## Kapitel 4

# Präparation, Morphologie und Zusammensetzung der CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten

Ziel dieses Kapitels ist, den Herstellungsprozess der untersuchten Proben zu beschreiben sowie kurz in die Methoden zur Untersuchung der Zusammensetzung und Morphologie einzuführen. Es werden zunächst die beiden verwendeten Präperationsmethoden vorgestellt. Während mittels der metallorganischen Gasphasen-Epitaxie (engl.: *metal organic vapour phase epitaxy, MOVPE*) epitaktische CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten hergestellt wurden, waren die mittels physikalischer Verdampfung (engl.: *physical vapour deposition*) hergestellten Schichten polykristallin. Zum Abschluss des Kapitels werden die Analysemethoden Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) vorgestellt.

### 4.1 Herstellung epitaktischer CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten mittels MOVPE

#### 4.1.1 Beschreibung des MOVPE-Prozesses

Die Methode der metallorganischen Gasphasenepitaxie (MOVPE) erlaubt das Wachstum epitaktischer Schichten [Bau99]. Sie stellt einen Spezialfall der metallorganischen Gasphasendeposition (engl.: *metal organic chemical phase deposition, MOCVD*) dar. Eine Skizze der MOCVD-Anlage ist in Abbildung 4.1 dargestellt.



Zur Herstellung von CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten im MOVPE-Verfahren wurde das Trägergas Wasserstoff durch Waschflaschen mit den in Tabelle 4.1 aufgeführten organischen Verbindungen geleitet. Während die Gallium- und Selenverbindungen flüssig waren, handelte es sich bei der Kupferverbindung um ein Pulver. Die Substanzen stammten von der Firma Epichem Ltd., UK. Die Temperatur der jeweiligen Waschflasche (engl.: *Bubbler*) ließ sich individuell regulieren, wodurch Dampfdruck der jeweiligen Verbindung eingestellt werden konnte. Die verwendeten Drücke und Temperaturen für die verschiedenen Quellen finden sich ebenfalls in Tabelle 4.1. Hinter den Waschflaschen wurde das Trägergas in die Reaktorkammer geleitet. Es floss in einem laminaren Strom über das Substrat und seinen Träger. An der geheizten Probe zersetzten sich die Verbindungen. Während sich die Elemente Kupfer, Selen und Gallium zu epitaktischem CuGaSe<sub>2</sub> verbanden, wurden die organischen Bestandteile durch das Trä-

Substanz	Abkürzung	Temperatur	Dampfdruck	
		(C°)	(bar)	
Cyclopentadienyl-Kupfer-Triethylphosphin	CpCuTEP	60	0,013	
Ditertiärbutylselenid	DTBSe	17	2,3	
Triethylgallium	TEGa	-5	0,71	

Tabelle 4.1:	Verwendete	Temperaturen	und Dampfdr	ücke der P	Precursor für	den MOCVD-	Prozess
--------------	------------	--------------	-------------	------------	---------------	------------	---------

gergas weitergeleitet. Sie wurden durch eine nachgeschaltete Filteranlage (engl.: *Scrubber*) aus dem Gas entfernt. Die Herstellung einer 350nm dicken CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht dauerte ca. 4 Stunden.

Als Substrate für die in dieser Arbeit untersuchten CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten wurden einkristalline (001)orientierte GaAs- und ZnSe-Wafer verwendet. Die Orientierung der gewachsenen CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht wird als (002)-Orientierung bezeichnet, da die Gitterkonstante in *c*-Richtung ca. doppelt so groß wie die des GaAs-Substrats ist (Abbildung 2.7). Wachstum auf (110)- oder (111)-orientierten GaAs-Kristallflächen führte zu rauhen Schichten (siehe dazu Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2:** Mittels MOVPE gewachsenes CuGaSe<sub>2</sub> auf (110)-orientiertem-GaAs weist eine rauhe Oberfläche auf.

Der Einfluss des Kupfer- zu Gallium-Verhältnisses auf die Schichtqualität ist in den Elektronenmikroskopie-Aufnahmen in Abbildung 4.5 dargestellt. Bei hohem Kupferanteil bildeten sich  $Cu_{2-x}$ Se-Ablagerungen auf der Schicht (erkennbar als helle Brocken in Abbildung 4.5 A+B). War der Kupferanteil dagegen zu klein, ergaben sich blattförmige Ablagerungen aus OVC-Phasen (Abbildung 4.5 E).

Auf ZnSe-gewachsene Proben zeigten tiefe Risse, die höchstwahrscheinlich den Stromtransport durch die Schicht behinderten (Abbildung 4.4). Möglicherweise liegt dies daran, dass die Fehlanpassung der Gitterkonstanten zwischen ZnSe und CuGaSe<sub>2</sub> größer ist, als diejenige zwischen GaAs und CuGaSe<sub>2</sub>. Die Werte sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Auch in den auf GaAs gewachsenen, epitaktischen Proben fanden sich schmale Risse, wie in Abbildung 4.3 ersichtlich ist. Allerdings hatten die Risse eine wesentlich kleinere Ausdehnung und die Experimente zeigten, dass der Stromfluss durch diese Proben unproblematisch war. Möglicherweise wurden die Risse durch  $Cu_{2-x}$ Se-Brocken überbrückt, wie dies in Abbildung 4.3, einer schon gemessenen Probe, ersichtlich ist.

**Tabelle 4.2:** Gitterkonstanten von ZnSe, GaAs und CuGaSe<sub>2</sub> bei Raumtemperatur und Wachstumstemperatur. Die Werte für die Wachstumstemperatur wurden teilweise aus den Werten bei Raumtemperatur und dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten berechnet.

Material:	ZnSe	GaAs	CuGaSe <sub>2</sub>	
			a-Achse	c-Achse
lin. therm.	7,4	6,86	13,1	5,2
Ausdehnungskoeff.	(±1,7)	(±0,13)	(±1,4)	(±0,7)
$(10^{-6} \mathrm{K}^{-1})$	[Lan99]	[Lan99]	[Lan99]	[Lan99]
Gitterkonstante	0,5667	0,565325	0,5614	1,1022
bei 27°C	$(\pm 0,0004)$	$(\pm 0,000002)$	$(\pm 0,0001)$	(±0,0001)
(nm)	[Kar96]	[Lan99]	[Man77]	[Man77]
Gitterkonstante	0,569	0,5672	0,565	1,105
bei 530°C (nm)	(berechnet)	[Ett70]	(berechnet)	(berechnet)
Fehlanpassung	0,94	0,70	-	-
bei 27 °C	(berechnet)	(berechnet)		
(a-Achse, in %)				
Fehlanpassung	0,66	0,37	-	-
bei 530 °C	(berechnet)	(berechnet)		
(a-Achse, in %)				



**Abbildung 4.3:** Epitaktische CuGaSe<sub>2</sub>-Probe nach Hall-Messung. Risse in der Schicht werden durch  $Cu_{2-x}$ Se-Brocken überbrückt.



**Abbildung 4.4:** CuGaSe<sub>2</sub> auf ZnSe-Substrat. Die epitaktisch gewachsene Schicht weist tiefe Risse auf.



Abbildung 4.5: MOCVD-gewachsene Schichten mit unterschiedlichem Kupfer- zu Gallium-Gehalt. Aus [Bau99].

# 4.2 Herstellung polykristalliner CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten mittels physikalischer Verdampfung (PVD)

Für die industrielle Herstellung von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen werden schnelle und damit preisgünstige Herstellungsverfahren gesucht (siehe 2.3.1). Das zuvor beschriebene MOVPE-Verfahren mit den beschriebenen Substraten, Prozessparametern und Precursor ist dafür zu langsam und zu kostenintensiv. Mittels physikalischer Verdampfung lassen sich polykristalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Dünnschichtsolarzellen mit guten Wirkungsgraden (ca. 12%) auf großen Flächen ( $\approx 1m^2$ ) industriell herstellen [Pow04]. Durch den Vergleich von polykristallinem und epitaktischem CuGaSe<sub>2</sub> ergeben sich neue Möglichkeiten, den Einfluss der Korngrenzen auf den elektrischen Transport im polykristallinen Material besser zu verstehen.

#### 4.2.1 Beschreibung der PVD-Anlage

Die polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Proben wurden mittels physikalischer Verdampfung (PVD) hergestellt. Es wurden zwei verschiedene PVD-Kammern verwendet, deren Aufbau aber nahezu identisch war. Die beiden Kammern werden im Folgenden als Anlage A und Anlage B bezeichnet. Die folgende



Abbildung 4.6: Skizze der PVD-Kammer A: 1. Drehdurchführung zur Substratrotation, 2. Elektromotor, 3. Halogenheizlampen, 4. Thermoelement, 5. Substrathalter, 6. Shutter, 7. Optische Durchführung für LLS, 8. Einfallender Laserstrahl, 9. Diffus gestreutes Licht, 10. Photodiode für LLS, 11. Schwingquarz, 12. Galliumquelle mit Shutter, 13. Kupferquelle mit Hotlip und Shutter 14. Selenquelle

Beschreibung gilt für Anlage A, sofern Anlage B nicht explizit erwähnt wird. Abbildung 4.6 zeigt eine Skizze der PVD-Kammer A. Sie besaß die Typenbezeichnung DrevaLab4503 und wurde von der Firma VTD gefertigt. Die Kontrolle der Zusammensetzung der aufgedampften Schichten erfolgte einerseits mittels eines Schwingquarz-Schichtdickenmessgeräts (Firma Inficon) und andererseits über diffus gestreute Laserstrahlung (engl.: *Laser Light Scattering, LLS*). Da der Schwingquarz von allen verwendeten Elementen gleichzeitig bedampft wurde, war er nicht zur in situ-Kontrolle geeignet. Mit ihm ließen sich aber vor Prozessbeginn die Aufdampfraten der einzelnen Quellen bestimmen. Die in situ-Prozesskontrolle erfolgte über das LLS-System und wird im Abschnitt 4.2.2 näher beschrieben. Die Verdampfung der Elemente Gallium und Kupfer erfolgte durch aus Molybdän hergestellte Evaporationsquellen (Beschriftungen 12-14 in Abbildung 4.6, Hersteller: Createc). Die Tiegel der Quellen bestanden aus pyrolytischem Bor-Nitrid (PBN) für Kupfer, pyrolytischem Graphit (PGR) für Gallium und Edelstahl für Selen. Die aufzudampfenden Elemente, Kupfer, Gallium und Selen besaßen die Reinheiten: 99,9999%, 99,9999% sowie 99,999%.

Die Heizung des Substrates erfolgte über zwölf Infrarot-Halogenlampenstäbe der Firma Philips mit einer jeweiligen Heizleistung von einem Kilowatt. Als Substrat diente natriumhaltiges Glas (engl.: *Soda-Lime-Glas, SLG*) oder natriumfreies Glas, mit oder ohne einer aufgedampften Schicht aus Natriumfluorid (NaF). Die Temperaturkontrolle erfolgte über ein Thermoelement, das sich zwischen den Heizlampen befand. Die so gemessene Temperatur lag ca. 100°C über der eigentlichen Substrattemperatur.

Das LLS-System der Kammer A wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Wanzel [Wan04] aufgebaut. Das System verwandte einen roten Laser mit einer Wellenlänge von 635nm (Hersteller: Laser2000). Die optische Leistung am Faseraustritts des Lasers betrug 15mW. Das Laserlicht wurde über einen TTL-Eingang mit einer Frequenz von ca. 370Hz gepulst. Während der direkt reflektierte Teil in der Kammer absorbiert wurde, fiel ein kleiner Teil des diffus gestreuten Lichtes auf einen Siliziumsensor (bzw. einen Photomultiplier für Anlage B). Ein nachgeschalteter Lock-In-Verstärker (Stanford Research 510) filterte und digitalisierte das Signal. Die so gewonnenen Messwerte wurden mittels eines in LabVIEW geschriebenen Programms über die serielle Schnittstelle ausgelesen und über der Zeit aufgetragen. Die Proben befanden sich in einem speziell angefertigten rotierenden Probenhalter, der



Abbildung 4.7: Signalverlauf der Laser-Licht-Streuung für eine Wellenlänge von  $\lambda$ =635nm in willkürlichen Einheiten, Temperatur der Probe in °C (gemessen mit einem Thermoelement) und Raten für die verdampften Elemente.

es erlaubte, eine Probe auf der Verlängerung der Drehachse zu platzieren. Dadurch war es möglich, das LLS-Signal der in der Mitte platzierten Probe während der Probenrotation unterbrechungsfrei zu verfolgen. Für eine genauere Beschreibung des LLS-Systems sei auf die Arbeit von Wanzel [Wan04] verwiesen.

#### 4.2.2 Dreistufenprozess

Es wurde ein dreistufiger Prozess verwandt, wie er in [Con94] beschrieben wurde. Dieser Prozess liefert die Solarzellen mit den besten Wirkungsgraden und eignet sich in besonderem Maße für die Prozesskontrolle mittels LLS. Ein typisches LLS-Signal (durchgezogene Linie) für einen Dreistufenprozess und die dazugehörige Temperaturkurve (gestrichelte Linie) finden sich in Abbildung 4.7. Anhand dieser Signale soll der Dreistufenprozess beispielhaft beschrieben werden. Das LLS-Signal im Zeitraum vor Stufe 1 ist nicht abgebildet, da in diesem Fall der Laserstrahl von der geschlossene Klappe (Shutter) vor der Probe reflektiert wurde und das Signal keinerlei Bedeutung für den Zustand der Probe hatte.

Die Temperaturen der Elementquellen betrugen 1313°C für die Kupferquelle, 968°C für die Galliumquelle und 346°C für die Selenquelle. In der ersten Phase des Prozesses wurden lediglich Gallium und Selen bei einer Substrattemperatur von ca. 400°C aufgedampft (Phase 1, 3300s bis 5870s in Abbildung 4.7). Es bildeten sich die Verbindungen GaSe und Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Für die Herstellung von CuGaSe<sub>2</sub> ist ein hoher Anteil an Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> günstig [Cab06]. Im LLS-Signal sind zehn Oszillationen zu erkennen. Sie wurden durch Interferenz des durch die Schicht transmittierten Teilstrahls mit dem an der Oberfläche der Schicht reflektierten Teilstrahl verursacht. Über die Anzahl der Interferenzen ließ sich die Schichtdicke bestimmen. Für eine konstruktive Interferenz, daher ein Maximum im LLS-Signal, musste die Bedingung:

$$\Delta \lambda = m\lambda \tag{4.1}$$

mit  $m \in (0, 1, 2, 3, ...)$  erfüllt sein. Der Gangunterschied  $\Delta \lambda$  war wiederum gegeben durch:

$$\Delta \lambda = \frac{2nd}{\cos \beta} \tag{4.2}$$

*n* bezeichnet hierbei den Brechungsindex von Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, *d* ist die Dicke der Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Schicht. Der Winkel  $\beta$  folgt aus dem Winkel  $\alpha$  über das Brechungsgesetz:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n}{1} \tag{4.3}$$

Bei den Reflexionen trat jeweils ein Phasensprung um 180° auf. Da dies für beide Teilstrahlen der Fall war, hoben sich die Phasensprünge auf und mussten nicht weiter berücksichtigt werden. Abbildung 4.8 verdeutlicht die Situation.



**Abbildung 4.8:** Entstehung der Interferenzen des LLS-Signals während der ersten Phase des 3-Stufen Prozesses. n bezeichnet den Brechungsindex der Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Schicht. An beiden Grenzflächen tritt ein Phasensprung von 180° auf.

In der zweiten Phase wurden Kupfer und Selen aufgedampft. Die Temperatur wurde hierbei auf 530°C erhöht. Das LLS-Signal blieb zunächst unverändert (Phase 2a). Im Teil b der zweiten Phase (7420 -7730 Sekunden) stieg es dann innerhalb von ca. fünf Minuten auf über das Zehnfache an. Dieser Anstieg wurde durch eine größere Oberflächenrauigkeit der Schicht verursacht [Sak04], da das LLS-System auf diffus gestreutes Licht reagierte. Sobald das Signal nicht weiter anstieg, war die Schicht stark kupferreich. Es begann die dritte Phase, in der Gallium und Selen verdampft wurden (7730- 8530s). Die Substrattemperatur blieb dabei auf 530°C. Das LLS-Signal nahm wieder ab und stabilisierte sich. Nach dem Ende der dritten Stufe wurde das Substrat langsam abgekühlt. Sobald die Temperatur des Substrats unter 50°C gefallen ist, wurde es aus der Kammer entnommen.

#### 4.3 Präparation der Proben für Hall-Messungen

Für die Messungen mittels Hall-Effekt nach van der Pauw wurden Proben mit vier ohmschen Kontakten am Probenrand benötigt. Die Präparation war für epitaktische Proben (auf GaAs-Substrat) und polykristalline Proben (auf Glas-Substrat) unterschiedlich.

#### 4.3.1 Präparation der epitaktischen Proben für Hall-Messungen

Auf dem mit dem epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub> beschichtetem GaAs-Wafer wurden zunächst Kontakte bestehend aus ca. 10nm Nickel und  $2\mu$ m Aluminium durch eine Lochmaske aufgedampft. Die Kontakte hatten die in Abbildung 5.3 gezeigte Form. Nach dem Aufdampfen der Kontakte wurden die Ränder der zukünftigen Probe mittels eines Diamantritzers angekratzt und dann gebrochen. Für den Einbau in den Kryostaten wurden die epitaktischen Proben auf ein vorbereitetes Keramikplättchen geklebt. Auf das Keramikplättchen wurden zuvor vier kleine Stücke aus einzelnen Adern eines Kupferkabels mit leitfähigem Zwei-Komponenten-Epoxykleber geklebt. Diese wurden nun unter dem Mikroskop mittels einer Pinzette auf die vier NiAl-Kontaktflächen gebogen. Unter dem Mikroskop wurden die Drähte durch einen kleinen Tropfen Silberleitlack, der mittels einer Pinzette aufgebracht wurde, elektrisch mit den Kontaktflächen verbunden. In Abbildung 4.9 ist die Fotografie einer fertig präparierten epitaktischen Probe zu sehen.



Abbildung 4.9: Fotografie einer fertig präparierten epitaktischen Probe

#### 4.3.2 Präparation der polykristallinen Schichten für Hall-Messungen

Die polykristallinen Schichten für Hall-Messungen wurden mittels PVD auf speziell vorbereitete Glassubstrate aufgedampft. Diese besaßen eine Kontaktstruktur aus ca. 500nm dickem Molybdän, die zuvor durch eine Lochmaske aufgedampft wurde. Beim Aufdampfen der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht durch den PVD Prozess wurde eine weitere Lochmaske verwandt, so dass sich eine quadratische Fläche mit vier Molybdänkontakten in den Ecken ergab (siehe Abbildung 4.10).



Abbildung 4.10: Skizze einer fertig präparierten polykristallinen Probe

Die CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht wurde mittels Kaliumcyanidlösung geätzt, um eventuell vorhandene Kupferselenide (siehe Abschnitt 2.3.3) zu entfernen. Weiterhin wurden die Schichten mit einer ca. 50nm dicken Pufferschicht aus *n*-leitendem CdS überzogen. Die CdS-Schicht war notwendig, um die Oberfläche abzudecken und Segregation von Kupferseleniden sowie Oxidation zu verhindern (siehe hierzu auch Abschnitt 7.1). Das CdS-Schicht war vollständig verarmt an Ladungsträgern, so dass in HallMessungen nicht der Stromfluss durch das CdS gemessen wird. Die Molybdänkontakte ragten über die CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht hinaus und konnten an diesen Stellen mit Drähten und Silberleitlack kontaktiert werden.

#### 4.4 Analyse der Morphologie und Zusammensetzung

Um die Zusammensetzung und Morphologie der produzierten Schichten charakterisieren zu können, wurden die Methoden der Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der Röntgenfloureszenzanalyse (RFA) verwandt.

#### 4.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Ein Großteil der verwendeten Schichten wurde zunächst mittels Rasterelektronenmikroskopie auf ihre Morphologie hin untersucht. Es wurden Korngrößen und Schichtdicken vermessen. Hierbei kam das System LEO Electron Microscopy 1530 der Firma Carl Zeiss zum Einsatz. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Hierbei werden Sekundärelektronen aus der Probe herausgeschlagen, die mit einem Detektor nachgewiesen werden. Je nach Menge der erzeugten Sekundärelektronen wird der Grauwert des aktuellen Pixels festgelegt. Es entstehen Bilder, die eine höhere Auflösung als lichtmikroskopische Bilder besitzen. Die Auflösung des verwendeten Geräts betrug etwa 1nm bei einer Elektronenenergie von 20kV.

#### 4.4.2 Bestimmung der Komposition mittels RFA

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Komposition fertiger Schichten bot die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, engl.: *X-ray fluorescence spectrometry, XRF*). Hierbei werden kernnahe Elektronenniveaus durch einfallende polychromatische Röntgenstrahlung ionisiert. Die Elektronen höherer Schichten füllen diese wieder auf und geben dabei für das jeweilige Element charakteristische Röntgenstrahlung (größtenteils K<sub> $\alpha$ </sub>- und L<sub> $\alpha$ </sub>-Linien) ab.

Die Detektion der angeregten Strahlung erfolgte in dem verwendeten Gerät über einen Analysatorkristall (wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse, engl.: *wavelength dispersive X-rayfluorescence, WDXRF*) mit einem nachgeschalteten Detektor. Über den Analysatorkristall wurde durch Bragg-Reflexion eine bestimmte Wellenlänge selektiert. Über den Vergleich der Intensität des gemessenen Signals mit dem Signal von Eichproben mit stöchiometrischer Zusammensetzung ließ sich die Verteilung der einzelnen Elemente in der Probe bestimmen. Die Eichproben ließen sich durch Ätzen von kupferreich gewachsenen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten herstellen. Die Eindringtiefe der primären Röntgenstrahlung (ca. 50 $\mu$ m) war dabei groß gegenüber den üblicherweise verwandten Proben-Schichtdicken. Die Auflösung des Verfahrens betrug ca. 0,3 Atomprozent [FM03]. Das Verfahren eignete sich nicht, um den Gallium-Gehalt epitaktischer CuGaSe<sub>2</sub>-Proben auf GaAs zu bestimmen, da hierbei das Gallium des Substrats ebenfalls in die Messung mit einging. Das verwandte System trug die Typenbezeichnung MagixPRO der Firma Panalytical. Als Analyse-Software wurde das Programm FP-Multi (ebenfalls von Panalytical) verwandt.