

Teil III

Chemischer Gasphasentransport im offenen System

Die Methode des chemischen Gasphasentransports, engl.: chemical vapor transport (CVT) ist ein Standardverfahren in der Einkristallzucht unterschiedlichster Verbindungshalbleiter. Das Kristallwachstum findet dabei in einem geschlossenen System statt, bei dem die Elemente durch chemische Reaktionen mit Halogenen (zumeist Jod) verflüchtigt, durch Diffusion und Konvektion transportiert und durch Einstellung eines Temperaturgradienten an einem bestimmten Ort abgeschieden werden. Bei der Dünnschichtabscheidung mit Halogenen spricht man von der chemische Gasphasenabscheidung, engl.: chemical vapor deposition (CVD), da hier lediglich die Volatisation und Deposition des Quellmaterials halogenunterstützt ist.

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels werden die CVT-Theorie (3.1.), die Präparationsanlage im Zusammenhang mit den einzelnen chemischen Prozessschritten während der Abscheidung einer CuGaSe_2 -Dünnschicht im offenen CVD-System (3.2.) sowie die Prozessführung und Probenpräparation im Ein- und Zwei-Stufen Verfahren (3.3.) vorgestellt. Parallel zur Einführung in die Prozessführung werden die wesentlichen strukturellen Eigenschaften CVD-prozessierter CuGaSe_2 -Dünnschichten vorgestellt.

3.1 Theoretische Grundlagen

Zum Verständnis der Theorie des chemischen Gasphasentransports bzw. der chemischen Gasphasenabscheidung wesentlich ist eine Betrachtung des chemischen Potentials μ von Fest- und Gasphase sowohl auf der Quell- als auch auf der Substratseite. Dieses ist, bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T über

$$\mu = \left. \frac{\delta G}{\delta n} \right|_{T,p} \quad (3.4)$$

als Änderung der Gibbschen freien Energie G einer Phase bei einer Variation der zugehörigen Stoffmenge n um δn definiert.

Sind die Standardenthalpie ΔH_{298} , die Standardentropie ΔS_{298} und die spezifische Wärmekapazität C_p einer Phase bekannt, so lässt sich deren chemisches Potential unter Verwendung der molaren Gibb'schen Energie $\mu = \Delta G$ über

$$\mu = \Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H_{298} + \int_{298}^T C_p dT - T \left(\Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \right) \quad (3.5)$$

berechnen. Die entsprechenden Werte aller für die CuGaSe_2 -Abscheidung relevanten Gas- und Festphasen sind in [14] tabellarisch zusammengestellt.

Die entscheidende Triebkraft für die Deposition von Quellmaterial auf der Substratseite ergibt sich aus dem Temperaturunterschied zwischen Quelle und Substrat ($T_{\text{Quelle}} > T_{\text{Substrat}}$). Unter der Annahme eines quasi-stationären Systems gilt dabei für die Quellseite folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_{\text{Quelle}}(T_{\text{Quelle}}) = \mu_{\text{Gasphase}}(T_{\text{Quelle}}). \quad (3.6)$$

Auf der Substratseite kommt diese Gasphase mit einer deutlich kälteren Festphase in Kontakt. Es ergibt sich aus Gleichung 3.5:

$$\mu_{\text{Gasphase}}(T_{\text{Quelle}}) > \mu_{\text{Substrat}}(T_{\text{Substrat}}). \quad (3.7)$$

Die Potentialdifferenz muß, da Druck und Temperatur konstant gehalten werden, über eine Änderung der Teilchenzahl in der Gasphase entsprechend Gleichung 3.4 kompensiert werden. Der Ausfall einer gewissen Stoffmenge Δn über dem Substrat führt zu einer Absenkung des chemischen Potentials der Gasphase und zu einer Anhebung des chemischen Potentials der Festphase. Diese Reaktion stoppt, sobald sich die chemischen Potentiale von Gas- und Festphase egalisieren. Da in dem hier verwendeten offenen CVD-System jedoch ständig neues Material von der Quellseite zur Substratseite transportiert wird und dies die Gasphase auf das ursprüngliche hohe chemische Potential der Quellseite anhebt, kommt es zu einem kontinuierlichen Schichtwachstum über die gesamte Prozessdauer.

3.2 Die Präparationsanlage

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten offenen CVD-System handelt es sich um eine Standard-CVD-Anlage der Firma AIXTRON, welche durch eigene Entwicklungen für die Anwendung von Jod bzw. Chlor als Trägergas modifiziert wurde. Spezifische Anlagendetails finden sich in [13] sowie in den vorangehenden Arbeiten von N. Meyer [14] und D. Fischer [15].

Abbildung 3.5 zeigt eine schematische Darstellung der CVD-Anlage mit dem während der Deposition eingestellten Temperaturprofil.

Der CVD-Reaktor wird kontinuierlich von den Spülflüssen Q_2 bis Q_4 durchströmt. Im Ruhezustand wird dazu Stickstoff (Reinheit 5N) verwendet, während einer Abscheidung Wasserstoff (Reinheit 7N). Zusätzlich werden während einer Abscheidung der Fluss Q_1 durch die Jodquelle und der Fluss Q_{HCl} , welche die Halogene Jod und Chlor dem Prozess zuführen, zugeschaltet. Massenflussregler erlauben eine stabile Regelung der Flüsse während einer Abscheidung. Eine Drehschieberpumpe am Reaktorausgang erlaubt den Betrieb der Anlage im Niederdruckbereich ($p > 0.01$ bar), die entsprechende Pumpleistung lässt sich über einen Druckregler so einstellen, dass der Reaktordruck unabhängig von den gewählten Gasflüssen konstant bleibt. An die Pumpe schließt sich ein spezielles Abgassystem an, welches die Gase von ihren toxischen Anteilen (insbesondere H_2Se) befreit.

Über einen zweiten Druckregler wird das Verhältnis vom Druck in der Jod-Quelle p_{jQ} zum Druck im Reaktor p_R geregelt. Während einer Abscheidung wird die Jodquelle vom Wasserstofffluss Q_1 durchströmt. Die Menge der von dort in den Reaktor transportierten Jodmoleküle lässt sich über den Sättigungsdampfdruck des Jod durch Temperatur und Druck in der Jodquelle regeln.

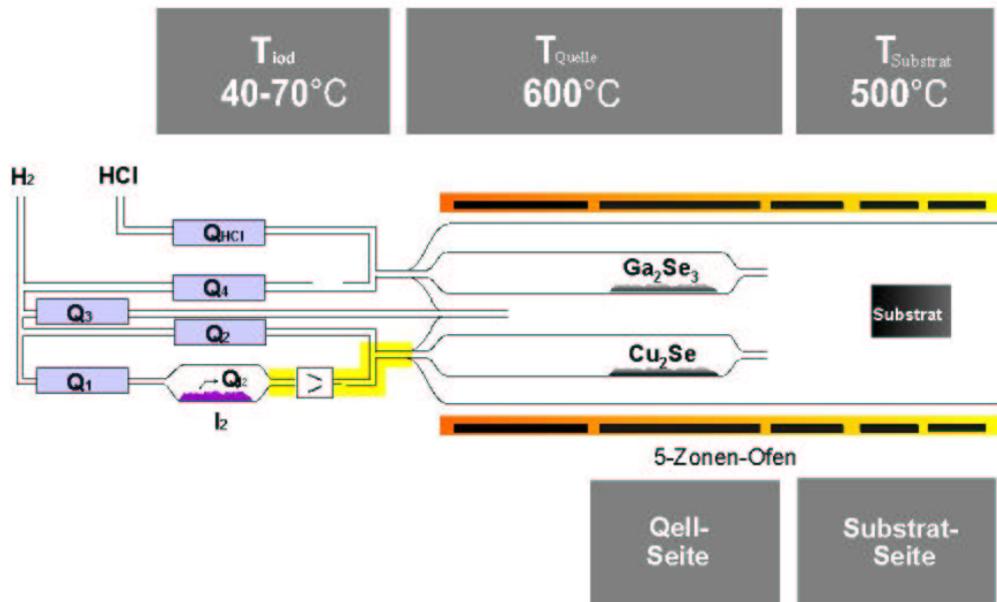


Abbildung 3.5: Schema der CVD-Anlage mit den während einer Abscheidung typischen Temperaturzonen.

Eine wesentliche Neuerung der Anlage ist dabei die Heizung der Jod-Quelle, welche bisher elektrisch erfolgte. Wesentlich stabilere Temperaturbedingungen in der Jod-Quelle, und damit auch konstantere Jod-Abträge während einer Abscheidung ließen sich jedoch durch die Umrüstung der Jod-Heizung auf eine Warmwasser-Heizung erzielen. Die Edelstahl-Zuleitungen zwischen Jod-Quelle und Reaktor werden nun mittels Heizschleifen auf einer konstanten Temperatur von ca. 90°C gehalten, um eine Kristallisation von Jod aus der Gas- in die Festphase in den Zuleitungen zu unterbinden. Der HCl-Strom Q_{HCl} kann direkt einer kommerziellen Druckflasche entnommen werden. Der Zufluss wird ebenfalls über einen Massenflussregler kontrolliert.

Sämtlich Reaktorteile bestehen aus Quarzglas. Dazu gehören im wesentlichen die zwei Quellrohre ($\varnothing = 40$ mm) für das pulverförmige Quellmaterial Cu_2Se und Ga_2Se_3 sowie das Hauptrohr mit einem Durchmesser von 14 cm und einer Gesamtlänge von 1,4 m. Die Temperaturregelung im Reaktor während eines Prozesses erfolgt über einen elektrischen 5-Zonen-Widerstandsofen, der den Reaktor zylindrisch ummantelt. Jede Zone ist getrennt von den anderen regelbar.

Während einer Abscheidung werden die Quellrohre von den halogenhaltigen Gasströmen Q_1 und Q_{HCl} durchströmt. Im Bereich zwischen Reaktoreingang und Quellmaterial (Länge ca. 10 cm) werden diese Gasströme auf eine Temperatur von ca. 600°C erhitzt. In diesem Bereich kommt es bei den gewählten Temperaturen zu einer vollständigen Umsetzung des H_2/I_2 -Gasgemisches zu HI [38]. Über den Quellbooten wird während einer Abscheidung ein konstantes Temperaturprofil von ca. 600°C eingestellt.

Die gewählten Flussgeschwindigkeiten von ca. 2cm/min. sind damit ausreichend, um bei Prozessdrücken von ca. 100 mbar im Reaktor die Quellreaktionen nahe am quasi-stationären Gleichgewicht ablaufen zu lassen, so dass sich eine nahezu gesättigte Gasphase über den Quellen ausbilden kann [14].

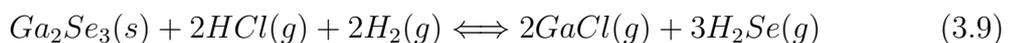
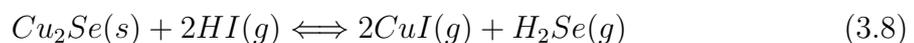
Durch die künstliche Verengung der Quellrohre zur Substratseite hin wird die Flussgeschwindigkeit der gesättigten Gasphase erhöht, der Transport aus dem Quellbereich wird dadurch effizienter. Auf der Substratseite verlangsamt sich die Flussgeschwindigkeit durch den wesentlich größeren Rohrdurchmesser des Hauptrohres abrupt. Es kommt dadurch zu einer gewollt starken Durchmischung der beiden Gasflüsse der Quellrohre. Der H_2 -Strom Q_3 führt direkt in den Substratbereich. Er reduziert in erster Linie die Gefahr der Rückdiffusion der sich im Substratbereich durchmischenden Flüsse aus den Quellrohren, führt aber auch zu einer Verdünnung und leichten Erhöhung der Flussgeschwindigkeit im Substratbereich. Aufgrund des eingestellten Temperaturgradienten zwischen Quellseite ($T = 600^\circ\text{C}$) und Substratseite ($T = 500^\circ\text{C}$) kommt es zum Ausfall von Quellmaterial aus der durchmischten Gasphase auf den Substratträger. Das Substrat, für alle in dieser Arbeit charakterisierten CVD-Proben wurde kommerzielles Fensterglass der Firma 'Berliner Glas' verwendet, befindet sich aus Gründen der Schicht-Homogenität auf einem rotierenden Teller, welcher bis zu $5 \times 5 \text{ cm}^2$ Substratfläche bietet.

Die äußerst komplexen chemischen Reaktionen in der durchmischten Gasphase werden ansatzweise im folgenden Abschnitt diskutiert.

3.2.1 Chemie des Schichtwachstums im offenen CVD-System

Die chemischen Reaktionen in der Jodquelle (1), im Reaktoreingang (2), über dem Quellmaterial (3) sowie auf der Substratseite (4) werden detailliert in den Arbeiten von N. Meyer [14] und D. Fischer [15] als vier Einzelprozesse beschrieben. Die Bestimmung der Gas- und Festphasenzusammensetzung erfolgt dabei auf der Basis thermodynamischer Gleichgewichtsrechnungen unter der Voraussetzung der Massenerhaltung und der Annahme eines konstanten Volumens. Zur Simulation der Gleichgewichtsphasen wurde das Programm ChemSage [39] verwendet. Dieses führt eine Rechnung zur Minimierung der Gibbschen Freien Energie $G(T)$ bei einer gegebenen Temperatur T eines Systems aus N Komponenten durch. Über die Definition des chemischen Potentials nach Gleichung 3.4 wird so die Stoffmengenverteilung n_i der Fest- und Gasphasen bei identischem chemischem Potential μ bestimmt.

Zerlegt man den CVD-Prozess in die vier oben genannten zeitlich und räumlich getrennten Einzelprozesse, so lassen sich diese getrennt unter der Annahme lokaler stationärer Gleichgewichtsbildung auf die beschriebene Weise simulieren. Dies ist für die genannten vier Einzelprozesse ausführlich in [40], [14] und [15] erfolgt. Folgende Reaktionen dominieren demnach den Verflüchtigungsprozess (3) auf der Quellseite:



Die tatsächlich sich einstellenden Gleichgewichtsphasen über den Quellen sind wesentlich komplexer. Sie wurden in [14] mit dem Programm ChemSage berechnet und als Eingangsgrößen zur Simulation der sich einstellenden Gleichgewichtsphasen auf der Substratseite (4) verwendet. Die Simulation erlaubt die Variation einer Eingangsgröße. Abbildung 3.6 zeigt das Ergebnis einer solchen Rechnung als Funktion der Menge $n(\text{CuI})$, der gesamten auf der Quellseite entsprechend Gleichung 3.8 verflüchtigten CuI-Menge. Diese wiederum lässt sich gezielt während einer Abscheidung über die in den Reaktor strömende I_2 -Menge bzw. über den Jod-Partialdruck in der Jodquelle einstellen. Feste Eingangsgrößen der Simulation sind hier die Temperaturen $T_{\text{Quelle}} = 600^\circ\text{C}$ und $T_{\text{Substrat}} = 520^\circ\text{C}$, der Reaktordruck $p_{\text{Reaktor}} = 0,1\text{bar}$ sowie die Stoffmengen $n(\text{Cu}_2\text{Se}) = 1\text{mol}$, $n(\text{Ga}_2\text{Se}_3) = 1\text{mol}$, $n(\text{HCl}) = 30\text{mol}$, $n(\text{H}_2) = 1000\text{mol}$, variiert wird die Jod-Menge $n(\text{I}_2)$ im Bereich von 0,2 - 30 mol.

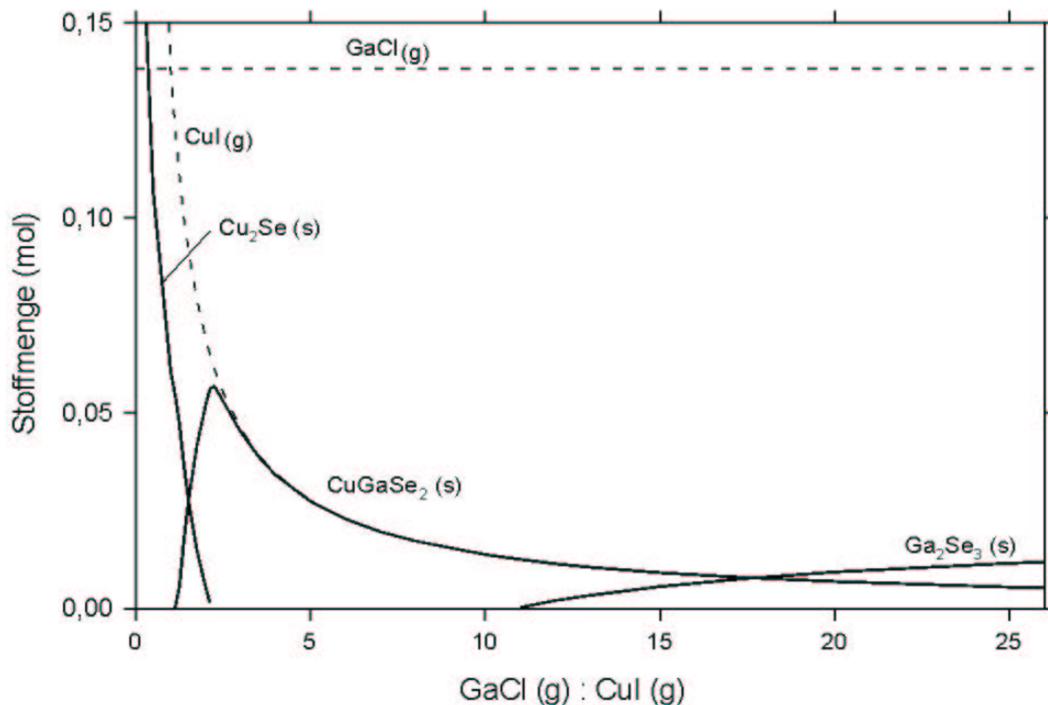


Abbildung 3.6: Ergebnis einer ChemSage Simulation zur Mischung und Abkühlung der theoretisch berechneten Gleichgewichtsphasen auf der Quellseite unter Prozessbedingungen ($T_{\text{Quelle}} = 600^\circ\text{C}$, $T_{\text{Substrat}} = 520^\circ\text{C}$, $p_{\text{Reaktor}} = 0,1\text{bar}$). Dargestellt ist die Menge der über dem Substrat ausfallenden Festphasen als Funktion des GaCl/CuI-Gasphasenverhältnisses (nach [41]).

Es ergeben sich drei Festphasenbereiche in Abhängigkeit vom (GaCl/CuI)- Verhältnis:

- $\text{GaCl/CuI} < 2$: Bildung von Cu_2Se als dominanter Festphase.
- $2 \leq \text{GaCl/CuI} \leq 11$: Bildung von CuGaSe_2 als dominanter Festphase.

- GaCl/CuI \gg 11: Bildung von Ga₂Se₃ als dominanter Festphase.

Im Bereich der jeweiligen Grenzkompositionen der Gasphase scheiden sich die jeweiligen Festphasen gemeinsam ab.

Die Rechnung wurde im Rahmen dieser Arbeit für Substrattemperaturen im Bereich zwischen 300°C und 550°C wiederholt. Qualitativ ergeben sich für den Bereich 450°C < T < 550°C keine Unterschiede in den abgeschiedenen Festphasen. Unterhalb von 400°C scheiden sich Fremdphasen wie CuI auf dem Substrat ab.

In [15] und [42] konnte allerdings eine qualitativ gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation gezeigt werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass alle Reaktionen im Reaktor zumindest nahe am stationären Gleichgewicht verlaufen. Insbesondere die exponentielle Abhängigkeit der abgeschiedenen Stoffmenge von der Gasphasenzusammensetzung, hohe Abscheideraten bei hohen CuI-Konzentrationen und geringe Abscheideraten bei geringen CuI-Konzentrationen in der Gasphase, wurde experimentell bestätigt [42].

Eine direkte Konsequenz dieser Abhängigkeit sind die sehr unterschiedlichen Wachstumszeiten für Schichten unterschiedlicher Komposition. Entsprechend stellte diese Abhängigkeit bisher eine der wesentlichen Limitierungen des offenen CVD-Systems mit zwei Quellen in Bezug auf seine Abscheide-Effizienz im Vergleich zu physikalischen und sequentiellen Abscheidemethoden dar. Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Zwei-Stufen Prozess, siehe dazu Abschnitt 3.3.2., umgeht diese Limitierung.

Für ein genaueres Verständnis der chemischen Reaktionen auf der Substratseite (4) ist eine weitere Zerlegung des Prozesses in (a) die Mischung der zwei Gasphasen der Quellen bei der Temperatur T_{Quelle} und in (b) den Kontakt dieser gemischten Gasphase der Temperatur T_{Quelle} mit dem kälteren Substrat der Temperatur $T_{Substrat}$ notwendig. In (a) kommt es aufgrund der sehr unterschiedlichen Reaktionskinetiken zwischen den Halogeniden und Metallen zunächst zum teilweisen Austausch der Transportpartner. Wählt man die ideal-stöchiometrischen Reaktionsprodukte des Verflüchtigungsprozesses (3) entsprechend der Gleichungen 3.8 und 3.9 als Eingangsgrößen der thermodynamischen Simulation zur Durchmischung der Gasphase (a), so ergeben sich entsprechend Gleichung 3.10 folgende Reaktionsprodukte:



Diese Austauschreaktion führt dazu, dass es in (b) entsprechend Abb. 3.6 erst ab einem Gasphasenkompositionsverhältnis von GaCl/CuI > 1 zum Ausfall von Ga-Atomen aus der Gasphase und zur Bildung von CuGaSe₂ auf dem Substrat kommt. Ist das GaCl/CuI-Verhältnis ≥ 2 vor dem Durchmischen der Gasphase in (a), so bildet sich schließlich CuGaSe₂ in (b) als dominante Festphase entsprechend der Reaktionsgleichungen:



Es zeigt sich, dass die Menge an Gallium, welche sich in der Austauschreaktion 3.10 in (a) beim Durchmischen der Gasphase an Iod bindet, dem Abscheideprozess (b)

verloren geht. Sie verbleibt trotz Temperaturerniedrigung in der Gasphase. Die obigen Reaktionen verdeutlichen insbesondere die Notwendigkeit der Verwendung zweier unterschiedlicher Halogene zur Verflüchtigung von Cu₂Se und Ga₂Se₃ auf der Quellseite. Die GaI-Bindung ist derart stabil und temperaturunabhängig, dass es bei der Verwendung von Jod als alleinigem Halogen in beiden Quellen trotz Temperaturerniedrigung zu keiner nennenswerten Rückreaktion in die Festphase auf der Substratseite kommt. Dies gelingt nur bei hohen Abscheidetemperaturen und in einem geschlossenen System zur Einkristallzucht, in dem sich die Gleichgewichtsphasen über Stunden hinweg stabilisieren können.

3.3 Präparation der CuGaSe₂-Dünnschichten

3.3.1 Der Ein-Stufen Prozess

In Rahmen der Arbeiten von N. Meyer [14] und D. Fischer [15] konnten die in Tabelle 3.2 aufgeführten Prozessparameter zur thermodynamisch stabilen und reproduzierbaren Abscheidung von CuGaSe₂ auf einem Glassubstratträger etabliert werden.

Tabelle 3.2: In dieser Arbeit standardmäßig verwendete Parameter für die Abscheidung einer Ein-Stufen Probe.

t_{dep}	[min]	240
$p_{Reaktor}$	[mbar]	100
T_{Quelle}	[°C]	600
$T_{Substrat}$	[°C]	500
Q_1 (H ₂ + HI-Fluss)	[ml/min]	200
Q_2 (H ₂ -Fluss)	[ml/min]	260
Q_3 (H ₂ -Fluss)	[ml/min]	1100
Q_4 (H ₂ -Fluss)	[ml/min]	300
Q_5 (HCl-Fluss)	[ml/min]	160

Die wesentlichen Ergebnissen der bisherigen Arbeiten zu den in diesem Ein-Stufen Prozess gewachsenen CuGaSe₂-Dünnschichten, **im weiteren als Ein-Stufen Proben bezeichnet**, werden im folgenden vorgestellt.

Der freie Parameter zur Einstellung der Schichtkomposition und Schichtdicke ist die Temperatur der Jodquelle T_{Jod} , über die sich die Abtragsrate der Cu₂Se-Quelle und damit die Zusammensetzung der Gasphase über dem Substrat steuern lässt (siehe dazu auch Kapitel 3.2.). Unter hohem Jod-Fluss abgeschiedene Schichten weisen neben der dominanten CuGaSe₂-Phase mehrere Cu_{2-x}Se-Phasen an der Schichtoberfläche und den Korngrenzen sowie Phaseneinschlüsse im CuGaSe₂ [43, 42] auf. Derartige Schichten wachsen bei einem Gasphasenverhältnis von GaCl/CuI < 3.

Die im weiteren vorgestellten Daten gelten für Gasphasenverhältnisse im Bereich

$\text{GaCl}/\text{CuI} > 4$. Abbildung 3.7 zeigt dazu das mit energiedispersiver Röntgenemissionsspektroskopie (engl.: **E**nergy-**D**ispersive **X**-ray emission, **EDX**) und **A**tom-**A**bsorptions-**S**pektroskopie (**AAS**) bestimmte $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis der Schicht als Funktion des $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnisses der Gasphase nach [44]. Die Komposition der Gasphase ist aus Massenabtragsmessungen des Quellmaterials bestimmt worden.

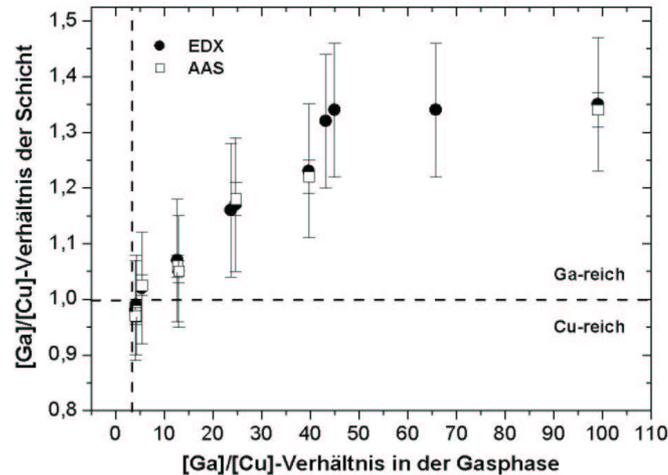


Abbildung 3.7: $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis der gewachsenen Schicht bei Variation des $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnisses der Gasphase. Dargestellt sind die Ergebnisse aus EDX- (geschlossene Symbole) und AAS-Untersuchungen (offene Symbole) nach [15].

Alle Messpunkte sind am einphasigen CuGaSe_2 bestimmt [15, 44]. Die Kompositionsdaten der Schicht lassen sich grob in zwei Bereiche unterteilen:

- $[\text{Ga}]/[\text{Cu}] \leq 1$: In diesem sehr schmalen Kompositionsbereich scheiden sich neben stöchiometrischem CuGaSe_2 auch Cu_{2-x}Se -Phasen ab. Eine detaillierte Analyse und Diskussion der Entstehung und Bedeutung dieser Phasen findet sich in [15, 42]. Diese Sekundärphasen lassen sich, da sie sich nur als Oberflächenphasen abscheiden, sehr gezielt durch Ätzen der Probe in KCN-Lösung entfernen [44, 45]. Alle in dieser Arbeit Cu-reich präparierten Proben wurden auf diese Weise vor der weiteren Charakterisierung behandelt. Die entsprechenden Kompositionsdaten geben folglich die Zusammensetzung der reinen Chalkopyritphase wieder.
- $[\text{Ga}]/[\text{Cu}] > 1$: Das Kompositionsverhältnis der Schicht steigt zunächst linear mit ansteigendem $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis der Gasphase bis zu einem Wert von 1,35 an, um dann konstant zu bleiben. Die in der Simulation in Abb.4.3.3 gefundene Ga_2Se_3 -Phasenbildung unter hohem Ga-Überschuss in der Gasphase konnte experimentell nie beobachtet werden.

Insbesondere in dem linearen Abhängigkeitsbereich der Schichtkomposition von der Gasphasenzusammensetzung lässt sich das $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ -Verhältnis der Schicht somit definiert einstellen.

Der Se-Gehalt in den auf Glas abgeschiedenen Schichten zeigt keine Abhängigkeit von der Gasphasenzusammensetzung. Er streut in allen Proben mit der relativen EDX-Messgenauigkeit von $\pm 8\%$ um den stöchiometrischen Wert von 50 at% [15].

Abbildung 3.8 zeigt den Einfluss der Gasphasenkomposition während des Schichtwachstums auf den Kristallhabitus. Dargestellt sind zwei Raster-Elektronen-Mikroskop Aufnahmen (REM) der Schichtoberfläche nach Prozessende (Bild aus [15]); im linken Bild eine Cu-reich präparierte Probe, im rechten Bild eine Ga-reich präparierte Probe.

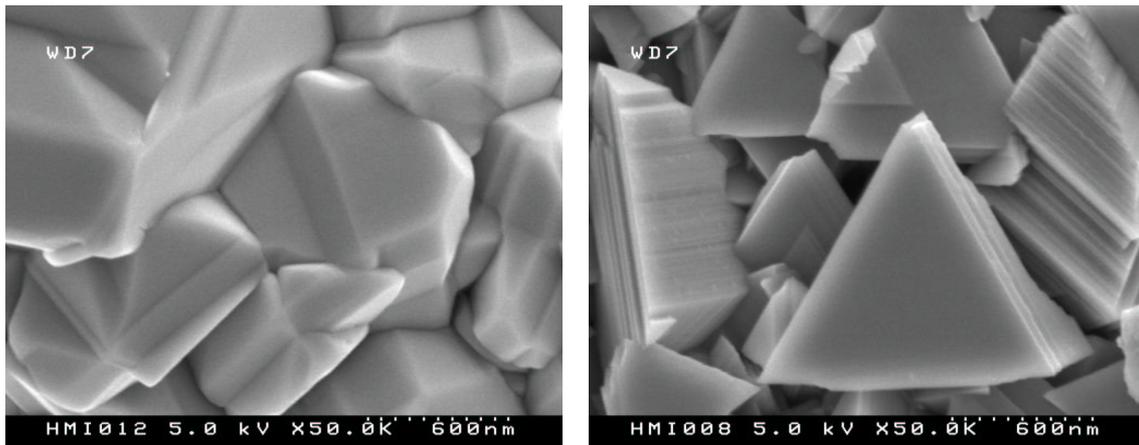


Abbildung 3.8: REM-Oberflächenaufnahme einer Cu-reich präparierten (links) und einer Ga-reich präparierten (rechts) CuGaSe_2 Dünnschicht auf Glas (nach [15]).

Erklärt werden kann der beobachtete unterschiedliche Kristallhabitus durch die Anisotropie der $\langle 221 \rangle$ -Richtung des CuGaSe_2 -Gitters, die im Falle Ga-reicher Schichten zu unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten entlang dieser Normalenrichtung führt [15]. Schichten Ga-reich gewachsener Proben werden daher von $[112]$ -Flächen dominiert, Schichten Cu-reicher gewachsener Proben hingegen auch von $[001]$ -Flächen. Diese Beobachtung geht einher mit einer deutlichen Verkleinerung der Kristallitgröße mit steigendem Ga-Gehalt der Schicht. Weisen Cu-reich und nahe der Stöchiometrie präparierte Schichten noch Kristallitgrößen von bis zu $1,5\ \mu\text{m}$ auf, so verkleinern sich diese bei stark Ga-reich präparierten Proben auf Werte von weniger als $0,5\ \mu\text{m}$ [15]. Kompaktes Wachstum, wie es für Absorber in effizienten Solarzellen vorteilhaft ist, ist unter diesen Wachstumsbedingungen nicht zu realisieren.

Aufgrund ihrer Struktur als Absorbermaterial in Dünnschichtsolarzellen geeignet sind demnach lediglich Cu-reich bzw. nahe der Stöchiometrie präparierte CVD- CuGaSe_2 Dünnschichten. Solarzellen auf der Basis dieser Absorber sind jedoch bis heute auf Wirkungsgrade $\eta < 4,5\%$ beschränkt [41, 46, 42].

Die Ursache dafür liegt unter anderem in der vergleichsweise hohen Konzentration intrinsischer Defekte in diesen Schichten begründet, wie die optische Analyse in den Kapiteln 4. und 5. zeigt.

Die Modellentwicklung zu ihrer Bildung während des Schichtwachstums im Ein-Stufen

Prozess (Kapitel 4.5.) war die wesentlichen Voraussetzungen zur Entwicklung des im folgenden Abschnitt vorgestellten sog. Zwei-Stufen Prozesses zur Abscheidung qualitativ verbesserter CuGaSe_2 -Dünnschichten für die Anwendung als Absorberschicht in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen.

3.3.2 Der Zwei-Stufen Prozess

An den hier vorgestellten Zwei-Stufen Prozess waren zwei Hauptforderungen zu stellen, die im Rahmen des Ein-Stufen Prozesses nicht zu realisieren sind:

- Erhalt der strukturellen Eigenschaften (hohe Geschlossenheit der Schicht, große Kristallite, nahezu kolumnares Wachstum) Cu-reich präparierter Schichten.
- Für eine Anwendung als Absorber in Dünnschichtsolarzellen geeignetere optoelektronische Eigenschaften (aufgrund einer vergleichsweise geringen Zahl tiefer Defekte, siehe Kapitel 4. und 5.) Ga-reich präparierter Schichten.

Insbesondere die Analyse der Defektchemie in Abschnitt 4.5. hat die folgende Prozessführung in zwei getrennten Stufen vorgezeichnet:

1. Wachstum einer nahezu stöchiometrischen Schicht unter leichtem Cu-Überschuss bis zur erforderlichen Schichtdicke mit definierter Kristallitgröße von mindestens $1,5 \mu\text{m}$ in Analogie zum Ein-Stufen Prozess;
2. Ausheilen tiefer Defekte durch thermisches Nachbehandeln der Probe in Ga- und Se-reicher Atmosphäre bei erhöhter Substrattemperatur.

Auf Basis dieser Prozessführung abgeschiedene Schichten, **im folgenden als Zwei-Stufen Proben bezeichnet**, zeigen die beiden oben geforderten Charakteristika: Die kompakte Schichtstruktur Cu-reicher bzw. nahezu stöchiometrischer Proben und die optoelektronischen Eigenschaften Ga-reicher Proben. Im Rahmen dieser Arbeit konnten Solarzellen auf der Basis dieser Absorber mit deutlich gesteigerten Wirkungsgraden von $\eta > 7 \%$ hergestellt werden [42].

In dieser Arbeit wurden die in Tabelle 3.3 zusammengefassten Parameter zur stabilen Prozessführung während des Zwei-Stufen Prozesses standardmäßig verwendet.

Zur Einstellung einer Ga- und Se-reichen Gasphase wurde der HCl -Fluß Q_5 durch die Ga_2Se_3 -Quelle konstant gehalten, der HI -Fluß Q_1 durch die Cu_2Se -Quelle hingegen gesperrt (siehe dazu die Anlagenbeschreibung in Kapitel 3.2.).

Die Zusammensetzung der Gasphase auf der Substratseite während des zweiten Prozessschrittes ergibt sich danach zu GaCl , H_2Se und H_2 . Die defektchemischen Auswirkungen des thermischen Nachbehandelns einer Ein-Stufen Probe in dieser Atmosphäre werden detailliert in den experimentellen Kapiteln 4. bis 6. diskutiert.

Tabelle 3.3: In dieser Arbeit standardmäßig im Zwei-Stufen Prozess verwendete Parameter für die Abscheidung einer Zwei-Stufen Probe.

		Erste Prozessstufe	Zweite Prozessstufe
t_{dep}	[min]	240	20
$p_{Reaktor}$	[mbar]	100	100
T_{Quelle}	[°C]	600	600
$T_{Substrat}$	[°C]	500	530
Q_1 (H ₂ + HI-Fluss)	[ml/min]	200	0
Q_2 (H ₂ -Fluss)	[ml/min]	260	460
Q_3 (H ₂ -Fluss)	[ml/min]	1100	1100
Q_4 (H ₂ -Fluss)	[ml/min]	300	300
Q_5 (HCl-Fluss)	[ml/min]	160	160

