdaten darin). Dies bestärkte die Ergebnisse der oberflächensensitiven kompositionellen Untersuchung (Abschnitt 4.2.2). Des Weiteren konnten Verunreinigungen der Schichten durch Kohlenstoff, Chlor, Sauerstoff und Natrium nachgewiesen werden (Abbildung 4.10), die auch in Schichten der Komposition  $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ , hergestellt mittels CCSVT nach dem Standard-Prozessregime (Abschnitt 3.4), gefunden wurden [Rusu04]:

- Natrium war im Fensterglas-Substrat vorhanden und diffundierte während des Prozessierens durch die Molybdänschicht in die  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$  Schicht (Kapitel 3.4).
- Der Nachweis von Sauerstoff wurde auf Verunreinigungen der Prozessgase und die Exposition von sowohl Quellmaterial als auch der Substrate gegenüber der Umgebungsatmosphäre zurückgeführt.
- Chlor war als Teil des Gasgemisches  $\text{H}_2/\text{HCl}$  in beiden Depositionsschritten (Abschnitt 3.4) vorhanden.
- Die Kohlenstoffverunreinigung trat aufgrund der Verwendung eines Quellbootes und Blockes aus Graphit (Abschnitt 3.3) sowie wegen Kontamination der Substrate, des Quellmaterials und der verwendeten Gase auf.

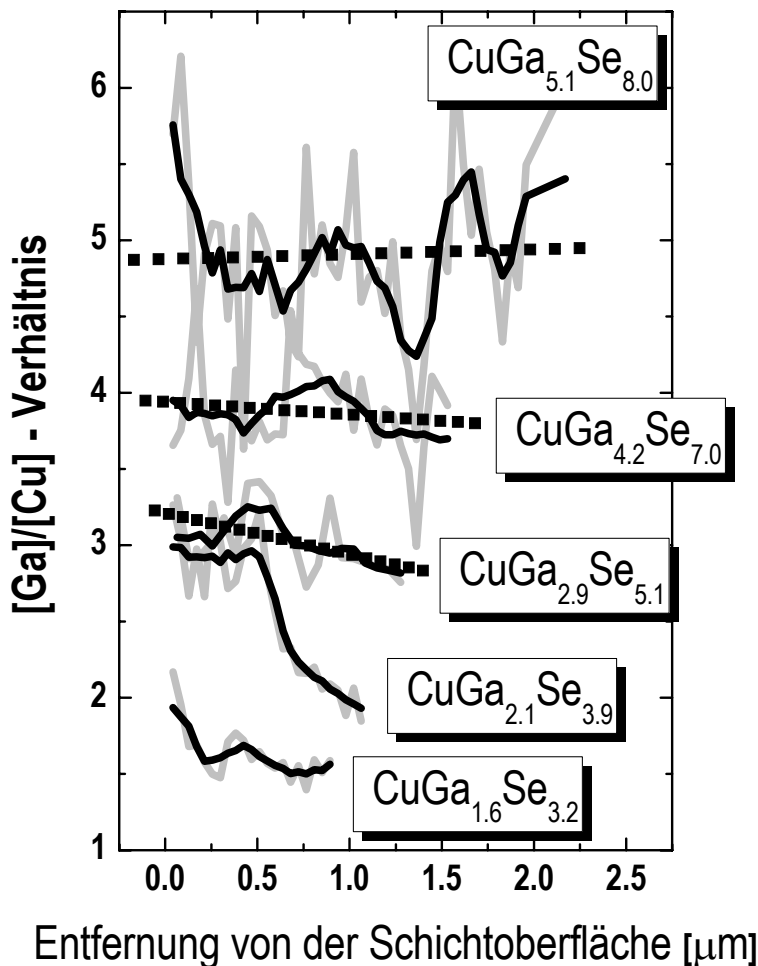
In Schichten, die nach dem Standard-Prozessregime (Abschnitt 3.4) hergestellt wurden, konnte ein Konzentrationsprofil der Spurenelemente Natrium und Sauerstoff beobachtet werden (Abbildung 4.10), so auch berichtet in [Rusu04]. Dies war nicht der Fall für die galliumreich hergestellten Schichten (Abbildung 4.10). Eine Begründung dafür kann die längere Dauer von  $t_2$  und somit eine längere Prozessierung bei erhöhter Temperatur sein (Abschnitt 3.5). Die um den Faktor 10 höhere Konzentration an Sauerstoff in der Standardprobe, im Vergleich zur galliumreich prozessierten Schicht, konnte nicht erklärt werden (Abbildung 4.10).

Die zunehmende Rauigkeit der Proben war Grund für die schlechter werdende Statistik in der Darstellung der  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnisse (Abbildung 4.11), bei wachsendem Gallium- und Selengehalt. Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abschnitt 4.4.2) bestätigten diese Vermutung. Als ein weiterer Effekt der Oberflächenrauigkeit in einem Bereich von mehreren 100 nm war das Auftreten von Molybdänsignalen weit unterhalb der ermittelten mittleren Schichtdicken zu bewerten. So konnte Molybdän bei der Probe  $\text{CuGa}_{1.6}\text{Se}_{3.2}$  in 900 nm Abstand von der Schichtoberfläche detektiert werden, bei einer mittleren Schichtdicke von 1250 nm; bei der Probe  $\text{CuGa}_{5.1}\text{Se}_{8.0}$  hingegen trotz einer Schichtdickenerhöhung auf  $3.1\mu\text{m}$  bereits bei  $1.2\mu\text{m}$ .

#### 4. Charakterisierung von $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Schichten hergestellt mittels CCSVT



**Abbildung 4.10.** ERDA Spektrum der Probe  $\text{CuGa}_{2.1}\text{Se}_{3.9}$  (links) und einer  $2\mu\text{m}$  dicken  $\text{CuGaSe}_2$ -Standardabsorberschicht (rechts). Die  $\text{CuGa}_{2.1}\text{Se}_{3.9}$ -Schicht zeigt mit zunehmender Entfernung von der Schichtoberfläche eine Verringerung des Gallium- sowie eine Erhöhung des Kupfergehaltes bei  $\approx 600\text{nm}$  (hervorgehoben). Kontaminationen durch Kohlenstoff, Natrium, Chlor, Stickstoff, Sauerstoff sowie Molybdänsignale vom Substrat wurden detektiert.



**Abbildung 4.11.** Aus den ERDA Messungen bestimmte  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnisse von Proben der Serie 3 (Tabelle 4.1). Deutlich erkennbar war in dieser Darstellung eine Stufe in der Darstellung des  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnisses der Proben  $\text{CuGa}_{1.6}\text{Se}_{3.2}$  und  $\text{CuGa}_{2.1}\text{Se}_{3.9}$  - in Entfernungen von  $\approx 150\text{nm}$  bzw.  $\approx 600\text{nm}$  von der Schichtoberfläche. Für die zuvor als einphasig bestimmten Schichtproben wurden die Daten zur Veranschaulichung des auftretenden Galliumgradienten linear angepasst (gepunktet). Die schlechter werdende Messstatistik, mit zunehmendem  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis der Proben, basierte auf der stark ansteigender Oberflächenrauigkeit dieser Proben (Abschnitt 4.4.2).

### 4.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie an $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Schichtmaterial

Basierend auf den ERDA-Messungen (Abschnitt 4.3.1) konnte die Existenz eines Übergangsbereiches in zweiphasigen – (Chalkopyrit- und  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase) – Schichtproben nachgewiesen und dessen Ausdehnung auf einige hundert Nanometer abgeschätzt werden. Die Untersuchung von Strukturen dieser Größenordnung mit der Zielstellung, lokal aufgelöst, strukturelle und kompositionelle Daten sowie Abbildungen dieses Bereiches zu erhalten, bot sich die Transmissionselektronenmikroskopie als probate Technik an. Zu diesem Zweck ist eine Schichtprobe mittels CCSVT gezielt zweiphasig hergestellt worden, in der beide Phasen zu annähernd gleichen Anteilen vorliegen. Letzteres, um in grober Näherung die Lage des Übergangs, bezogen auf die Schichtoberfläche, mit der Schichtmitte zu kennen.

In der weiteren Beschreibung der Transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung werden die Chalkopyrit- und  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phasen, die in der analysierten Probe vorlagen als Phasen 1 und 2 bezeichnet.

Das größte Problem bei der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung stellten die geringen bis nicht vorhandenen Kontrastunterschiede zwischen den Probenbereichen der Phasen 1 und 2 dar, was aus den Abbildungen 4.12 und 4.13 deutlich wurde. Auf diesen ist jeweils dieselbe Stelle der untersuchten Probe in Hellfeldabbildungen dargestellt, der Übergang jedoch nicht nachweisbar. Erst durch zusätzliche kompositionelle und strukturelle Untersuchungen konnte die Lage dieses Bereiches bestimmt werden. Auf diese Analysen und damit die Möglichkeit der Differenzierung der Phasen 1 und 2 wird im Folgenden genauer eingegangen.

Die Abbildungen 4.12, 4.13 und 4.17 wurden so aufgenommen, dass die in der Heterostruktur unter der  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Schicht befindliche Molybdänschicht dem unteren Bildrand entsprach. Die Lage des Übergangsbereiches wurde als Entfernung zu dieser angegeben.

Aufgrund der Präparation (Anhang II) war diese Molybdänschicht jedoch nicht mehr in den TEM-Präparaten vorhanden.

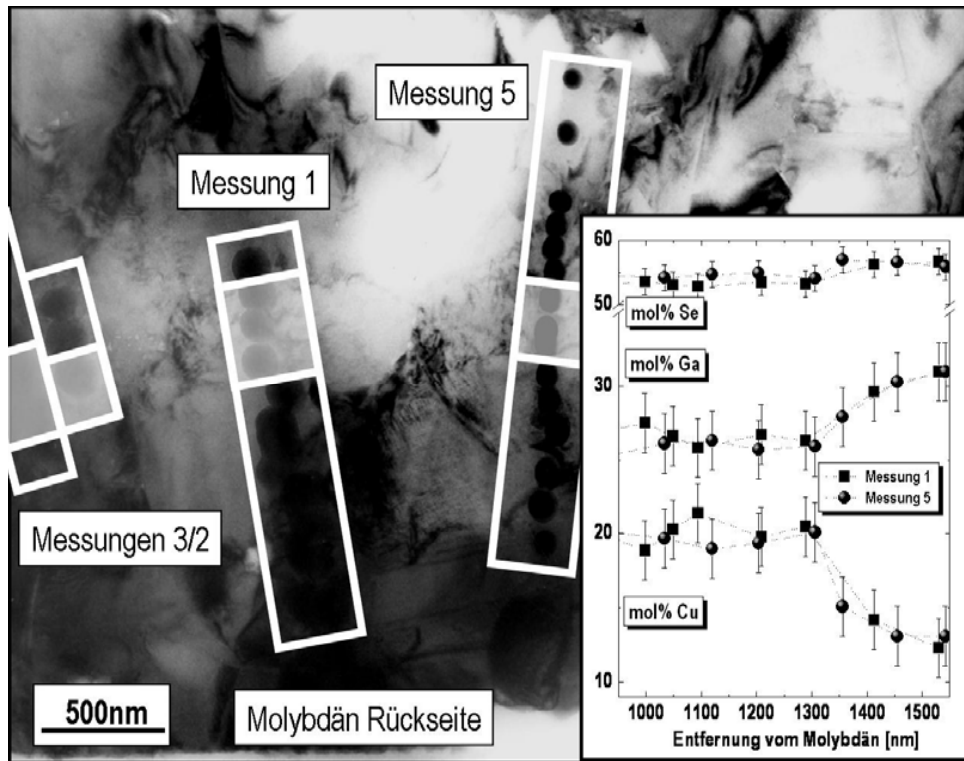
Zur exakteren Bestimmung der Entfernung des Übergangsbereiches von der Molybdänrückseite sind EDX (Energiedispersive Röntgenanalyse) -Punktmessungen durchgeführt worden, senkrecht zur vermuteten Lage diese Region verlaufend, von Phase 1 zu Phase 2, dabei wurde die Zusammensetzung, basierend auf den vorwiegend vertretenen Elementen Kupfer, Gallium und Selen, bestimmt. Durch eine Verringerung des  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der Entfernung zur Rückseite wurde die Lage des Übergangsbereiches bestimmt. Dabei war es von Vorteil, dass aufgrund der hohen Energiedichte des Elektronenstrahles während der Messung kohlenstoffhaltige, organische Kontaminate zersetzt wurden und als dunkle Kontraste in Hellfeldabbildungen die Positionen der Punktmessungen auf dem Präparat markierten. Der Durchmesser dieser Rückstände war jedoch größer als der des verwendeten Elektronenstrahles. In Abbildung 4.12 ist die Hellfeldabbildung mit entsprechenden Kohlenstoffrückständen von mehreren EDX-Messreihen (Messungen 1,2,3 und 5) zu sehen (hervorgehoben durch weiße Rechtecke). Rechts unten sind die ermittelten Elementgehalte von Kupfer, Gallium und Selen in Abhängigkeit von der Entfernung zur Rückseite der Schicht gezeigt, bestimmt durch digitale Bildauswertung.

Eine Verringerung des Kupfergehaltes bei einer gleichzeitigen Erhöhung des Galliumgehaltes wurde für einen Bereich von 200 - 300 nm Breite abgeschätzt, was als Breite der Übergangsregion angenommen worden ist. In Abbildung 4.12 ist die abgeschätzte Lage dieser Region für die entsprechenden Messreihen hervorgehoben. Aus der graphischen Darstellung der Übergangsbereiche in Abbildung 4.12 war ein Unterschied in der

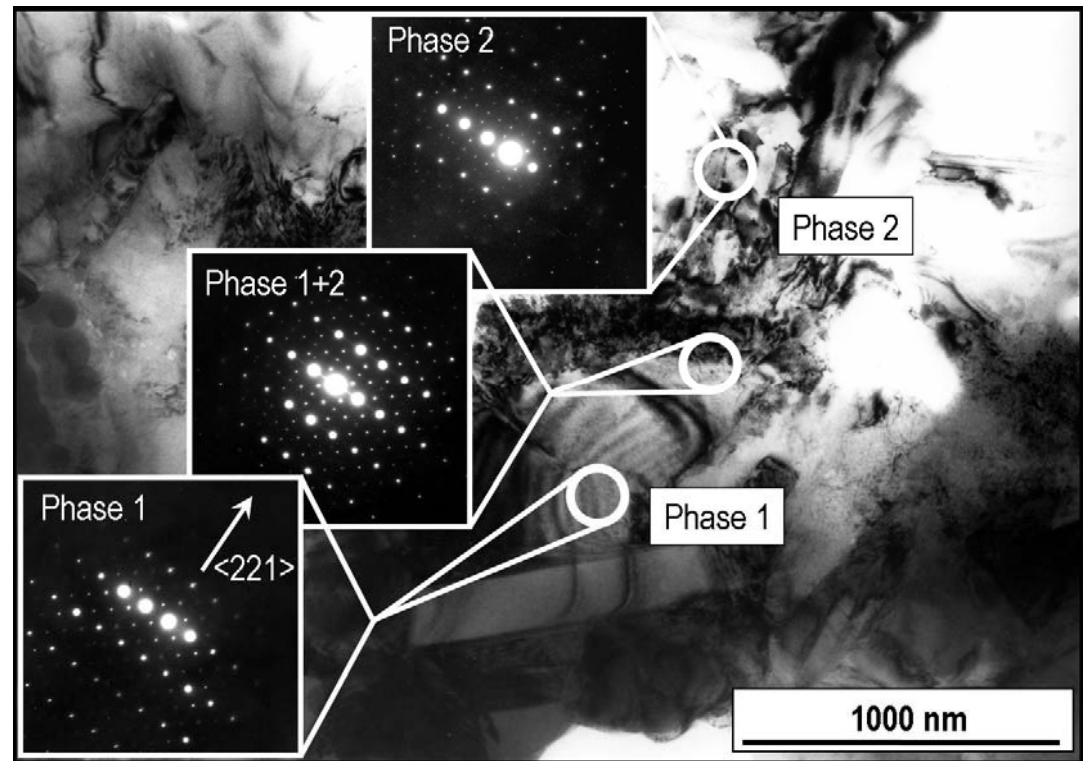
Entfernung dieser zur Rückseite von  $\approx 200$  nm zu erkennen. Eine Begründung für dieses Verhalten lieferte der Aufbau der Schicht. Da es sich um eine polykristalline Schicht mit einer Oberflächenrauigkeit im Bereich einiger hundert Nanometer handelte (Abschnitt 4.4.2), konnte es sich z.B. um zwei verschiedene Körner unterschiedlicher Ausdehnungen handeln, die vermessen worden sind.

Da eine Überlagerung von Körnern der Phase 1 und 2 aufgrund der Probendicke im Bereich von 100 nm nicht ausgeschlossen werden konnte bzw. die Lage des Übergangsbereiches relativ zur Oberfläche des vermessenen Präparates unbekannt war, konnte kein Diffusionsprofil für dieser Region bestimmt werden.

Nachdem aus der Kompositionsvariation die Lage des Übergangsbereiches bestimmt worden ist, wurden Feinbereichsbeugungsaufnahmen von Körnern der Phase 1 und 2 sowie innerhalb dieses Gebietes aufgenommen. In Abbildung 4.13 sind die Beugungsdiagramme gezeigt und zusätzlich in der Hellfeldabbildung die entsprechende Position hervorgehoben, an denen sie gemessen wurden.



**Abbildung 4.12.** TEM-Hellfeldabbildung einer gezielt zweiphasig (Chalkopyrit- $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ ), mittels CCSVT hergestellten, Schichtprobe. Es ist dieselbe Stelle der Probe abgebildet, wie in den Abbildungen 4.13 und 4.17. In der Hellfeldabbildung waren zusätzliche Kohlenstoffrückstände an den für EDX-Messungen gewählten Punkten erkennbar (weiße Rechtecke), die durch Dekomposition von kohlenstoffhaltigen Kontaminaten während der EDX-Messungen erzeugt wurden. Unten rechts sind die Elementgehalten von Kupfer, Gallium und Selen für die entsprechend in der Hellfeldabbildung gekennzeichneten Messreihen gegeben. Aus dieser Darstellung ist die lokal aufgelöste Veränderung der  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnisse erkennbar, die den Übergangsbereich zwischen Phase 1 und Phase 2 kennzeichnet. Diese ist schematisch in der Hellfeldabbildung eingefügt (opak).



**Abbildung 4.13.** TEM-Hellfeldabbildung (gleiche Probenstelle wie in den Abbildungen 4.12 und 4.17) mit dazugehörigen Feinbereichsbeugungsbildern der Phasen 1,2 und einer Stelle im Übergangsbereich. Das Auftreten eines Zusatzreflexes in den Beugungsdiagrammen war erkennbar, sobald Phase 2 vorhanden war (siehe Abbildung 4.15). Die magnetische Rotation ist für die Feinbereichsbeugungsbilder korrigiert worden. Daraus folgt, dass der Übergangsbereich senkrecht zu einer  $\langle 221 \rangle$ -Richtung ausgerichtet war und die Umwandlung in dem dargestellten Fall entlang dieser Richtung stattfand, was einer  $\{112\}$ -Oberfläche entsprach. Während der Aufnahme der Feinbereichsbeugungsaufnahmen ist die Probe nicht verkippt worden, sodass aus den Anregungsfehlern der Beugungsdiagramme bezüglich des Laue-Falls auf eine Verkipfung der Körner zueinander geschlossen werden konnte.

Zunächst war es wichtig, die Zonenachse zu bestimmen, unter der die Feinbereichsbeugungsdiagramme gemessen worden sind. Dazu eignet sich die in [Edin75] beschriebene Quotientenregel. Es werden dabei die Quotienten aus den Abständen zwischen Hauptreflexen und dem Ursprung ermittelt. Aus diesen kann anschließend unter Vergleich mit simulierten oder Referenzdiagrammen die Zonenachse bestimmt werden. Unter Verwendung der ermittelten Gitterparameter  $a_0$  und  $c_0$  der Chalkopyritphase der Probe  $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.9}$  wurden Simulationen von Feinbereichsbeugungsdiagrammen mit der Software [WebE] nach der kinematischen Beugungstheorie erzeugt. In den Abbildungen 4.14 und 4.15 sind sowohl das Diagramm der Phase 1, als auch eine Simulation ([1-11] - Zonenachse) dargestellt, in denen die Abstände zwischen den Hauptreflexen 112 bzw. 220 zum Ursprung als A und B gekennzeichnet sind. Der Quotient aus A/B ergab für Phase 1 aus dem simulierten Diagramm einen Wert von 1.637 und 1.638 aus der Messung. Damit konnte die außerdem in Frage kommende Zonenachse [201] ausgeschlossen und [111] als die richtige Zonenachse bestimmt werden. In [Edin75] ist für die allseitig flächenzentrierte, kubische Struktur für die [112] Zonenachse, die der tetragonalen Richtung [111] entspricht, ein Wert von 1.63 gegeben, was das Ergebnis ebenfalls bestätigt. Die Abweichung des Quotienten für die kubische Struktur basiert auf der tetragonalen Verzerrung der Chalkopyritstruktur, denn  $\eta \neq 1$  für die betrachtete Chalkopyritstruktur (Abschnitt 4.1.2).

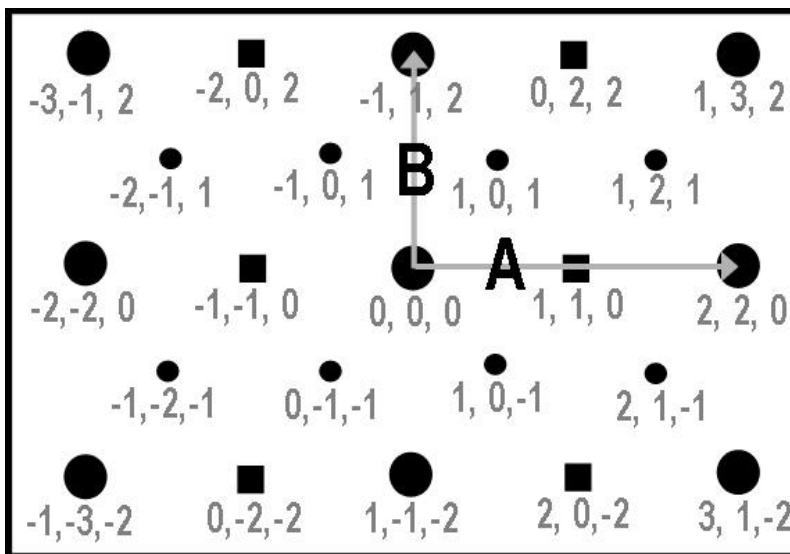
In Abbildung 4.14 ist ein simuliertes Feinbereichsbeugungsdiagramm dargestellt, in dem die Kreise die für die Chalkopyritstruktur erwarteten Beugungsreflexe darstellen. Dieses entspricht jedoch nicht dem für die Phase 1 gemessenen Beugungsbild (Abbildung 4.15 (oben)). In der experimentellen Aufnahme treten Zusatzreflexe auf, die in Abbildung 4.14 als Quadrate dargestellt sind. Es gibt drei Erklärungsmöglichkeiten, für das Auftreten dieser Reflexe:

- Erstens: Dieses Beugungsdiagramm konnte unter Verwendung des für die Verbindung  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  in dieser Arbeit entwickelten Strukturmodells (Abschnitt 5.3.3) simuliert und damit das Auftreten aller Reflexe erklärt werden. Die Auswertung röntgendiffraktometrischer Messungen ergab jedoch, dass Proben gleicher Komposition wie Phase 1 in der Chalkopyritstruktur ( $I\bar{4}2d$ ) vorliegen und damit diese Möglichkeit ausscheidet.
- Zweitens: Es tritt Doppelbeugung auf. In [Edin75] sind Zusatzreflexe vom Typ  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 202 \rangle$  diesem Effekt zugeordnet. Die experimentell beobachteten Intensitäten konnten durch Simulationen jedoch nicht bestätigt werden [Alls07].
- Und Drittens: Das Kationenuntergitter zeigt eine Überstruktur vom Typ CuAul. Beugungsdiagramme sind für diesen Fall simuliert worden und stimmten gut mit den gemessenen überein. Eine Überlagerung von Beugungsreflexen von Chalkopyrit und Chalkopyrit mit einer Kationenüberstruktur vom Typ CuAul trat nur für die in Abbildung 4.14 groß dargestellten Kreise auf. Die weiterhin auftretenden Reflexe (kleine Kreise und Quadrate) wurden entweder durch die Chalkopyritstruktur oder durch die Kationenüberstruktur vom Typ CuAul hervorgerufen. Aus diesem Grund müssen beide Strukturen parallel vorliegen, um das experimentell gemessene Beugungsdiagramm zu erklären. Über die Existenz von Domänen, die die Kationenüberstruktur vom Typ CuAul aufweisen, in einer Matrix aus Chalkopyrit wird für  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuInSe}_2$  z.B. in [Flei03, Lehm03, Stan02, Su99] berichtet. Für  $\text{CuGaSe}_2$  konnte dieses Verhalten jedoch nicht nachgewiesen werden [Su99]. Diese Untersuchungen fanden jedoch in den meisten Fällen an fast stöchiometrischem  $\text{CuGaSe}_2$ -Material und nicht an Element-III reichen Proben statt, wie in der vorliegenden Arbeit der Fall.

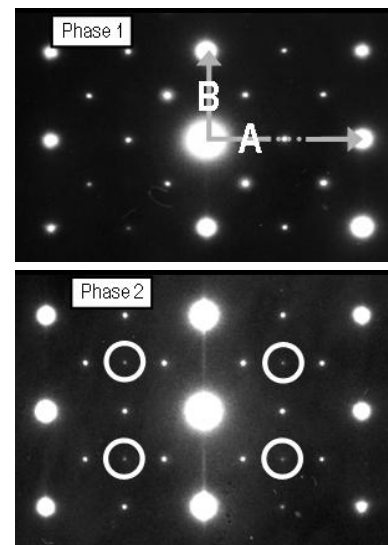
Ein weiterer Hinweis, der auf die Kationenüberstruktur oder Doppelbeugung hinweist, konnte aus dem Beugungsdiagramm eines weiteren vermessenen Kornes gewonnen werden (TEM-Hellfeldabbildung in Abbildung 4.16). Dieses befand sich näher an der Rückseite der Schicht, als das vorher untersuchte, zeigte in den Beugungsaufnahmen in [110]-Richtung ebenfalls Zusatzreflexe, die durch Koexistenz einer Chalkopyritphase und einer Chalkopyritphase mit einer Kationenüberstruktur vom Typ CuAuI erklärt werden konnten. Außerdem sind in Abbildung 4.16 das Feinbereichsbeugungsbild sowie die entsprechenden Simulationen für die Chalkopyritphase (links) und Chalkopyritphase mit der Kationenüberstruktur vom Typ CuAuI (rechts) dargestellt.

Die Feinbereichsbeugungsdiagramme der Phase 2 und der Übergangsregion (Abbildungen 4.13 und 4.15) weisen, im Gegensatz zu dem vom Phase 1 aufgenommenen, Zusatzreflexe auf der Position  $\frac{1}{2} \times [312]$  auf. Diese konnten aber weder unter Verwendung des Strukturmodells der Phase  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  nach [Mari98], noch durch das in dieser Arbeit entwickelte Strukturmodell für diese Verbindung (Abschnitt 5.3.3) oder durch Doppelbeugungseffekte erklärt werden. Letztere führen jedoch zu geringeren als den beobachteten Intensitäten, wie aus Simulationen hervorging [Alls07].

In Abbildung 4.17 sind eine Hell- (links) sowie eine Dunkelfeldabbildung (rechts) des Übergangsgebietes gezeigt. Der abgeschätzte Beginn des Übergangs wurde durch die gestrichelte Linie hervorgehoben. Aus der Dunkelfeldabbildung war zu erkennen, dass die Defektdichte im Korn der Phase 1 gering war und mit dem Beginn des Übergangs anstieg. Der überstrahlte Bereich (weiß) wird durch eine extrem hohe Versetzungsdichte charakterisiert, wodurch die Überstrahlung hervorgerufen wird. Die Versetzungsdichte im Bereich der Phase 2 sank im Vergleich zur Übergangsregion, war jedoch deutlich höher als im Korn der Phase 1.

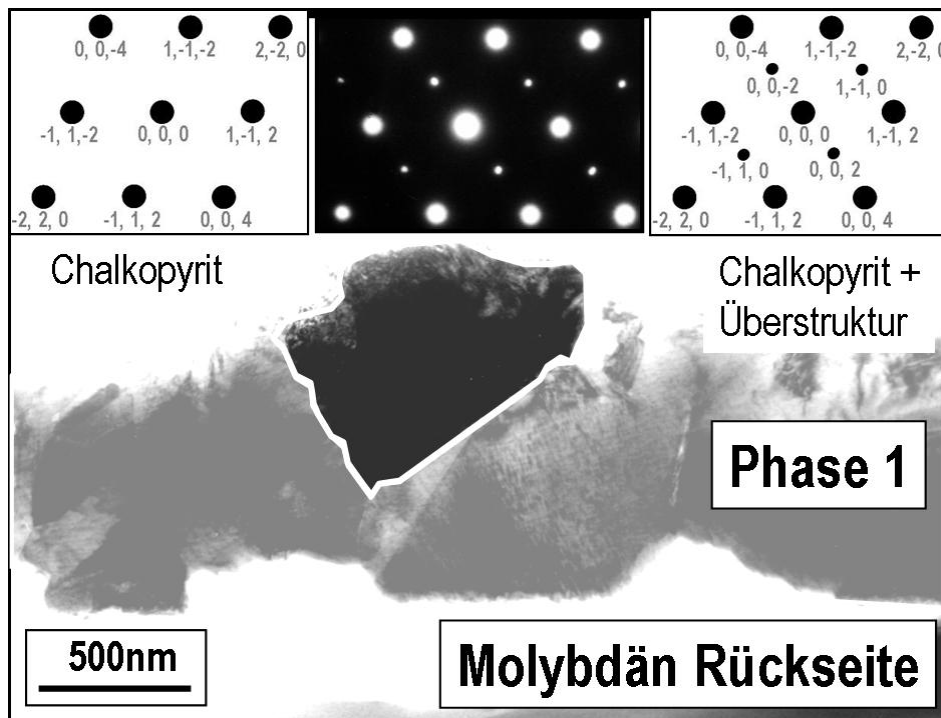


**Abbildung 4.14.** Simulation eines Feinbereichsbeugungsbildes des  $[1,-1,1]$  Poles. Dargestellt sind die simulierten Reflexe für die Chalkopyritstruktur (Kreise) und Zusatzreflexe (Quadrate) für die Kationenüberstruktur vom Typ CuAu-I oder durch Doppelbeugung. Aus A und B konnte, basierend auf der Quotientenregel, der Pol als  $[111]$  bestimmt werden. Die dargestellte Simulation entspricht dem Feinbereichsbeugungsbild von Phase 1 in Abbildung 4.15, nicht jedoch dem von Phase 2, in dem weitere Zusatzreflexe zu beobachten sind. [die Größe der Symbole spiegelt nicht die berechneten Intensitäten wider]

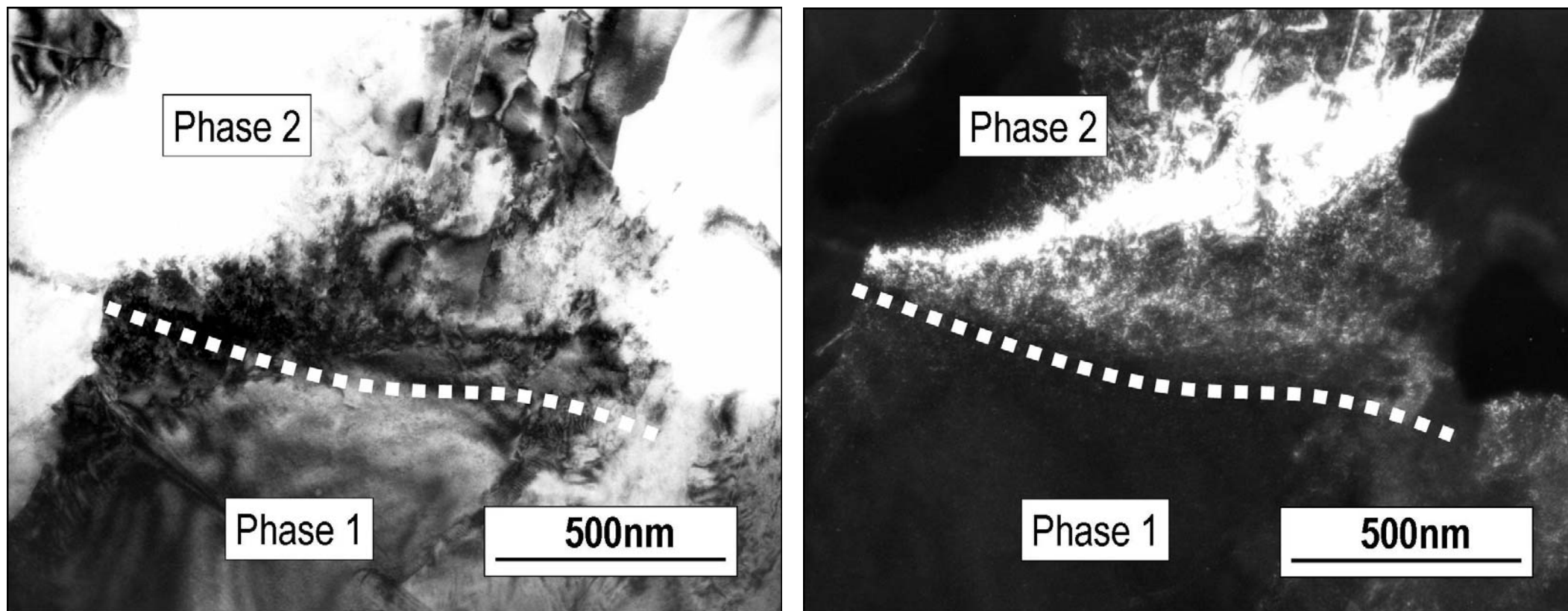


**Abbildung 4.15.** Ausschnitte der Feinbereichsbeugungsbilder aus Abbildung 4.13 der Phasen 1 (oben) und 2 (unten). Für die Phase 2 sind deutlich zusätzliche Reflexe (weiße Kreise) verglichen mit Phase 1 erkennbar.





**Abbildung 4.16.** Ausschnitt aus einer TEM-Hellfeldabbildung der Rückseite einer zweiphasigen  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$  Schicht. Hervorgehoben (dunkler) ist ein Korn der Schicht, von dem eine Feinbereichsbeugungsaufnahme in Strahlrichtung [110] auf eine Kationen-Überstruktur vom Typ CuAul oder Doppelbeugungseffekte hinweist. Ein Ausschnitt dieser Beugungsaufnahme ist in der Mitte oben gezeigt. Die entsprechenden Simulationen, durchgeführt mit der Software WebEmaps [WebE], für  $\text{CuGaSe}_2$  mit Chalkopyritstruktur (links oben) sowie zusätzlichem CuAul-Typ Kationenübergitter (rechts oben) für eine Strahlrichtung [110] bestätigten diese Vermutung. Zur besseren Veranschaulichung sind in den simulierten Diagrammen nur 9 bzw. in dem gemessenen nur 13 Reflexe gegeben.



**Abbildung 4.17.** TEM Hellfeldabbildung (links) und Dunkelfeldabbildung in weak-beam ( $g,3g$ ) Bedingung (rechts) des Übergangsbereiches zwischen Chalkopyrit (Phase 1) und  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase (Phase 2) einer gezielt zweiphasig hergestellten  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$  Schichtprobe. Der abgebildete Probenbereich entspricht dem in den Abbildungen 4.12 und 4.13 gezeigten. Die Benennung von Phase 1 und 2 erfolgte basierend auf denen in diesen Abschnitt gezeigten strukturellen und kompositionellen Ergebnissen. Die Hellfeldabbildung zeigte, dass, die Lage der Übergangsregion zwischen den Phasen 1 und 2 aus dieser Darstellung nicht abgeleitet werden konnte und nur durch zusätzliche Analysen ermöglicht wurde. Es ist aber trotzdem aufgrund der Kontraste zu erkennen, dass das Korn der Phase 1 annähernd defektfrei ist, im Gegensatz zum Bereich der Phase 2. Aus der Dunkelfeldabbildung war erkennbar, dass die Defektkonzentration (helle Kontraste) in der Phase 1 Region gering ist, mit Beginn des Übergangsgebietes zunahm, bis zu einem Maximum (überstrahlter Bereich) und im Phase 2 Gebiet wieder abnahm. Die Phase 2 wies jedoch eine höhere Defektdichte auf, als die Phase 1. In beiden Abbildungen ist der abgeschätzte Beginn des Übergangs von Chalkopyrit- zu  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase skizziert (Linie gestrichelt).

## 4.4 Optische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der galliumreichen Schichten

Neben den strukturellen und kompositionellen Änderungen in Schichten, die mittels CCSVT gallium- und selenreich hergestellt worden sind, war es auch von Interesse, die optischen Eigenschaften näher zu untersuchen. Dabei waren vor allem die kompositionsabhängige Änderung der Bandlückenenergien von Interesse, worauf in Abschnitt 4.4.1 eingegangen wird. Auf morphologische Aspekte, die basierend auf rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen entwickelt wurden, wird in Abschnitt 4.4.2 eingegangen.

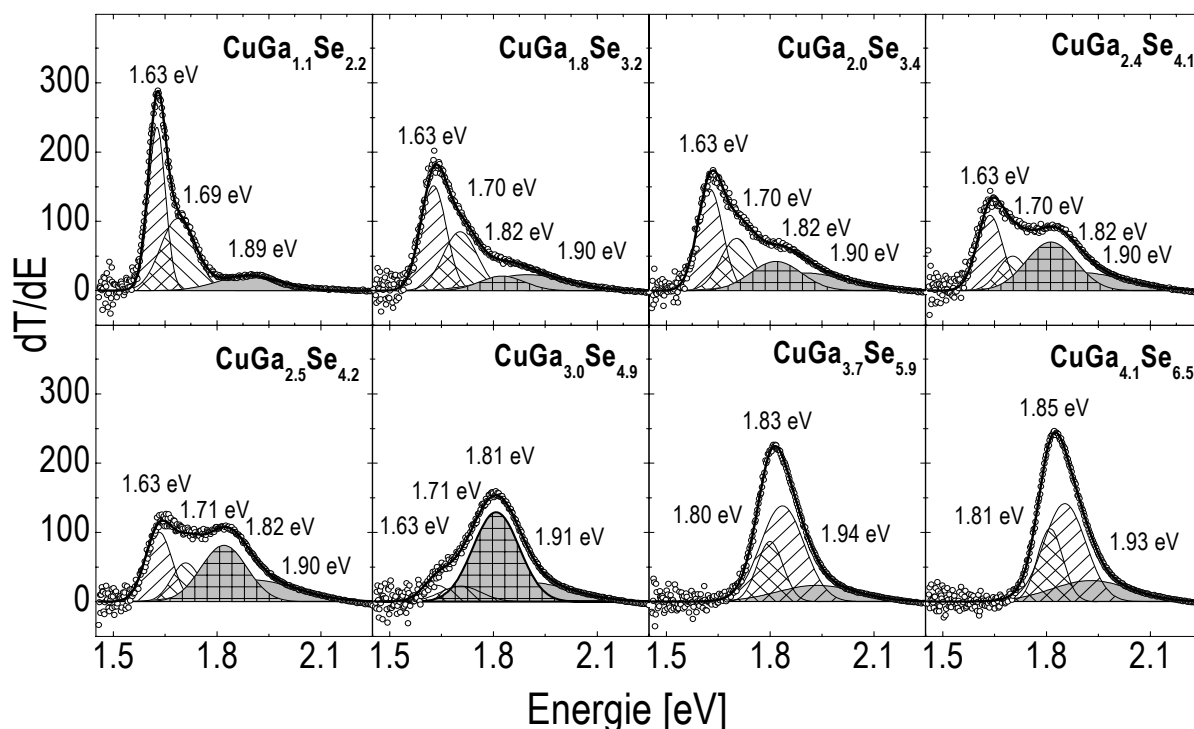
### 4.4.1 Optische Messungen

Aus Messungen der Reflexion und Transmission sollten die Bandlückenenergien sowie deren kompositionelle Abhängigkeit für CCSVT gewachsenen Schichtproben bestimmt werden. Zu diesem Zweck sind semitransparente Schichten im Kompositionsbereich von  $\text{CuGa}_{1.1}\text{Se}_{2.2}$  bis  $\text{CuGa}_{3.7}\text{Se}_{5.9}$  hergestellt worden (Probenserie 4 Tabelle 4.1). Dieser Kompositionsbereich deckte sich teilweise mit dem, in dem die Zusammensetzung der Schichtproben lag, die bisher in diesem Kapitel ausführlich analysiert worden sind. Von besonderem Interesse war unter anderem das Verhalten der zweiphasigen Schichtproben, in denen die Chalkopyritphase und die  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  parallel vorlagen.

In Abbildung 4.18 ist die differentielle Ableitung der Transmission nach der Energie für drei einphasige ( $\text{CuGa}_{1.1}\text{Se}_{2.2}$ ,  $\text{CuGa}_{3.7}\text{Se}_{5.9}$ ,  $\text{CuGa}_{4.1}\text{Se}_{6.5}$ ) und fünf ( $\text{CuGa}_{1.8}\text{Se}_{3.2}$ ,  $\text{CuGa}_{2.0}\text{Se}_{3.4}$ ,  $\text{CuGa}_{2.4}\text{Se}_{4.1}$ ,  $\text{CuGa}_{2.5}\text{Se}_{4.2}$ ,  $\text{CuGa}_{3.0}\text{Se}_{4.9}$ ) zweiphasige Schichten dargestellt. Den einphasig, in der Chalkopyritstruktur vorliegenden Proben konnten die drei direkten Übergänge  $E_A$ ,  $E_B$  und  $E_C$  zugeordnet werden, die auf das Bandlückenverhalten von Chalkopyritverbindungen zurückgeführt werden konnte (Kapitel 2).

Mit zunehmendem  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis werden die Schichtproben zweiphasig und aus den Messungen der entsprechenden Proben  $\text{CuGa}_{1.8}\text{Se}_{3.2}$ ,  $\text{CuGa}_{2.0}\text{Se}_{3.4}$ ,  $\text{CuGa}_{2.4}\text{Se}_{4.1}$ ,  $\text{CuGa}_{2.5}\text{Se}_{4.2}$  und  $\text{CuGa}_{3.0}\text{Se}_{4.9}$  konnte zusätzlich zu den chalkopyrittypischen Bandübergängen ein Übergang bei  $E_G \approx 1.8$  eV bestimmt werden, dessen Anteil mit zunehmendem  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis wächst und der  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  zugeordnet wurde. Der Wert war in guter Übereinstimmung mit Werten für die Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  [Mari98] und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  in [Mari04], spiegelt aber aufgrund der Bestimmung aus differentiellen Ableitung nicht den exakten Wert des Überganges wider. Die beiden zusätzlichen, für  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  zu erwartenden, Übergänge (Kapitel 2) konnten nicht bestimmt werden.

Die Proben  $\text{CuGa}_{3.7}\text{Se}_{5.9}$  und  $\text{CuGa}_{4.1}\text{Se}_{6.5}$  lagen, basierend auf röntgenographischen Messungen einphasig vor, zeigten aber drei direkte Übergänge im betrachteten Energiebereich. Die Beobachtung, dass das einphasige Material in der Struktur der Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  drei direkte Übergänge im untersuchten Energiebereich aufzeigt, die energetische Aufspaltung zwischen  $E_A$  und  $E_B$  jedoch geringer ist, als für das Chalkopyritmaterial, kann darauf zurückgeführt werden, dass die tetragonale Verzerrung für die Leerstellenverbindungen mit  $\eta \approx 0.995$  (Abschnitt 4.1.2) deutlich geringer ist, als für die galliumreiche Chalkopyritphase mit  $\eta \approx 0.983$  und damit auch der korrelierte Effekt der Kristallfeldaufspaltung  $\Delta_{\text{CF}}$  (Kapitel 2).



**Abbildung 4.18.** Darstellung der differentiellen Transmission, gemessen an den dünnen galliumreichen  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$  Schichten der Probenserie 4 (Tabelle 4.1). Durch Anpassung an die Messkurven konnte die Veränderung der Energien für die direkten Übergänge der Chalkopyritphase und für  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  bestimmt werden.

#### 4.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Der Einfluss der gallium- und selenreichen Wachstumsbedingungen auf die Morphologie der Schichtproben sollte anhand von rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an Material der gesamten Kompositionsreihe der Serien 2 und 3 (Tabelle 4.1) analysiert werden.

In Abbildung 4.19 sind Aufnahmen der entsprechenden Schichtproben mit 10-, 50- und 100tausendfacher Vergrößerung (von links nach rechts) dargestellt. Dass diese Schichten polykristallin vorlagen kann aus diesen Aufnahmen eindeutig bestimmt werden, war aber bereits aus den vorangegangenen Untersuchungen bekannt. Beim Betrachten der Aufnahmen fiel zunächst auf, dass die Oberflächenrauigkeit mit steigendem  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis zunahm, wie auch die Strukturierung der Schichten. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Kristallitgröße ebenfalls anstieg und sich der Habitus der Kristalle von isometrisch nach plattig änderte. Das bedeutete, dass die Wachstumsgeschwindigkeit entlang der Flächennormale der Plättchen deutlich geringer war, als für alle anderen Kristallflächen.

$\text{CuGaSe}_2$  kristallisiert in der Raumgruppe  $I\bar{4}2d$  [Hahn52], in der aufgrund der vierzähligen Inversionsachse in Richtung  $[001]$  die acht Flächen vom Typ  $\{112\}$  polar sind. Das bedeutet, dass 4 Flächen durch Metallionen terminiert und die 4 übrigen mit Selen terminiert sind. Basierend auf dem Periodic-Bond-Chain-Modell nach Hartmann und Perdok [Hart55-1, Hart55-2, Hart55-3], das zur Abschätzung der Oberflächenenergie genutzt werden kann, sind die  $\{112\}$ -Flächen die stabilsten für die Chalkopyritstruktur. Zudem konnte in [Ditt89] beobachtet werden, dass für Chalkopyritmaterial bei Element-III reicher Herstellung eine Wachstumsanisotropie für die  $\{112\}$ -Flächen auftrat, was zur alleinigen Ausbildung von metallterminierten  $\{112\}_{\text{Metall}}$ -Flächen führte

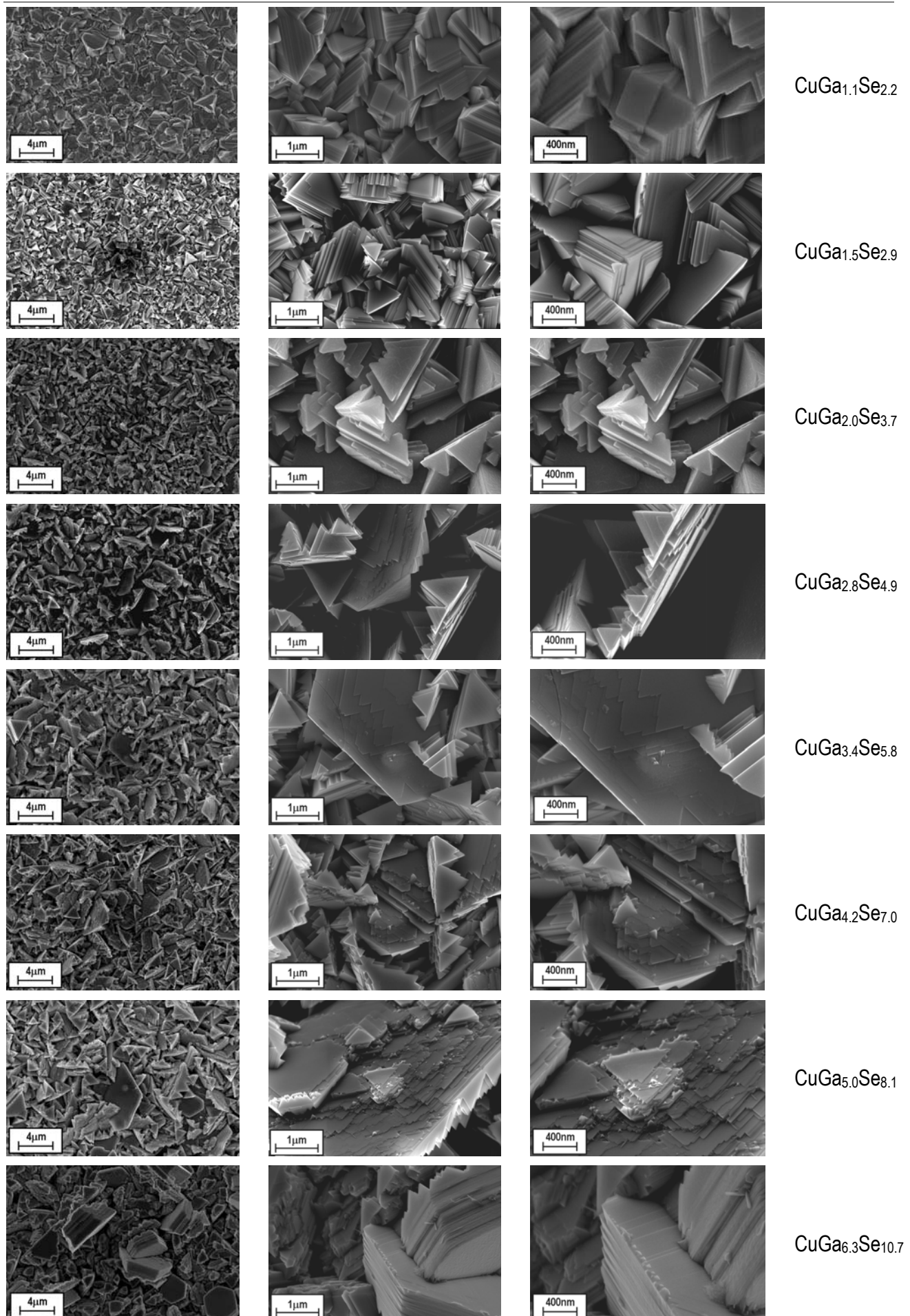
und sich als Gleichgewichtskristallform die eines tetragonalen Disphenoids [Borc97] ausbildeten. Erreicht die tetragonale Verzerrung einen Wert von  $\eta = 1$ , entspricht dieser Körper einem Tetraeder.

Mit zunehmendem  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis der Schichten waren die tetraedrischen Strukturen in den in diesem Kapitel untersuchten Schichtproben deutlicher zu erkennen. Ab einer integralen Zusammensetzung der Schichten von  $\text{CuGa}_{2,8}\text{Se}_{4,9}$  (Abbildung 4.19) waren erstens pseudo-hexagonale Plättchen zu erkennen sowie zweitens sägezahnartige Strukturen auf den Rückseiten dieser Plättchen. Da Phasen mit hexagonaler Struktur mittels Röntgenbeugung nicht nachgewiesen werden konnten (Abschnitt 4.1.2), die Kristallite aber an Größe und Verteilung ausreichend für den Nachweis mittels Röntgenpulverdiffraktometrie waren, konnte das Auftreten von Phasen mit hexagonaler Struktur ausgeschlossen werden.

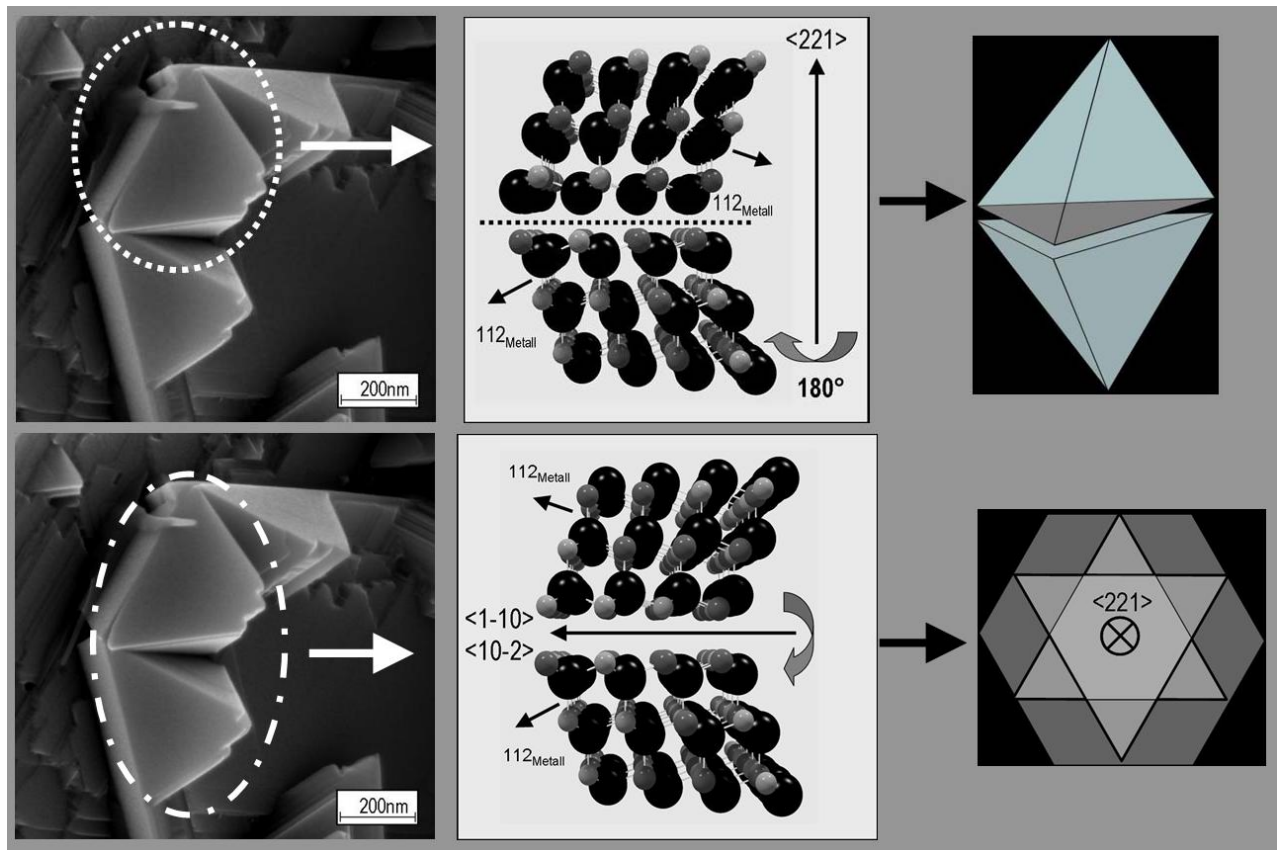
In der Sphaleritstruktur, von der die Chalkopyritstruktur abgeleitet werden kann (Kapitel 2), befindet sich das Symmetrieelement einer dreizähligen Drehachse parallel der kubischen  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen. In der Chalkopyritstruktur tritt dieses Symmetrieelement entlang der korrespondierenden  $\langle 221 \rangle$ -Richtungen nicht auf. Erreicht jedoch die tetragonale Verzerrung einen Wert von  $\eta = 1$ , dann treten die  $\{112\}$ -Flächen mit einer Grundfläche auf, die einem gleichschenkligen Dreieck entspricht. Aus diesem Grund könnte fälschlicherweise angenommen werden, dass eine dreizählige Drehachse entlang den  $\langle 221 \rangle$ -Richtungen vorliegt.

Durch bevorzugte Verzwillingung durch Rotation um  $180^\circ$  um die  $\langle 221 \rangle$ -Richtungen konnte die sechseckige Form (Abbildung 4.19) der Flächen einiger Kristallite erklärt werden. In Abbildung 4.20 (unten) ist dazu ein Ausschnitt aus einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme gezeigt sowie eine schematische Darstellung zur Bildung der  $180^\circ$  Rotationszwillinge. Der betrachtete Kristallit hatte die Form eines tetragonalen Disphenoids [Borc97], der sich durch vier begrenzende Flächen mit dreieckiger Grundform auszeichnet. Dabei schließen die Kanten der Grundflächen einen Winkel von  $\alpha \approx 120^\circ$  ein. Tritt nun eine Rotationsverzwillingung durch eine  $180^\circ$ -Drehung um eine  $\langle 221 \rangle$ -Richtung (diese steht senkrecht auf den Dreiecksflächen) auf, dann liegen sich die Kanten der stabilen  $\{112\}_{\text{Metall}}$ -Flächen genau gegenüber. Dadurch schließen nun die Kanten zwischen den Flächen des ursprünglichen Kristallites und denen des Rotationszwillings Winkel von  $\alpha \approx 60^\circ$  ein. In Abbildung 4.20 (unten) ist in einem Ausschnitt einer rasterelektronischen Aufnahme gezeigt, wie zwei tetragonale Disphenoide um ca.  $60^\circ$  zueinander gedreht waren sowie eine Skizze der dreieckigen Grundflächen, die um  $180^\circ$  zueinander gedreht worden sind und somit die scheinbare sechszählige Symmetrie der Basalflächen verdeutlichen. Außerdem ist ein atomares Modell abgebildet, an dem die Rotationsverzwillingung an Ausschnitten von zwei Kristalliten gezeigt ist. Aus dieser Darstellung wird weiterhin ersichtlich, dass es zur Ausbildung einer kohärenten Korngrenze für diesen Fall der Verzwillingung kommt. In Abbildung 4.20 (oben) ist ein Bereich hervorgehoben, in dem zwei tetragonale Disphenoide an der Basalfläche zueinander gespiegelt vorlagen. Sie bildeten zusammen eine einer trigonalen Bipyramide [Borc97] ähnliche Form. Diese kann durch eine  $180^\circ$  Rotation um eine  $\langle 1-10 \rangle$  - oder  $\langle -102 \rangle$  - Richtung erklärt werden. In Abbildung 4.20 (oben) ist wiederum eine Skizze gezeigt, die die Lage der beiden Kristallite zueinander erläutert, sowie ein Ausschnitt aus dem atomaren Modell an dieser Stelle. Aus diesem wird ersichtlich, dass sich eine Antiphasengrenze bildet, Metallionen liegen Metallionen gegenüber und weiterhin, dass sich die betrachteten stabilen  $\{112\}_{\text{Metall}}$ -Flächen, gespiegelt an der Basalfläche, gegenüber liegen und kein plattiger Kristallit mehr vorliegt, wie das für die Rotationsverzwillingung der Fall ist.

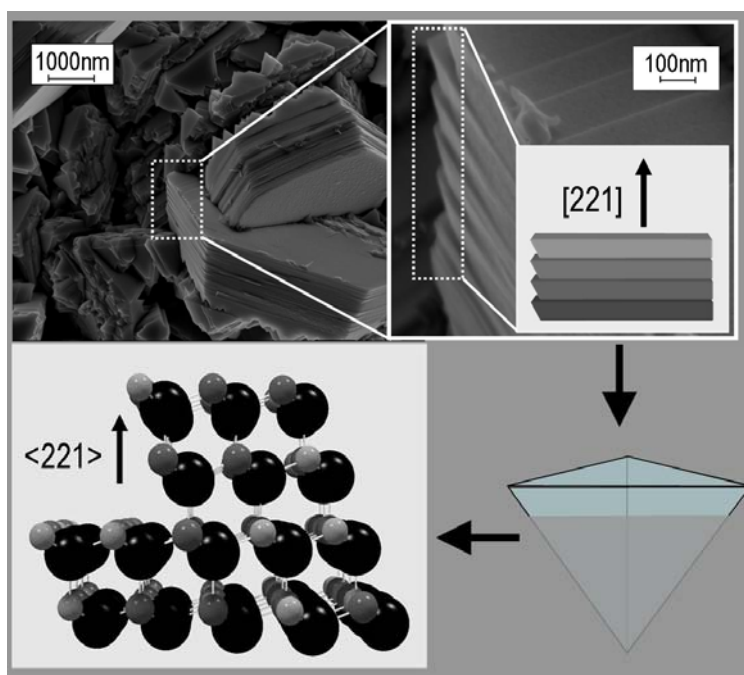
#### 4. Charakterisierung von $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Schichten hergestellt mittels CCSVT



**Abbildung 4.19.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von CCSVT gewachsenen Schichten der Serie 3 (Tabelle 4.1).



**Abbildung 4.20.** Detail einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme einer galliumreich gewachsenen CCSVT Schichtprobe (links). Oben ist skizziert, wie es durch eine  $180^\circ$ -Rotation um eine  $\langle 1-10 \rangle$ -Richtung zur Ausbildung der markierten Morphologie kommt, die rechts oben schematisch mit zwei tetragonalen Disphenoiden dargestellt ist. Dabei kommt es zu Bildung einer Antiphasengrenze zwischen beiden Kristalliten. In der Aufnahme (unten) ist ein Rotationszwilling nach  $180^\circ$  um eine  $\langle 221 \rangle$ -Richtung markiert, daneben ein atomares Modell dazu gezeigt. Diese Verzwilligung ist typisch für Chalkopyritmaterial. Dabei ist wichtig, dass sich die Kanten der stabilen, metallterminierten  $\{112\}_{\text{Metall}}$ -Flächen um  $180^\circ$  gedreht gegenüberliegen. Rechts unten ist die Rotation der dreieckigen Grundfläche eines Tetraeders um eine  $\langle 221 \rangle$ -Richtung skizziert, aus der die Bildung der scheinbaren sechs-zähligen Symmetrie ersichtlich wird, die in der Aufnahme im markierten Bereich, durch einen Winkel von ca.  $60^\circ$  der Disphenoide zueinander, erkennbar ist.

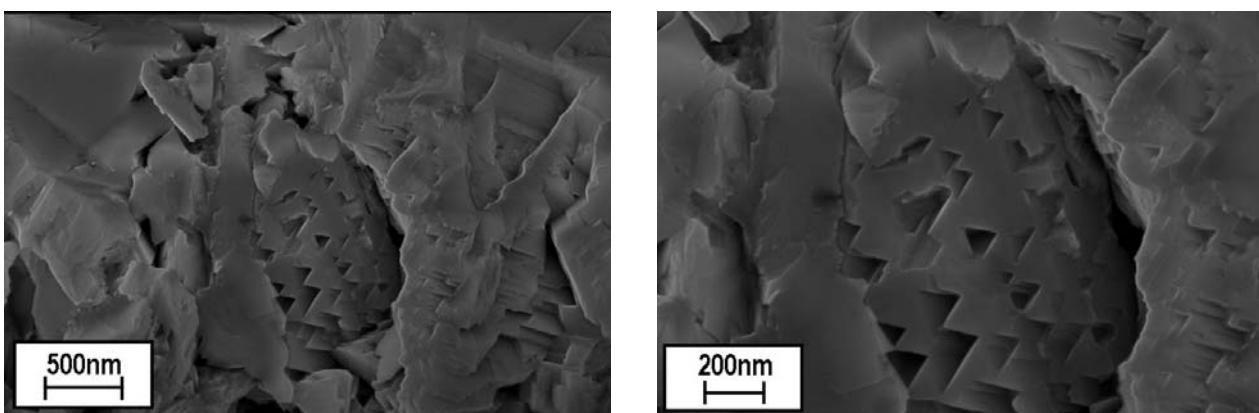


**Abbildung 4.21.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer galliumreich gewachsenen CCSVT-Schicht (oben). Deutlich erkennbar die scheinbare sechs-zählige Symmetrie in Richtung der Flächennormale der Plättchen (oben links). Ein Ausschnitt aus dieser Aufnahme zeigt, dass Kristallite parallel miteinander verwachsen waren, wodurch die lamellare Struktur an den Rändern der Plättchen hervorgerufen wurde (oben rechts). Weiterhin gezeigt sind ein Modell, der atomaren Struktur an einer solchen Stelle (unten links) sowie eine Skizze eines tetragonalen Disphenoids (unten rechts), von dem der untere Teil sich nicht ausbildet und es so zur beobachteten Morphologie kommt.

In Abbildung 4.21 ist ein Ausschnitt aus der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der Probe  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$  aus Abbildung 4.19 gezeigt, in der Parallelverwachsungen in  $\langle 221 \rangle$ -Richtung zu erkennen waren. Der hervorgehobene Bereich zeigt die Facettierung der Kante bzw. Seitenfläche eines Kristallits, durch die sich dieser Effekt äußerte. Diese entstanden durch das parallele Verwachsen von tetragonalen Disphenoiden. Da sich, wie oben bereits erwähnt, nur die  $\{112\}_{\text{Metall}}$ -Flächen ausbilden, konnten keine zur Grundfläche senkrechten Begrenzungsflächen gebildet werden. Abbildung 4.21 zeigt schematisch, wie sich immer nur der obere Teil des tetragonalen Disphenoids ausbildete. Ebenfalls dargestellt ist ein atomares Modell einer solchen Stufe. Um die Morphologie der Kristallite im Ausschnitt genau zu erklären muss bemerkt werden, dass die oben erläuterte Rotationsverzwillingung um  $180^\circ$  um eine  $\langle 221 \rangle$ -Richtung auch in diesem Fall vorlag und zur pseudosechszähligen Symmetrie führte.

Die sägezahnartigen Strukturen die in der Serie von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der galliumreich gewachsenen CCSVT-Schichten auf der Oberfläche erkennbar waren, ließen sich durch die Wachstumsanisotropie erklären, auf die bereits eingegangen worden ist. Da der Gleichgewichtspolyeder, wie oben erläutert, durch  $\{112\}_{\text{Metall}}$ -Flächen terminiert vorlag und die Form eines tetragonalen Disphenoids besitzt, können zwei  $\{112\}$ -Flächen nicht parallel um  $180^\circ$  gedreht zueinander vorliegen. Das bedeutet, dass bei großen Kristalliten zumeist eine  $\{112\}_{\text{Metall}}$ -Fläche groß ausgebildet wird und die auf der Rückseite befindlichen weiteren drei  $\{112\}_{\text{Metall}}$ -Flächen stark facettiert vorliegen.

Querschnittsaufnahmen der Schichten zeigten eine hohe Porosität, bei denen die Hohlräume die typische Form von inversen tetragonalen Disphenoiden aufwiesen. Diese traten vor allem in den unteren zwei Mikrometern der Schicht im Bereich der Molybdänrückseite auf. Da dieses Material vor der Umwandlung in galliumreichen Chalkopyrit oder die Leerstellen-Verbindungen als nahezu stöchiometrisches  $\text{CuGaSe}_2$  Material vorlag, musste es sich mit zunehmender Prozessdauer von  $t_2$  umwandeln, was vornehmlich durch Diffusion der betrachteten Elemente Kupfer, Gallium und Selen umgesetzt wurde. Da nur Gallium und Selen während der Prozessierung angelagert wurden, musste das Kupfer in Richtung Schichtoberfläche diffundieren. Da die Diffusionsgeschwindigkeit von Kupfer hoch im Vergleich zu Gallium und Selen ist, kommt es zur Ausbildung von makroskopischen Hohlräumen, die durch das Modell von Kirkendall erklärt werden konnten. Über das Auftreten solcher Strukturen in epitaktischem Chalkopyritmaterial wird bereits in [Lei 06, Yang06] berichtet.



**Abbildung 4.22.** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an einem Querschnitt der Probe  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$  mit 100.000facher Vergrößerung links und 200.000facher Vergrößerung rechts. Neben der Polykristallinität konnte eine hohe Porosität des Schichtmaterials beobachtet werden, wobei die gebildeten Hohlräume in Form von inversen tetragonalen Disphenoiden auftraten.

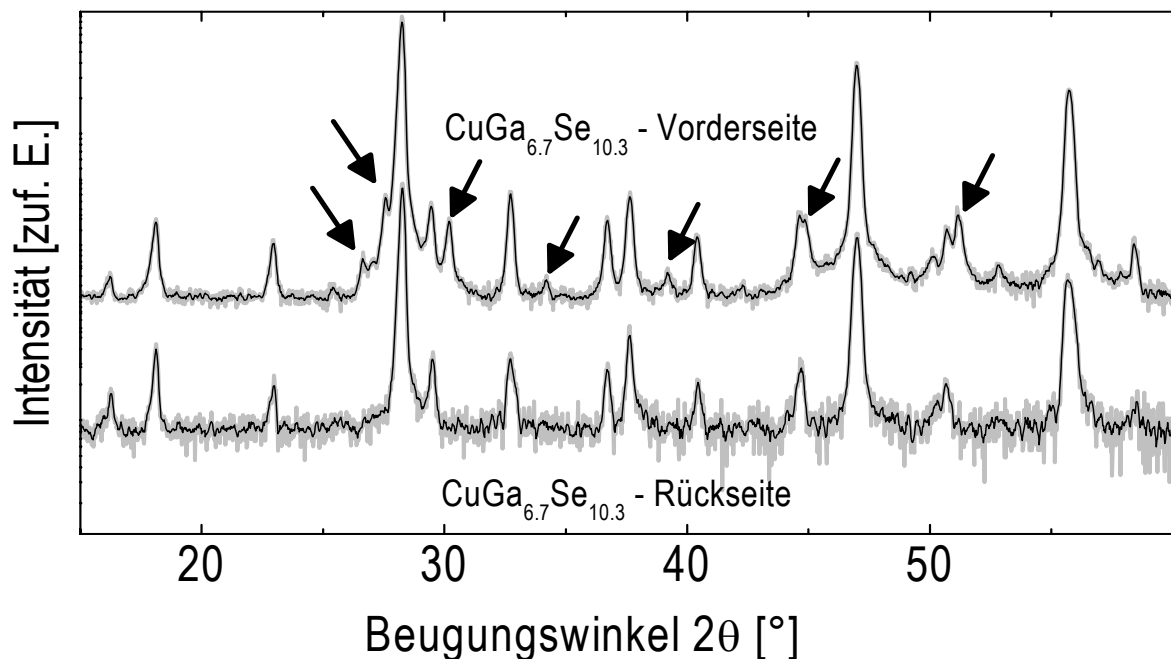


#### 4.5 Die Probe $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$

Zum Abschluss dieses Kapitels soll noch auf Ergebnisse eingegangen werden, die an einer Probe der integralen Zusammensetzung von  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$  gesammelt worden sind und die außerhalb des Kompositionsbereiches von  $\text{CuGaSe}_2$ - $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  lag, der in der ursprünglichen Fragestellung formuliert worden ist. Diese ist bereits in vorangegangenen Kapiteln erwähnt worden, soll in diesem Abschnitt aber genauer beschrieben werden.

Da sich laut Gleichgewichtsphasendiagramm nach [Pala66, Pala67] ein weiteres Zweiphasengebiet nach Erreichen einer Komposition von  $\text{CuGa}_{4.11}\text{Se}_{6.66}$  anschließt, könnte eine weitere Phase, in der Sphaleritstruktur oder einer weiteren Defektstruktur, auftreten.

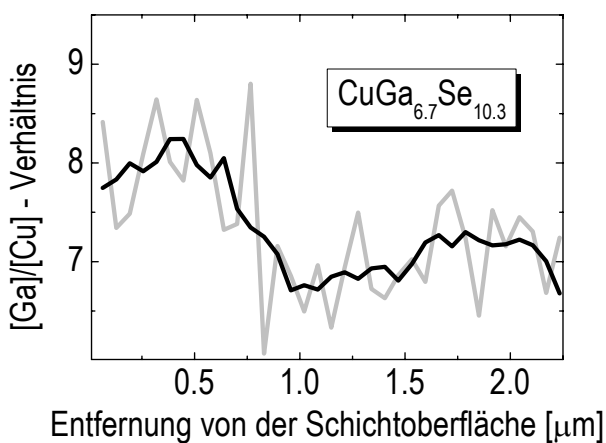
Für die Schicht  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$  traten Zusatzreflexe in Beugungsdiagrammen auf, die in streifendem Einfall von der Vorderseite aufgenommen worden sind. Die Intensität dieser war mit  $I_{\text{Zusatzreflex}} \approx 0.018 \times I_{112}$  gering, verglichen mit dem 112-Hauptreflex, konnte aber, im Gegensatz zu allen anderen ausgewerteten Proben, keiner bekannten Phase zugeordnet werden. In Abbildung 4.23 sind die Spektren gezeigt, die im Modus streifender Einfall unter einem Einfallswinkel von  $\alpha = 1.0^\circ$  von der Vorder- und Rückseite der  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$  Probe aufgenommen worden sind. Durch Pfeile sind die in der Vorderseitenaufnahme zusätzlich auftretenden Reflexe hervorgehoben. Weiterhin konnte keine signifikante Reflexverbreiterung oder eine Aufspaltung der Reflexe beobachtet werden, die auf das Auftreten einer zweiten Phase hinweisen würde, wie das für Proben im Kompositionsbereich  $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{3.0}$ - $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  der Fall war. Diese könnten ein Hinweis auf das Auftreten einer Überstruktur in geschichteter Form sein, wie für das indiumhaltige System  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  in vergleichbarem Kompositionsbereich berichtet wurde [Chan96].



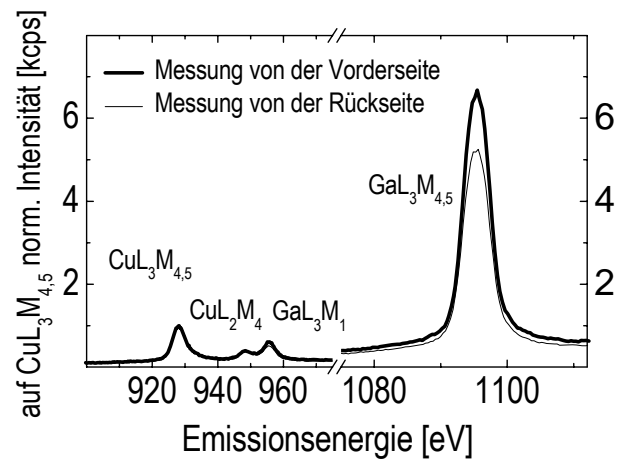
**Abbildung 4.23.** Vergleich zwischen Röntgendiffraktionsaufnahmen (grau Rohdaten-schwarz geglättet zur besseren Veranschaulichung), aufgenommen in streifendem Einfall ( $\alpha = 1.0^\circ$ ) von der Vorder-(oben) und Rückseite (unten) der Schichtprobe mit der integralen Zusammensetzung  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$ . Im Diffraktogramm der Vorderseite sind Zusatzreflexe erkennbar (Pfeile), deren Intensität jedoch gering im Vergleich zu Hauptreflexen, beobachtet für die Proben im Zusammensetzungsbereich von  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  bis  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ , waren (z.B.  $I_{\text{Zusatzreflex}} \approx 0.018 I_{112}$ ).

Die kompositionellen Analysen mittels Röntgenemissionsspektroskopie und elastischer Rückstredetektionsanalyse zeigten Kompositionsvariationen zwischen der Vorder- und Rückseite. Das aus der ERDA Messung an dieser Probe bestimmte  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis (Abbildung 4.24) wies eine deutliche Stufe auf, die vergleichbar den Beobachtungen an zweiphasigen Proben war, in denen Chalkopyritphase und  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  parallel auftraten. Die Röntgenemissionsmessungen von der Vorder- und Rückseite der Probe bestätigen das Ergebnis der ERDA Messung. In Abbildung 4.25 sind Ausschnitte aus den Röntgenemissionsspektren gezeigt. Der Intensitätsunterschied der Galliumemissionen zwischen Vorder- und Rückseitenmessung war mit ungefähr 12% in einem Bereich, der größer war als Werte für einphasige Proben, die einen Galliumgradient zwischen Vorder- und Rückseite aufwiesen (Kapitel 4.2.2).

Aufgrund dieser Ergebnisse und dem Vergleich mit beobachteten Trends an den anderen Proben konnte Behauptung aufgestellt werden, dass die Probe  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$  zweiphasig vorlag. Die zusätzlich auftretende Phase an der Oberfläche der Schicht wurde nicht näher beschrieben.



**Abbildung 4.24.** Mittels ERDA bestimmtes tiefenabhängiges  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis der Schicht  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$ . Trotz großer Schwankungen (durch Oberflächenrauigkeit verursacht) war deutlich ein Stufe im  $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Kompositionsprofil erkennbar.



**Abbildung 4.25.** Oberflächensensitive Röntgenemissionsmessungen von charakteristischen Kupfer- und Galliumlinien von der Vorder- und Rückseite der Probe  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$ . Deutlich erkennbar war die höhere Intensität der  $\text{Ga L}_{3\text{M}_{4,5}}$ -Emission für die Vorderseitenmessung im Vergleich zur Rückseitenmessung.

#### 4.6 Bildungsmodell für $\text{CuGaSe}_2 < \text{CuGa}_x\text{Se}_y < \text{CuGa}_5\text{Se}_8$ in CCSVT Schichten

Das CCSVT-Verfahren wurde erfolgreich für die Herstellung von Dünnschichtmaterial im Kompositionsbereich von  $\text{CuGaSe}_2$ - $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  eingesetzt. Dies konnte durch Veränderung der Depositionszeiten und Eigenschaften der Vorläuferschichten im Gegensatz zum standardmäßig verwendeten Herstellungsprozess für  $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ -Absorberschichten umgesetzt werden (Abschnitt 3.5).

Besonderes Interesse galt bei der Untersuchung den tiefenabhängigen strukturellen und kompositionellen Eigenschaften der synthetisierten Schichten. Nach Auswertung der Daten konnte ein Modell für die Bildung galliumreicher Leerstellen-Verbindungen der Kompositionen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  erstellt werden, das in

Abbildung 4.26 skizziert ist und vier Umwandlungsschritte der Schichten von  $\text{CuGaSe}_2$  bis  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  beinhaltet:

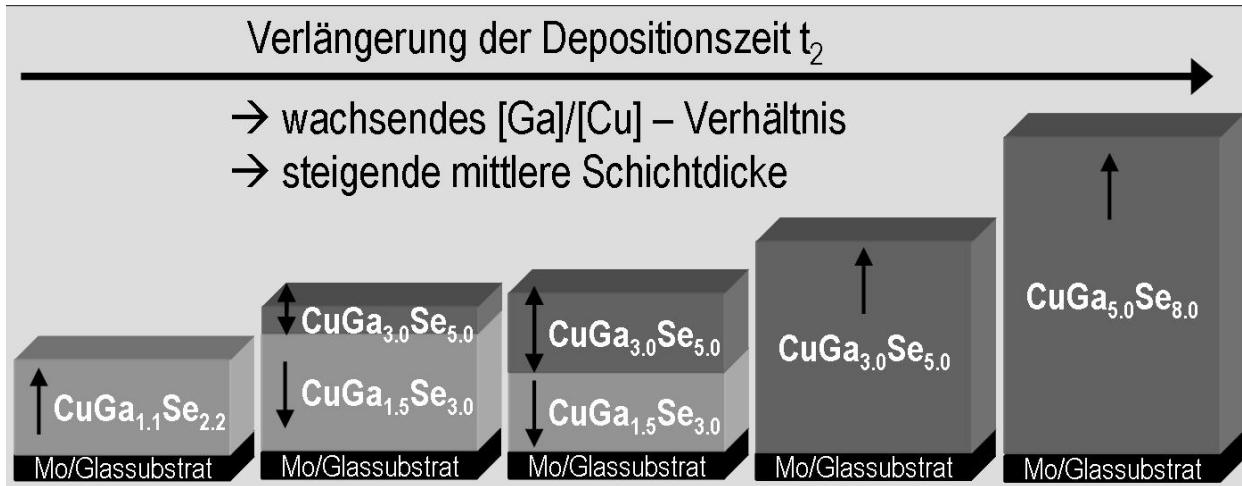
- Im Kompositionsbereich von  $\text{CuGaSe}_2 < \text{CuGa}_x\text{Se}_y < \text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.8}$  verbleibt das Material in der Chalkopyritstruktur, wobei die exakte galliumreiche Grenzzusammensetzung nicht bestimmt wurde, aber als galliumreicher abgeschätzt werden kann, als in [Pala66, Pala67] beschrieben.
- Der folgende Kompositionsbereich  $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.8} < \text{CuGa}_x\text{Se}_y < \text{CuGa}_3\text{Se}_5$  ist durch gleichzeitiges Auftreten der galliumreichen Chalkopyritphase und der Phase  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  charakterisiert. Ab dem Überschreiten einer kritischen integralen Komposition von  $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.8}$  bildet sich auf der Oberfläche die Phase  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ , die nicht in der Chalkopyritstruktur vorliegt. Dieser Prozess geht von einer kupferverarmten Oberfläche aus, die diese 1:3:5-Stöchiometrie ausweist – wie bereits an Standardabsorbermaterial auf der Basis von  $\text{CuGaSe}_2$  beobachtet wurde [Lehm06, Meed03] und die im Weiteren noch genauer beleuchtet werden soll. Die  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase bildet sich zuerst an der Oberfläche der Schicht. Mit steigendem integralem Gehalt an Gallium und Selen durch eine Verlängerung der Depositionszeit  $t_2$  finden drei Hauptprozesse parallel statt:
  - Die Kompositionen der beiden Phasen bleiben annähernd unverändert, was charakteristisch ist für ein Zweiphasengebiet.
  - Der Anteil an  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  nimmt zu. Diese Phase dehnt sich auf Kosten der galliumreichen Chalkopyritphase in Richtung der Rückseite der Schicht (Molybdänschicht) aus und ebenfalls in der entgegengesetzten Richtung, was sich durch die dritte Beobachtung äußert,
  - der Zunahme der mittleren Schichtdicke.

Eine wichtige Eigenschaft von Schichtmaterial, das zweiphasig hergestellt worden ist, war die Ausbildung eines Übergangsbereiches zwischen beiden Phasen. Dieses hatte eine Ausdehnung im Bereich von 250 nm. Es konnte als ein Gebiet mit extrem hoher Versetzungsdichte charakterisiert werden. Auf den Einfluss dieser Übergangsregion auf Solarzeleigenschaften, basierend auf  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Material, wird am Ende dieses Abschnitts eingegangen.

Die Grenze dieses Zusammensetzungsgebietes wird dadurch charakterisiert, dass keine galliumreiche Chalkopyritphase mehr vorliegt, sondern einphasiges  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ .

- Im sich anschließenden Zusammensetzungsbereich von  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5 < \text{CuGa}_x\text{Se}_y < \text{CuGa}_5\text{Se}_8$  steigt mit zunehmender Prozessdauer von  $t_2$  der integrale Gallium- und Selengehalt und die mittlere Schichtdicke nimmt zu. Es bildet sich ein Galliumgradient zwischen der Vorder- und der Rückseite der Schicht aus. Die Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  (Grenzzusammensetzung dieses Kompositionsbereiches) sind lückenlos mischbar.
- Es sind exemplarisch Schichten synthetisiert worden, deren Zusammensetzungen im Gebiet  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8 < \text{CuGa}_x\text{Se}_y < \text{Ga}_2\text{Se}_3$  lagen. Dabei ist eine Probe der Zusammensetzung  $\text{CuGa}_{6.7}\text{Se}_{10.3}$  als zweiphasig bestimmt worden, die Struktur der neu auftretenden Phase konnte jedoch keinem bekannten Modell zugeord-

net werden. Es zeigte eine große strukturelle Übereinstimmung mit dem  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ -Schichtmaterial, das mittels CCSVT hergestellt worden ist, aber zusätzlich auftretende Beugungsreflexe konnten nicht identifiziert werden. Auch die Sphaleritstruktur konnte dieser Phase nicht zugeordnet werden, wie nach [Mikk81, Pala66, Pala67] zu erwarten war.



**Abbildung 4.26.** Bildungsmodell für die Leerstellen-Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  aus einer Schicht mit Chalkopyritstruktur und einer annähernd stöchiometrischen Komposition von  $\text{CuGaSe}_2$  für die Herstellung mittels CCSVT. Die Ausbildung und Eigenschaften des Übergangsbereiches sind in dieser schematischen Darstellung nicht berücksichtigt.

Für Standardabsorbermaterial, basierend auf  $\text{CuGaSe}_2$ , konnte eine Kupferverarmung an der Oberfläche mit einer Stöchiometrie von  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  [Meed03] mittels Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden. Der selbe Effekt konnte an Schichten beobachtet werden, die mittels CCSVT hergestellt worden sind – über den gesamten Kompositionsbereich und sowohl an den Vorder- als auch an den Rückseiten der Schichten [Lehm06], die mittels Lift-Off Technik [Fuer05, Meed03] für die Untersuchung zugänglich gemacht wurden. So ist die Oberflächenkomposition von der Chalkopyritphase mit  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  bestimmt worden, und die der  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase mit  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ .

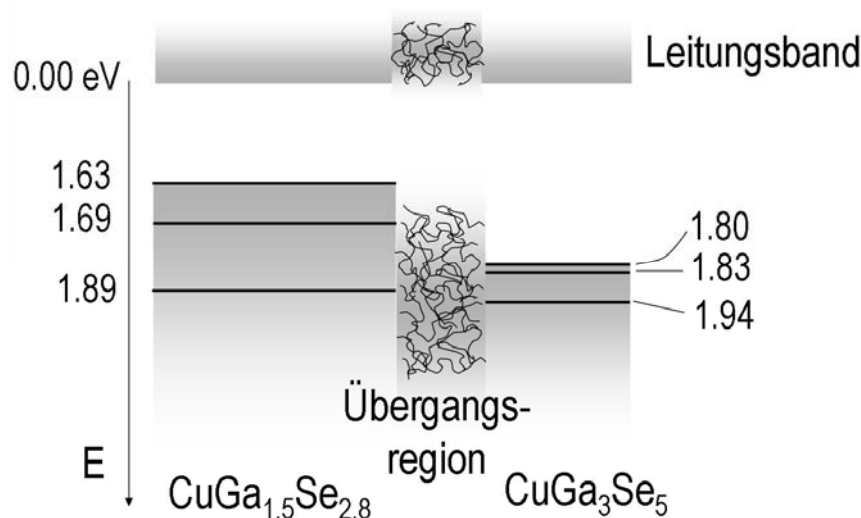
#### 4.6.1 Strukturelle und morphologische Aspekte des Bildungsmodells

Unter dieser Überschrift sollen in diesem Abschnitt der Übergangsbereich in zweiphasigen Proben, die Ausbildung von makroskopischen Hohlräumen, die nach dem Modell von Kirkendall entstehen, sowie die Tracht der Kristallite zusammengefasst werden, die an CCSVT Schichtmaterial im Kompositionsbereich  $\text{CuGaSe}_2 < \text{CuGa}_x\text{Se}_y < \text{CuGa}_5\text{Se}_8$  beobachtet worden sind.

In Abbildung 4.27 ist die Skizze einer zweiphasigen Schicht dargestellt, wobei das Übergangsgebiet mit der hohen Versetzungsdichte hervorgehoben ist. Die Defekte sowohl im Bereich der galliumreichen Chalkopyritphase als auch im  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  sind nicht dargestellt. Die Übergangsregion in zweiphasigen Schichtproben der Kompositionen  $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.8} < \text{CuGa}_x\text{Se}_y < \text{CuGa}_3\text{Se}_5$  hatte eine Ausdehnung im Bereich von 200 - 300 nm, was unter Berücksichtigung der Prozessbedingungen relativ scharf war und zeichnete sich durch eine hohe Konzentration an Versetzungen aus, deren Entstehung sowohl durch die Gitterfehlpassung als auch diffusionsinduziert erklärt werden konnte. Die Gitterfehlpassung war mit (-0.014) für  $a_0$  und (-0.004) für  $c_0$  (bestimmt

an CCSVT-Schichtproben) unter 2% und konnte damit nicht allein für die extrem hohe Versetzungsdichte verantwortlich sein. Deswegen lag die Vermutung nahe, dass diese hauptsächlich diffusionsinduziert waren, da sowohl das für die Bildung der galliumreichen Phasen benötigte Kupfer zur Schichtoberfläche, als auch in umgekehrter Richtung Gallium und Selen diffundieren mussten. Die ebenfalls skizzierte Änderung der Bandlückenenergien für  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  beruht auf der Abreicherung von Kupfer ( $E_A$  nimmt zu (Kapitel 2)) und der Verringerung der tetragonalen Verzerrung  $\eta$  ( $\Delta E = E_A - E_B$  nimmt ab (Kapitel 2)).

Über den negativen Einfluss eines solch defektreichen Übergangsbereiches, der sich direkt auf die Effizienz von Solarzellen auswirkte, die basierend auf diesem Schichtmaterial hergestellt worden sind, ist in [Fuer06] berichtet worden.



**Abbildung 4.27.** Skizze der Übergangsregion zwischen galliumreichem Chalkopyrit und der  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase in zweiphasig hergestellten  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$  CCSVT Schichten, dargestellt ohne Bandverbiegungen.

An der Oberfläche befindliche Kristallite der CCSVT- $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Schichten waren durch Flächen vom Typ  $\{112\}$  begrenzt. Nach dem PBC-Modell [Hart55-1, Hart55-2, Hart55-3] ist die Bildung dieser Flächen energetisch am günstigsten, jedoch besitzen sie polaren Charakter. Unter bestimmten Bildungsbedingungen kann es zu anisotropem Wachstum kommen, das zur Ausbildung entweder der metallterminierten  $\{112\}_{\text{Metall}}$  oder der selenterminierten  $\{112\}_{\text{Selen}}$  führt [Zhan97, Zhan98]. Für kupferreiches Wachstum von epitaktischen Chalkopyritschichten bilden sich bevorzugt die  $\{112\}_{\text{Selen}}$ -Facetten aus [Yang06], wohingegen sich unter Element-III reichen Wachstumsbedingungen die Bildungsanisotropie zugunsten der metallterminierten  $\{112\}_{\text{Metall}}$ -Flächen [Ditt89, Zhan97, Zhan98] verschiebt. (Betrachtet wurden dafür Proben, die mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie sowie Koverdampfungsprozessen hergestellt worden sind, bei denen die Elementverhältnisse in der Gasphase konstant, entweder kupfer- oder gallium-/indiumreich, gewählt wurden.) Dadurch kommt es zur Ausbildung der in diesen Veröffentlichungen beschriebenen Kristallform, des tetragonalen Disphenoids, der entweder durch  $\{112\}_{\text{Metall}}$ - oder  $\{112\}_{\text{Selen}}$ -Flächen begrenzt ist.

Die Bildung der  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase auf der galliumreichen Chalkopyritphase in CCSVT-gewachsenen Schichten erfolgte, ohne dass eine kupferreiche Phase anwesend war, im Gegensatz zur Bildung der stöchiometrischen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht während des ersten Depositionsabschnittes der CCSVT-Prozessierung (Kapitel 3.4). Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass es sich um  $\{112\}_{\text{Metall}}$ -Flächen handelte die sich bei der Herstellung von gallium- und selenreichen  $\text{CuGa}_x\text{Se}_y$ -Schichten ausbildeten.

Trotz der Tatsache, dass nur Gallium und Selen an der Schichtoberfläche angelagert wurden, konnte in oberflächensensitiven Messungen immer Kupfer in den Schichtproben nachgewiesen werden, das durch Diffusion aus unteren Teilen der Schichten zur Oberfläche gelangte. Dadurch kommt es zur Ausbildung von makroskopischen Hohlräumen nach dem Modell von Kirkendall. Diese haben die Form von inversen tetragonalen Disphenoiden.

### 4.7 Zusammenfassung Kapitel 4

Ein Modell für die Bildung der kupferarmen- und galliumreichen Leerstellen-Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  konnte, basierend auf der umfassenden Studie struktureller, kompositioneller und elektronischer Eigenschaften von Dünnschichten in einem Kompositionsbereich von  $\text{CuGaSe}_2$ - $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ , hergestellt mittels CCSVT-Verfahrens entwickelt werden.

Mit steigendem Gallium- und Selengehalt bildet sich aus einer Dünnschicht stöchiometrischer Zusammensetzung ( $\text{CuGaSe}_2$  mit Chalkopyritstruktur), ausgehend von einer nur wenige Nanometer dicken Oberflächenphase der Stöchiometrie  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ , ab einer integralen Komposition von  $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.8}$ , diese  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Verbindung als Sekundärphase aus. Diese zeigt eine von der Chalkopyritstruktur verschiedene Kristallstruktur (Die Aufstellung eines Strukturmodells für die Leerstellen-Verbindungen wird in Kapitel 5 vorgestellt.), konnte aber erst ab der integralen Zusammensetzung von  $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.8}$  mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Bei weiterer Gallium- und Selenanlagerung wächst die  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase, durch Umwandlung der Chalkopyritphase in Richtung der Schichtrückseite sowie in der entgegengesetzten Richtung. Letzteres äußert sich in der Zunahme der mittleren Schichtdicke. Zwischen der Chalkopyrit- und der  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase kommt es zur Ausbildung eines strukturell defektreichen Übergangsbereiches ( $d_{\text{Übergang}} \approx 250 \text{ nm}$ ), dessen Entfernung von der Schichtoberfläche kompositionsabhängig ist und nur geringe laterale Abweichungen zeigt. Die Versetzungsdichte von Körnern der  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ -Phase ist wesentlich geringer als innerhalb der Übergangsregion, jedoch höher als in Körnern der Chalkopyrit-Phase. Im Kompositionsbereich  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ - $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  bilden die Endkomponenten ein Gebiet fester Löslichkeit, sodass das Schichtmaterial einphasig vorliegt.

Das Bildungsmodell beinhaltet weiterhin Veränderung der Oberflächenmorphologie der Schicht beim Übergang von der Chalkopyrit- in die Struktur der Verbindung  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  sowie die Variation der Bandlückenenergie in Abhängigkeit vom kompositionellen Übergangszustand.