

---

***IN-SITU* WACHSTUMSUNTERSUCHUNGEN  
BEIM REAKTIVEN ANLASSEN VON  
CU, IN SCHICHTEN IN ELEMENTAREM SCHWEFEL**

---

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer.nat.)  
in der Wissenschaftsdisziplin Festkörperphysik

eingereicht an der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Potsdam

von

CHRISTIAN PIETZKER

Potsdam, im Oktober 2003

Die Arbeit wurde von Mai 1999 bis August 2003 am Hahn-Meitner-Institut angefertigt.

Tag der Einreichung: 20. Oktober 2003

1. Betreuer: Prof. Dr. U. Pietsch
2. Gutachter: Prof. Dr. D. Bräunig
3. Gutachter: Prof. Dr. M. Ch. Lux-Steiner

# Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	3
2.1	Triebkräfte chemischer Reaktionen.....	3
2.1.1	Thermodynamische Betrachtungen.....	3
2.1.2	Phasenbeziehungen und Eigenschaften der Phasen im Cu-In-S-System.....	6
2.1.3	Phasenumwandlungskinetik.....	28
2.2	Diffusionskontrollierte Festkörperreaktionen.....	32
2.2.1	Diffusionsprozesse.....	32
2.2.2	Reaktive Diffusion.....	33
2.2.3	Wachstumsraten unter Einfluss elektrischer Felder.....	36
2.2.4	Diffusion in polykristallinen Materialien.....	38
3	Untersuchungsmethoden.....	41
3.1	Lichtstreuung.....	41
3.1.1	Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit einem Festkörper.....	42
3.1.2	Eindringtiefe von Licht in Festkörpern.....	45
3.1.3	Streuung und Absorption in leitenden Medien.....	46
3.1.4	Ladungsträgerkonzentration in Metallen und Halbleitern.....	47
3.1.5	Reflexion an rauen Oberflächen.....	50
3.1.6	Zusammenfassung Lichtstreuung.....	55
3.2	Energiedispersive Röntgenbeugung.....	56
3.2.1	Röntgenbeugung.....	56
3.2.2	Röntgenfluoreszenz.....	59
3.2.3	Abschwächung von Röntgenlicht in Materie.....	62
3.2.4	Informationstiefe.....	64
4	Experimente und Ergebnisse.....	67
4.1	Durchführung der Experimente.....	67
4.1.1	Herstellungsprozess einer CuInS <sub>2</sub> -Solarzelle.....	67
4.1.2	Konventionelle thermische Sulfurisierung Prozess und Messaufbau.....	69
4.2	Wachstumsuntersuchungen mittels Beugung und Lichtstreuung.....	82
4.2.1	Das System Cu-In.....	82
4.2.2	Sulfurisierung einer Kupferschicht.....	100
4.2.3	Sulfurisierung einer Indiumschicht.....	107
4.2.4	Sulfurisierung von Cu-In-Schichten.....	113
5	Diskussion.....	130
5.1	Zusammenfassende Diskussion des Systems Cu-In.....	130
5.2	Wachstumsmodell der Sulfurisierung einer Kupferschicht.....	135
5.3	Wachstumsmodell der Sulfurisierung einer Indiumschicht.....	136

5.4 Wachstumsmodelle beim reaktiven Anlassen von Cu-In-Vorläuferschichten.....	139
5.4.1 Phasensequenzen beim reaktiven Anlassen.....	139
5.4.2 Das stress-induzierte Wachstum von CuInS <sub>2</sub> .....	144
6 Zusammenfassung.....	148
7 Anhang.....	I
7.1 Literaturverzeichnis.....	I
7.2 Veröffentlichungsliste.....	XI
7.3 Thesen.....	XII
7.4 Danksagung.....	XIV
7.5 Lebenslauf.....	XIV

# 1 Einleitung

Die Frage nach Alternativen zur nuklearen und auf fossilen Brennstoffen basierenden Energiegewinnung wird zur Zeit stark in der Öffentlichkeit diskutiert. Neben Wind-, Wasserkraft und anderen ist die Photovoltaik eine Möglichkeit das Problem der begrenzten fossilen Brennstoffe zu lösen. In der Photovoltaik spielen Solarzellen auf Siliziumbasis durch den 20-jährigen Entwicklungsvorsprung momentan die dominierende Rolle. Auf Grund der indirekten Bandlücke des Siliziums ist das Absorptionsvermögen gering. Solarzellen auf der Basis von Silizium haben einen typischen Materialbedarf von  $500 \text{ mg/W}_p$ . Außerdem erfordert die Siliziumtechnologie eine Vielzahl von Prozessschritten und einen hohen Energieeinsatz bei der Herstellung des Siliziums. Aus den genannten Gründen hat die Siliziumtechnologie entscheidende Kostennachteile gegenüber der Dünnschicht-Technologie. Dünnschicht-Solarzellen haben auf Grund des hohen Absorptionsvermögens einen ca. 100-fach geringeren Materialverbrauch als die Siliziumsolarzelle.

Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis von CdTe und  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$  befinden sich bereits in einer Pilotproduktion. Beide Systeme haben den Nachteil, das sie Elemente ( Cd, Te und Se ) enthalten, deren Verwendung unter Umweltgesichtspunkten bedenklich ist.

Eine Alternative ist das in dieser Arbeit untersuchte Material  $\text{CuInS}_2$ . Es hat eine an das Sonnenspektrum optimal angepasste Bandlücke von  $E_G = 1.5 \text{ eV}$ . Wegen des hohen Absorptionsvermögens und der hohen zu erwartenden Leerlaufspannung ist  $\text{CuInS}_2$  auf dem Weg in eine Pilotproduktion. Im Labor wurden bereits Wirkungsgrade bis 12 % erreicht. Auch die Herstellung in einem technologisch relevanten Prozess ist im Hinblick auf eine kostengünstige Produktion von besonderem Interesse. Bei dieser Herstellung treten Fremdphasen auf, die in einem chemischen Ätzschritt entfernt werden, so dass man stöchiometrisches  $\text{CuInS}_2$  erhält. Dieser selbstjustierende Prozess würde eine industrielle Produktion deutlich erleichtern. Aus den eben geschilderten Gründen kommt dem Materialsystem Cu-In-S eine herausragende Rolle bei der zukunftsorientierten Entwicklung hocheffizienter und kosten- sowie energiesparender Solarzellen zu.

Auf eine Kontrolle innerhalb eines industriellen Prozesses kann trotzdem nicht ganz verzichtet werden. Jedoch waren bislang weder das System Cu-In-S in Form dünner Schichten ausreichend erforscht, noch existierte eine Methode der Prozesskontrolle, die geeignet wäre, in einem industriellen Umfeld Einsatz zu finden. Das Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung einer *in-situ* Prozesskontrolle für die sequentielle Herstellung von  $\text{CuInS}_2$ -Dünnschichten. Als Methode der Prozesskontrolle wurde die Laserlichtstreuung ( LLS ) verwendet. Hierbei wird die von der wachsenden Schicht diffus reflektierte monochromatische Strahlung unter einer festen Geometrie detektiert. Da die diffuse Reflexion sowohl materialspezifische als auch topo-

graphische Informationen enthält, die nicht entkoppelt werden können, wurde simultan mittels energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) die kristallographische Zusammensetzung der Schicht bestimmt. Dadurch konnten die Signaturen der LLS Phasenumwandlungen und Wachstumsphänomenen zugeordnet werden. Zusätzlich wurden durch die Beugungsexperimente Rückschlüsse auf die Kinetik der festkörperchemischen Reaktionen gezogen.

Das Cu-In-S-System ist auf Grund der Vielzahl von existierenden Phasenbeziehungen sehr komplex. Beim reaktiven Anlassen von Cu-In-Vorläuferschichten sind eine Vielzahl von Reaktionspfaden denkbar. Ein Verständnis der existierenden Cu-In-S-Phasenbeziehungen ist notwendig, um den auftretenden Reaktionsverlauf ermitteln zu können. Es wurden daher sowohl die binären Teilsysteme als auch zwei unterschiedliche Cu-In-Verhältnisse im ternären System untersucht. Dadurch ist es möglich, ein Modell des Wachstums während des reaktiven Anlassens von Cu-In-Vorläuferschichten zu formulieren.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. Im Kapitel 2 werden die physikalischen Mechanismen von Phasenumwandlungen und die Phasenbeziehungen im System Cu-In-S erläutert. Die physikalischen Grundlagen der benutzten Untersuchungsmethoden sind im Kapitel 3 zusammengestellt. Das Kapitel 4 präsentiert die experimentelle Durchführung und vor allem die gewonnenen Ergebnisse. Im Kapitel 5 folgt dann eine Diskussion der Wachstumsmechanismen ausgehend von den binären Systemen hin zum ternären System. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung ab.

## **2 Grundlagen**

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der in der Arbeit beteiligten Verfahren und Prozesse erläutert. Es werden zunächst im Kapitel 2.1 die thermodynamischen und kinetischen Aspekte von Festkörperphasenumwandlungen besprochen. Die in der Literatur diskutierten Modelle einer diffusionskontrollierten chemischen Reaktion werden im Kapitel 2.1 dargelegt. Es wird dabei das Modell der reaktiven Diffusion vorgestellt und der Einfluss von Korngrenzen auf die Reaktionsrate beschrieben. Außerdem wird speziell auf die Kinetik der Oxidation von Metallen eingegangen. Im Kapitel 3 wird dann die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Valenz- und Leitungselektronen diskutiert und dabei Einflussgrößen auf die diffuse Reflexion bestimmt. Danach werden im Kapitel 3.2 einige Aspekte der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie beleuchtet. Wobei hier speziell auf Röntgenbeugung, Röntgenfluoreszenz und Röntgenabsorption eingegangen wird.

### **2.1 Triebkräfte chemischer Reaktionen**

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der Thermodynamik und Kinetik von Phasenumwandlungen beschrieben. Dabei wird im Abschnitt 2.1.1 auf die Thermodynamik näher eingegangen. Es wird beschrieben, wie man die Phasengleichgewichte von chemischen Reaktionen berechnen kann. Die kinetischen Aspekte zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts werden im Abschnitt 2.1.3 dargelegt. Es werden die Grundlagen isothermer und nicht isothermer Methoden zur Bestimmung der kinetischen Parameter einer Reaktion erläutert.

#### **2.1.1 Thermodynamische Betrachtungen**

Ein Ensemble aus Atomen und Molekülen, deren Zustandsvariablen im Phasenraum beschrieben werden, befindet sich in einem bestimmten thermodynamischen Zustand und wird als Phase bezeichnet. Das Atomensemble ist bestrebt, einen Zustand minimaler freier Energie  $G$  einzunehmen. Diesen Zustand nennt man thermodynamisches Gleichgewicht. Es ist nun möglich, dass es für ein Satz von Zustandsvariablen, wie Volumen  $V$ , Druck  $p$  und Temperatur, ein lokales Minimum in der freien Energie gibt. Dieses lokale Minimum sei durch eine energetische Barriere vom globalen Minimum getrennt. Durch Änderung der Zustandsvariablen ist es möglich, diese Barriere zu überwinden, um das System ins globale thermodynamische Gleichgewicht zu bringen. Ein System, das sich in einem solchen lokalen Minimum befindet, wird metastabil genannt. Übergänge von einem Zustand in einen anderen werden als Phasenübergänge bezeichnet. Dabei wird durch strukturelle Veränderun-

gen die freie Energie des Systems minimiert.

Um Phasenübergänge strukturell erklären zu können, muss man den Festkörper auf einer mikroskopischen Ebene betrachten. Die Bindungslängen zwischen einzelnen Atomen und die geometrische Lage der Atome spielen dabei eine besondere Rolle. Ein Modell zur Beschreibung von Phasenübergänge ist das Modell der Keimbildung und anschließendem Wachstum [1]. Die Phasenumwandlung startet mit der Bildung von Keimen kritischer Größe der neuen Phase in der Matrix der alten Phase. Dazu ist die Aktivierungsenergie  $E_A$  erforderlich. Nach der Keimbildung erfolgt das Wachstum der neuen Phase von den Keimen aus, wobei pro Volumenelement weniger Energie erforderlich ist.

Im Folgenden wird nach einem Modell von KUBASCHEWSKI [2] die Berechnung des thermischen Gleichgewichtes eines Systems erläutert. Die freie Energie  $G$  eines Systems ist definiert durch Gleichung ( 2.1 ).

$$G \equiv H - TS = U + pV - TS \quad ( 2.1 )$$

In ( 2.1 ) bezeichnen  $H$  die freie Enthalpie,  $S$  die Entropie,  $T$  die Temperatur,  $U$  die innere Energie,  $p$  den Druck und  $V$  das Volumen des Systems. Das totale Differential  $dG$  der freien Energie ist durch die Gleichung ( 2.2 ) unter Verwendung des chemischen Potentials  $\mu_i$  und der Anzahl  $n_i$  der Spezies  $i$  für  $N$  verschiedene beteiligte Spezies gegeben.

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad ( 2.2 )$$

Durch Vergleich von ( 2.2 ) mit ( 2.1 ) erhält man die Gibbs-Duhem-Gleichung ( 2.3 ):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad ( 2.3 )$$

Die Gibbs-Duhem-Gleichung beschreibt den Zusammenhang aller für das System relevanten Zustandsgrößen. Eine Triebkraft zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts ist ein Gefälle des chemischen Potentials. Betrachtet man zum Beispiel einen ionischen Kristall einer ternären Verbindung, so muss das chemische Potential durch das elektrochemische Potential  $\eta_i$  ersetzt werden. Das elektrochemische Potential nach [3] ergibt sich durch Addition der chemischen und elektrische Anteile gemäss ( 2.4 )

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad ( 2.4 )$$

Es bezeichnen dabei  $z_i$  die Ladung der Spezies  $i$ ,  $F$  die Faradaykonstante (  $F = 96500 \text{ As}$  ) und  $\varphi$  das elektrische Potential.

Betrachtet man chemische Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht bei konstanter Temperatur, so ist die Änderung der freien Energie  $\Delta G$  durch eine Änderung der Enthalpie  $\Delta H$  und eine Änderung der Entropie  $\Delta S$  gegeben. Das thermodynamische Gleichgewicht bei konstanter Temperatur kann damit durch die Gibbs-Helmholtz-Näherung beschrieben werden, wobei der Index T die Temperatur bezeichnet.

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T \quad (2.5)$$

Die Änderung der freien Energie  $\Delta G_T$  wird bei thermisch aktivierten Prozessen auch mit der Aktivierungsenergie des Prozesses gleichgesetzt. Die Änderung der Enthalpie und Entropie der chemischen Reaktion vom Typ:



ist dann für konstanten Druck durch die Differenz der Bildungsenthalpien und -entropien der Reaktionsprodukte und der Ausgangsstoffe gegeben:

$$\Delta H_T^{A_x B_y} = m \cdot H_T^{A_x B_y} - (k \cdot H_T^{A_v} + l \cdot H_T^{B_w}) \quad (2.7)$$

$$\Delta S_T^{A_x B_y} = m \cdot S_T^{A_x B_y} - (k \cdot S_T^{A_v} + l \cdot S_T^{B_w}) \quad (2.8)$$

Die Bildungsenthalpien und -entropien bei einer Temperatur T können durch die Bildungsenthalpien und -entropien bei 25 °C und der Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p$  gemäss ( 2.9 ) und ( 2.10 ) bestimmt werden.

$$H_T = H_{298K} + \int_{298K}^T C_p(T') dT' \quad (2.9)$$

$$S_T = S_{298K} + \int_{298K}^T \frac{C_p}{T'}(T') dT' \quad (2.10)$$

Die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur kann durch die folgende Näherungsformel ( 2.11 ) beschrieben werden:

$$C_p(T) = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} \cdot T^2. \quad (2.11)$$

Die Materialkonstanten  $H_{298 K}$ ,  $S_{298 K}$ , a, b, c und d sind für verschiedene binäre Verbindungen in Tabellenwerken wie [2] zusammengestellt. Für ternäre Verbindungen oder bei nicht verfügbaren Werten wird im Allgemeinen eine Abschätzung gemäss ( 2.7 ) und ( 2.8 ) durchgeführt. Unter der Voraussetzung der

Kenntnis aller für ein System notwendigen Parameter ist es möglich, die Gleichgewichtsphasen zu bestimmen. Im Abschnitt 2.1.2 werden bisher veröffentlichte Arbeiten zum thermodynamischen Gleichgewicht am System Cu-In-S vorgestellt.

### 2.1.2 Phasenbeziehungen und Eigenschaften der Phasen im Cu-In-S-System

#### 2.1.2.1 Das Cu-In-Phasendiagramm

Die intermetallischen Cu-In-Phasen wurden seit 1934 mit verschiedenen Methoden untersucht. Bei diesem Materialsystem handelt es sich um ein sehr komplexes System, so dass verschiedene Autoren zu unterschiedlichen Ergebnissen gelangten. Im Folgenden soll ein Überblick über die bisher veröffentlichten Arbeiten zu dem Cu-In-System gegeben werden.

Das neueste Cu-In-Phasendiagramm (Abbildung 2-1) wurde 1993 von BOLVACAGE et al. [4, 5] veröffentlicht. In diesen Arbeiten wurden die experimentellen Methoden der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DSC), der Differentialthermoanalyse (DTA), der Pulverröntgenbeugung (XRD) sowie die Elektronenstrahlmikroanalyse verwendet und theoretische Berechnungen zum Phasendiagramm durchgeführt. Das Phasendiagramm basiert auf Vorarbeiten von WEIBKE et al. [6] aus dem Jahre 1934. Als intermetallische Phasen enthält das Phasendiagramm bei Raumtemperatur die Phasen  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  ( $\phi$ ),  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  ( $\eta$ ) und  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  ( $\delta$ ). In den Arbeiten von KEPPNER et al. [7], DZIONK et al. [8] und GOSSLA et al. [9] wird mit  $\text{CuIn}_2$  eine weitere Phase bei einem Indiumgehalt von 66 at.% beschrieben. Diese wurde bisher nur in dünnen Filmen gefunden und ist in der Abbildung 2-1 nicht enthalten.

Die Phasen  $\phi$ ,  $\eta$  und  $\delta$  gehören zur Familie der Hume-Rothery- oder messingartigen Phasen. Die Phasen dieser Kristallfamilie sind intermetallische binäre Verbindungen, die aus A2- und B1- Metallen zusammengesetzt sind. Zu den A2-Metallen gehören die Übergangsmetalle bis zur Kupfergruppe und zu den B1-Metallen die Übergangsmetalle der Zinkgruppe, die Metalle der 3. Hauptgruppe sowie Zinn und Blei. Die Hume-Rothery-Phasen sind durch eine Korrelation zwischen den auftretenden Kristallstrukturen und den Valenzelektronendichten, wobei die d-Elektronen nicht mitgezählt werden, gekennzeichnet. Aus diesem Grund werden diese Phasen auch Elektronenphasen genannt. In den intermetallischen Phasendiagrammen der A2- und B1-Metalle treten Phasen auf, die gleiche Kristallstrukturen bei gleichen Valenzelektronendichten besitzen. Über diese Valenzelektronenregel und die Gemeinsamkeit der verschiedenen intermetallischen

Phasendiagramme bezüglich der Existenzbereiche der Phasen und deren Kristallstrukturen wurde erstmals von HUME-ROTHERY berichtet [10].

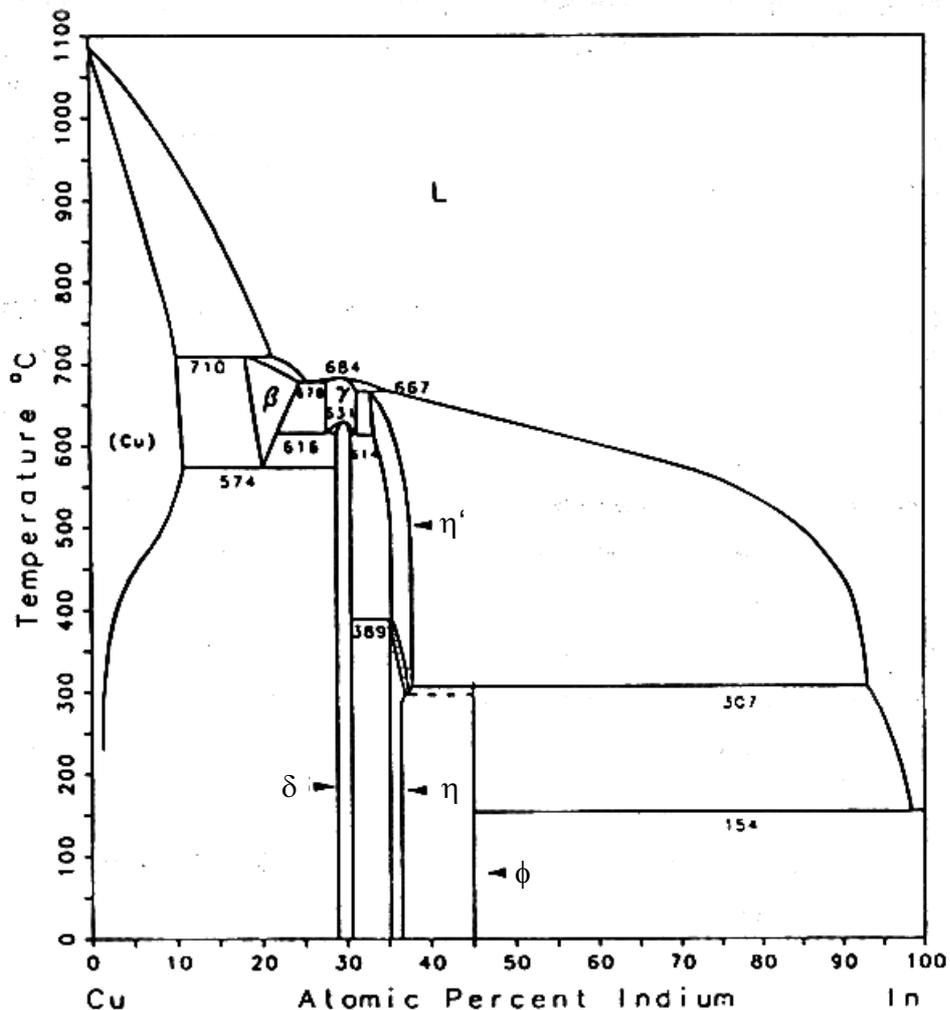


Abbildung 2-1: Cu-In-Phasendiagramm nach BOLVACAGE et al. [4]

In einem Phasendiagramm werden die einzelnen Phasen von der Schmelze aus mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\varepsilon$  u.s.w. bezeichnet. Die Zusammensetzung dieser Phasen kann zwischen den verschiedenen Systemen variieren und unterschiedlich breite Existenzbereiche aufweisen. In der Literatur wurden die Hochtemperaturphasen besonders detailliert untersucht. Zu den Hochtemperaturphasen gehören die  $\beta$ - und die  $\gamma$ -Phasen. Die  $\beta$ -Phasen sind durch eine kubisch innenzentrierte Kristallstruktur und ein Valenzelektron-zu-Atom-Verhältnis  $e/a = 1.36 \dots 1.59$  [11] gekennzeichnet. Im Cu-In-System besitzt die  $\beta$ -Phase einen Anteil von 18.0-24.5 at.% Indium und wird als  $\text{Cu}_4\text{In}$  bezeichnet. Die  $\gamma$ -Phasen kristallisieren in einer Defektstruktur der kubisch innenzentrierten Packung und besitzen ein Valenzelektron-zu-Atom-Verhältnis  $e/a = 1.54 \dots 1.70$  [11]. Im Cu-In-System hat diese Phase einen Existenzbereich von 27.7-31.3 at.% Indium und wird als  $\text{Cu}_9\text{In}_4$  bezeichnet. Weitere Informationen über

Hume-Rothery-Phasen findet man zum Beispiel in [12, 13, 14]. Über die Niedertemperaturphasen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, liegen nur einige wenige Arbeiten vor. Im Folgenden sollen diese Arbeiten vorgestellt werden.

Die Kristallstrukturen der Phasen  $\phi$ ,  $\eta$  und  $\delta$  sind jeweils homöotyp zu den Phasen NiAs und Ni<sub>2</sub>In. Die Unterschiede in den Kristallstrukturen werden durch unterschiedliche Besetzung des Indiumuntergitters hervorgerufen. Der Bindungstyp wurde als eine Mischung aus heteropolaren und metallischen Bindungen bestimmt, wobei sich der Bindungstyp mit zunehmendem Kupfergehalt von einer heteropolaren zu einer metallischen Bindung verschiebt [15].

JAIN et al. [16] fanden 1972 in der Nähe der Zusammensetzung der  $\eta$ -Phase, d.h. nahe einem Indiumanteil von 36 at.%, ein Phasenbündel von 5 Phasen. Die Autoren unterschieden zwischen Phasen, die zwischen Raumtemperatur und 300-380 °C ( Bezeichnung B und C ) und Phasen, die zwischen 300-380 °C und 475 °C ( Phasen A und A' ) stabil sind, bzw. einer Phase, die über 440-475 °C existiert. Die einzelnen Phasen besitzen einen breiten Existenzbereich; die Übergangstemperaturen sind vom Indiumgehalt abhängig. In den Arbeiten von BOLVACAGE et al. konnte dieses Phasenbündel nicht gefunden werden. Es existiert im Phasendiagramm deshalb nur eine zusätzliche Hochtemperaturmodifikation der  $\eta$ -Phase. Dabei tritt auch hier der Übergang zwischen der Tieftemperatur- und der Hochtemperaturphase bei 389 °C auf. Im folgenden Abschnitt sollen die einzelnen intermetallischen Cu-In Phasen, die bis 500°C auftreten können, näher beschrieben werden.

### 2.1.2.1.1 Die Phase CuIn<sub>2</sub>

Erstmals wurde die Phase CuIn<sub>2</sub> 1985 von KEPPNER et al. [7] mit der Methode der gestörten  $\gamma$ - $\gamma$ -Winkelkorrelation ( PAC ) in sequentiell aufgedampften dünnen Filmen nachgewiesen. Sie wird deshalb auch in einigen Publikationen als Keppner-Phase bezeichnet. Mittels XRD Experimenten wurde die tetragonale innenzentrierte Struktur als Al<sub>2</sub>Cu-Typ, äquivalent zu AgIn<sub>2</sub>, bestimmt. Die Gitterparameter sind in Tabelle 2-1 am Ende dieses Abschnittes wiedergegeben. METZNER et al. [17] konnten 1991 auch die Existenz von CuIn<sub>2</sub> in Volumenkristallen nachweisen. Es wurde dabei allerdings eine starke kinetische Limitierung des Kristallwachstums gefunden, so dass CuIn<sub>2</sub> weiterhin in den bisher veröffentlichten Phasendiagrammen fehlt. SIMIĆ et al. [18], MARINKOVIĆ et al. [19] und ROY et al. [20] publizierten in ihren Arbeiten die Phase CuIn. Ein Vergleich der XRD-Daten der CuIn-Phase mit den Daten der CuIn<sub>2</sub>-Phase lässt den Schluss zu, dass es sich bei der CuIn-Phase auch um CuIn<sub>2</sub> handelt.

Die Bildung CuIn<sub>2</sub> in sequentiell hergestellten dünnen Filmen erfolgt über eine Diffusion der Kupferatome in die Indiumschicht bereits bei Temperaturen über -33°C

[21]. Es wurde ein temperaturunabhängiger Frequenzfaktor von  $D_0 = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 0.42 \text{ eV}$  bestimmt. Die Stabilität der  $\text{CuIn}_2$ -Phase wurde von DZIONK et al. [8] ebenfalls mit PAC untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die  $\text{CuIn}_2$ -Phase nur bis zu einer Temperatur von  $148^\circ\text{C}$  stabil ist. Damit liegt die Zerfallstemperatur von  $\text{CuIn}_2$  nur knapp unterhalb der Schmelztemperatur des Indiums von  $156.6^\circ\text{C}$ .

### 2.1.2.1.2 Die Phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$

Die Kristallstruktur von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  wurde 1981 von RAJASEKHARAN et al. [22] untersucht. Als Existenzbereich wurde 43.5-44.5 at.% Indium angegeben, was den Namen  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  rechtfertigt.  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  besitzt eine einflächenzentrierte monokline Struktur mit 42 Atomen pro Elementarzelle. Die Gitterparameter sind in der Tabelle 2-1 wiedergegeben. Diese Struktur der Raumgruppe  $C2/m$  ist homöotyp zum  $\text{NiAs-Ni}_2\text{In}$ -Typ, wobei die Indiumatomplätze nur unvollständig besetzt sind.  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  ist bis zu einer Temperatur von  $307^\circ\text{C}$  stabil.

Untersuchungen zur In-Diffusion in dünnen Filmen ergaben [20, 8], dass bei Temperaturen über  $148^\circ\text{C}$  der dominierende Diffusionsmechanismus die Indiumdiffusion über Korngrenzen ist. Die Bildung von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  aus  $\text{CuIn}_2$  und Cu wurde bereits von WOLF et al. [23] mittels kalorimetrischen Messungen untersucht. Dabei wurde eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 2.2 \text{ eV}$  gefunden. Den gleichen Prozess untersuchten PARETTA et al. [24] mittels elektrischen Widerstandsmessungen. Dort wurde jedoch eine Temperaturaktivierung mit einem Wert von  $E_A = 1.9 \text{ eV}$  der Ausdiffusion von Indium zugeschrieben. Diese Schlussfolgerung erscheint diskussionsfähig. Es kann im Gegenteil vermutet werden, dass die Temperaturaktivierung auch hier durch die Festkörperreaktion hervorgerufen wurde. Während für die Indiumdiffusion in Cu eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 1.9 \text{ eV}$  bestimmt wurde [25], legen die Ergebnisse anderer Autoren nahe, dass die Diffusion in einer Cu-In-Phase bzw. Ag-In-Phase mit einer geringeren Energie aktiviert ist ( $0.3\text{-}0.5 \text{ eV}$  aus [26, 20]). Es wurden deshalb im Rahmen dieser Arbeit eigene Untersuchungen zur Diffusion im Cu-In-System bei Temperaturen über  $150^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Ergebnisse bezüglich der Diffusion im Cu-In-System bei Temperaturen zwischen  $150^\circ\text{C}$  und  $350^\circ\text{C}$  sind im Kapitel 5 zusammengefasst.

### 2.1.2.1.3 Die Phasen $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ und $\text{Cu}_{16}\text{In}_9'$

Im Cu-In-Phasendiagramm (Abbildung 2-1) existieren bei 33.0-38.4 at.% Indium die sogenannten  $\eta/\eta'$ -Phasen. Durch den relativ breiten Existenzbereich dieser Phasen

variieren die Bezeichnungen der Phasen in den verschiedenen Arbeiten von  $\text{Cu}_2\text{In}$  [27] über  $\text{Cu}_{64}\text{In}_{36}$  [16] zu  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  [8, 9, 28]. Phasen dieser Zusammensetzung werden im Folgenden als  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phasen bzw.  $\eta$ -Phasen bezeichnet. Das aus der chemischen Formel berechnete Elektron-zu-Atom-Verhältnis von  $e/a = 1.72$  ist somit in guter Übereinstimmung mit dem von MASSALSKI [11] angegebenen allgemeinen Wert von  $e/a = 1.75$  für  $\eta$ -Phasen von A2-B1-Metalllegierungen.

Im Phasendiagramm von BOLVACAGE et al. wird zwischen 2 Phasen unterschieden. Unterhalb einer Temperatur von  $389^\circ\text{C}$  liegt  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  in der  $\eta$ -Phase mit einer orthorhombischen Struktur, deren Gitterparameter in der Tabelle 2-1 angegeben sind, vor. Mit  $\eta'$  wird die Hochtemperaturphase bezeichnet, die ab einer Temperatur von  $389^\circ\text{C}$  bis zu einer Temperatur von  $667^\circ\text{C}$  stabil ist. Der Phasenübergang zwischen der  $\eta$ - und der  $\eta'$ -Phase bei  $389^\circ\text{C}$  wurde als Phasenübergang 1. Ordnung klassifiziert und mit differentieller Kalorimetrie nachgewiesen [4]. Die Kristallstruktur der  $\eta'$ -Phase wurde 1992 von CHE et al. [27] als primitiv hexagonal bestimmt. Die Strukturen der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phasen sind wiederum vom NiAs- $\text{Ni}_2\text{In}$ -Typ. Das  $c/a$ -Verhältnis steigt dabei mit zunehmendem Indiumgehalt an. Hierbei können die Leerstellen Überstrukturen bilden. Diese Überstrukturen sind mit Röntgenbeugungsmethoden schwierig nachzuweisen, da sie nur schwache Reflexe verursachen. Mittels Elektronenbeugung konnten ELDING-PONTÉN et al. [29] jedoch eine weitere Hochtemperaturmodifikation nachweisen. Abschließend kann man feststellen, dass das Cu-In-System im Bereich der Zusammensetzung von 33-38.4 at.% ein sehr komplexes System ist, das noch nicht vollständig untersucht worden ist.

### 2.1.2.1.4 Die Phase $\text{Cu}_7\text{In}_3$

Die Cu-reichste intermetallische Phase bei Raumtemperatur ist die sogenannte  $\delta$ -Phase. Sie hat einen Existenzbereich von 28.9-30.7 at.% bei Raumtemperatur, was die Bezeichnung  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  rechtfertigt. Sie ist bis zu einer Temperatur von  $630^\circ\text{C}$  stabil. Von KOSTER et al. [30] wurde 1980 der  $\delta$ -Phase eine triklone Struktur, deren Gitterparametern in der Tabelle 2-1 angegeben sind, zugeordnet. Die Kristallstruktur dieser Phase ist ebenfalls eine Indiumdefizitstruktur vom NiAs- $\text{Ni}_2\text{In}$ -Typ [31].

### 2.1.2.1.5 Zusammenfassung der Cu-In-Phasen

Im Cu-In-Phasendiagramm treten zwischen Raumtemperatur und  $600^\circ\text{C}$  die Phasen Cu, In,  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9(\phi)$ ,  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9(\eta)$ ,  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9(\eta')$  und  $\text{Cu}_7\text{In}_3(\delta)$  auf. Außerdem wurde von verschiedenen Autoren die Existenz der Phase  $\text{CuIn}_2$  bis zu einer Temperatur von  $148^\circ\text{C}$  in dünnen Filmen bestätigt.

Phase	Raumgruppe	Gitterparameter	Referenz
Cu	$Fm\bar{3}m$	$a = 0,36148 \text{ nm}$	[32]
In	$I4/mmm$	$a = 0,32512 \text{ nm}$ $c = 0,49467 \text{ nm}$	[33]
$CuIn_2$	$I4/mcm$	$a = 0,6645 \text{ nm}$ $c = 0,5376 \text{ nm}$	[7]
$Cu_{11}In_9$	$C2/m$	$a = 1,2814 \text{ nm}$ $b = 0,4354 \text{ nm}$ $c = 0,7353 \text{ nm}$ $\beta = 54,49^\circ$	[22]
$Cu_{16}In_9$	$o^{**1}$	$a = 3,4194 \text{ nm}$ $b = 0,7395 \text{ nm}$ $c = 0,5262 \text{ nm}$	[16]
$Cu_{16}In_9'$	$P6_3mmc$	$a = 0,4280 \text{ nm}$ $b = 0,5249 \text{ nm}$	[16]
$Cu_7In_3$	$P\bar{1}$	$a = 1,0071 \text{ nm}$ $b = 0,9126 \text{ nm}$ $c = 0,8284 \text{ nm}$ $\alpha = 90,22^\circ$ $\beta = 82,84^\circ$ $\gamma = 106,81^\circ$	[30]

Tabelle 2-1: Gitterparameter und Raumgruppen der berichteten Cu-In-Phasen.

Die Phasen Cu, In und  $CuIn_2$  besitzen Strukturen, die eine hohe Symmetrie aufweisen und damit eindeutig unterscheidbare Röntgenbeugungsreflexe erzeugen. Die in dieser Arbeit zur Strukturbestimmung herangezogenen Reflexe wurden, wie in 4.1.2.4 besprochen, mit den entsprechenden Modellen der Kristallgitter angepasst.

Die messingartigen Phasen  $Cu_{11}In_9$ ,  $Cu_{16}In_9$  und  $Cu_7In_3$ , bzw. deren Modifikationen sind eng mit den Strukturen des NiAs und des  $Ni_2In$  verwandt. Sie besitzen eine niedrige Symmetrie und erzeugen deshalb eine Vielzahl von Beugungsreflexen. Diese Reflexe können experimentell im Falle eines hohen Auflösungsvermögens unterschieden werden. Das mit der Methode der energiedispersiven Röntgenbeugung zur Verfügung stehende Auflösungsvermögen reicht nicht aus, um eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Reflexe zu erzielen. Daher ist eine Unterscheidung der Phasen durch Simulation mit den entsprechenden Modellen der Kristallstrukturen erschwert. Um dennoch eine Unterscheidung herzuführen, wurden in dieser Arbeit

<sup>1</sup> Mit  $o^{**}$  ist eine nicht näher beschriebene orthorhombische Struktur bezeichnet.

vergleichende Untersuchungen bei verschiedenen Cu-In-Verhältnissen unternommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Abschnitt 4.2 dargestellt.

### 2.1.2.2 Das Cu-S-System

Die Phasen des Cu-S-Systems sind aus der Geologie als Kupfererze bekannt und wurden von einer Reihe von Autoren untersucht. CHAKRABARTI et al. [34] veröffentlichten eine Zusammenfassung der bewiesenen Phasenbeziehungen dieses Systems. Die Autoren wiesen auf vorhandene Unsicherheiten in diesem System durch die Existenz mehrerer metastabiler Phasen und einer starken Druckabhängigkeit der Phasenbeziehungen hin. In Abbildung 2-2 ist das 1983 veröffentlichte Cu-S-Phasendiagramm dargestellt.

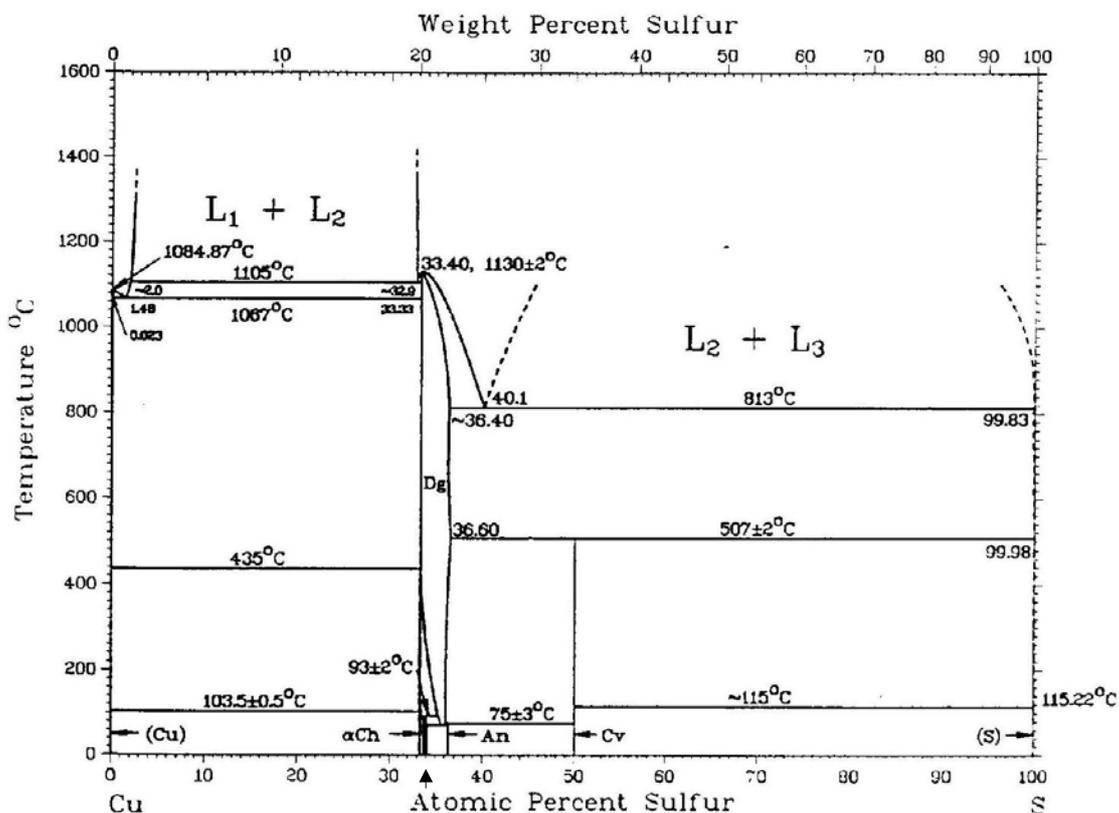


Abbildung 2-2: Das Cu-S Phasendiagramm nach [34]. Cv bezeichnet die Phase Covellite, Dg die Phase Digenite, An die Phase Anilite, Dj die Phase Djurleite und Ch die Phasen Chalcocite.

Im Cu-S-Phasendiagramm können 2 Bereiche unterschieden werden. Der erste Bereich ist der Bereich der schwefelreichsten Phase bei 50 at.% Schwefel. Der 2. Bereich des Cu-S-Phasendiagramms liegt in der Nähe der Zusammensetzung von 33 at.% Schwefel.

Die schwefelreichste Phase existiert bei 50 at.% Schwefel und wird als Covellite bezeichnet. Der Existenzbereich dieser Phase erstreckt sich von Raumtemperatur bis

507 °C. Bei einer Temperatur von 507 °C zerfällt das Covellite gemäss ( 2.12 ) in Digenite und flüssigen Schwefel:



Für dünne Schichten ( Schichtdicke wurde mit 300 nm angegeben ) wurde eine Temperatur dieses Phasenübergangs von 220 °C durch NAIR et al. [35] bestimmt. Dabei wurde keine Aussage über den Umgebungsdruck, bei dem die Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt wurden, getroffen.

Eigene thermodynamische Berechnungen zur Druckabhängigkeit des oben genannten Phasenübergangs mit dem Programm ChemSage und den thermodynamischen Daten der beteiligten Cu-S-Verbindungen aus [36] sind in Abbildung 2-3 dargestellt.

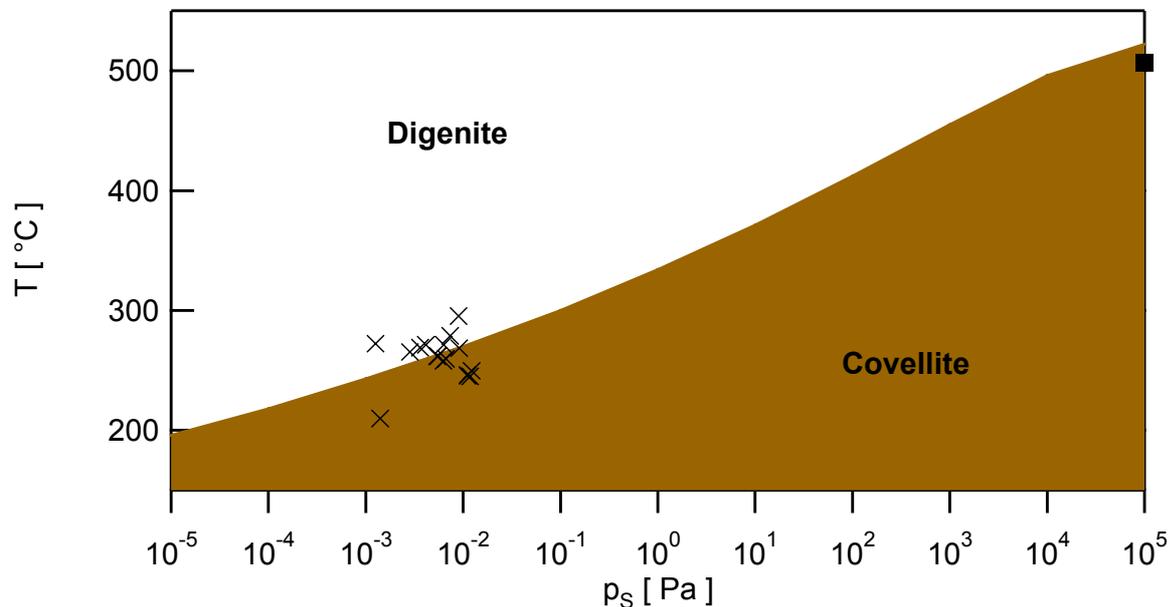


Abbildung 2-3: Berechnete Druckabhängigkeit der Covellite-Digenite-Übergangstemperatur mit den thermodynamischen Daten aus [36]. Die Kreuze sind eigene Messwerte aus Abschnitt 4.2.2, das ausgefüllte Quadrat entspricht dem Wert aus dem Phasendiagramm.

Es ist eine starke Druckabhängigkeit der Zerfallstemperatur von Covellite zu beobachten. Eine gute Übereinstimmung der berechneten mit der im Phasendiagramm angegebenen Übergangstemperatur bei  $10^2$  Pa Schwefeldruck ist erkennbar. Darüber hinaus sind die berechneten Daten im Einklang mit der Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur gemäss Referenz [37] ( nicht eingezeichnet in Abbildung 2-3 ). In Abbildung 2-3 sind zusätzlich eigene gemessene Übergangstemperaturen im Druckbereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$  Pa eingetragen. Diese wurden mittels EDXRD gemessen ( siehe 4.2.2 und 4.2.4.2 ). Auch diese Daten sind in Übereinstimmung mit der thermodynamischen Rechnung.

Die Phase Covellite hat eine hexagonale Struktur mit der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  [38]. Die Gitterparameter sind in Tabelle 2-2 angegeben. Covellite besteht aus alternierenden  $CuS$ - und  $Cu_2S_2$ -Schichten, wobei eine S-S-Bindung zwischen zwei Schwefelatomen in der  $Cu_2S_2$ -Schicht vorhanden ist [39]. In einem ionischen Modell werden die Oxidationszustände im Covellite durch  $(Cu^+)_3(S^{2-})(S_2^-)$  beschrieben [40]. Die elektrischen Eigenschaften werden durch die partiell gefüllten Schwefel-3p-Bänder der  $Cu_2S_2$ -Schicht dominiert. Diese verursachen die hohe elektrische Leitfähigkeit des Kristalls. Dadurch verhält sich Covellite wie ein p-leitendes Metall, wobei sich die Fermienergie ca. 0.8 eV unterhalb des Maximums des Valenzbandes und ca. 2 eV unterhalb des Minimums des Leitungsbandes befindet [41]. Es ist demnach zu erwarten, dass Covellite für rotes Licht durchsichtig ist und damit ein Maximum im Transmissionskoeffizienten und ein Minimum im Reflexionskoeffizienten besitzt. Ein solches Verhalten ist von NAIR et al. [42] durch optische Messungen bestätigt worden, wobei bei ca. 635 nm ein Reflexionsvermögen von ca. 5 % gemessen wurde.

Im 2. Bereich des Cu-S-Phasendiagramms in der Nähe von 33 at.% Schwefel treten die Phasen Digenite, Anilite, Djurleite,  $\alpha$ -Chalcocite und  $\beta$ -Chalcocite auf. Die Existenzbereiche dieser Phasen liegen stets auf der Kupferdefizitseite der Stöchiometrie. Deshalb findet man in der Literatur oft die Bezeichnung  $Cu_{2-x}S$  für diese Phasen. Die elektronischen Eigenschaften variieren überwiegend linear mit der Stöchiometrieabweichung  $x$ . Da Kupferleerstellen als Akzeptoren fungieren, sind diese Phasen p-Halbleiter, wobei die Leitfähigkeit mit zunehmender Abweichung von der Stöchiometrie, also mit zunehmender Kupferleerstellenkonzentration zunimmt. Die Bandlücken dieser Phasen variieren ebenfalls nahezu linear mit der Stöchiometrieabweichung. Es wurden Bandlückenenergien durch verschiedene Autoren von  $(1.2 \pm 0.2)$  eV für den indirekten Übergang und  $(1.8 \pm 0.1)$  eV für den direkten Übergang aus optischen Absorptions-, Reflexions- und Fotoleitfähigkeitsmessungen bestimmt [43]. Nach NAIR et al. [42] besitzt die Chalcocite-Phase bei ca. 635 nm ein Reflexionsvermögen von ca. 10 % und die Digenite-Phase ein Reflexionsvermögen von 20 %. Dies bedeutet, dass, obwohl Digenite eine niedrigere Leitfähigkeit als Covellite besitzt, das Reflexionsvermögen von Digenite bei 635 nm höher als jenes von Covellite ist.

Die Digenite-Phase hat einen Existenzbereich von 33.5-36.2 at.% Schwefel und ist zwischen 72 °C und 1130 °C stabil. Sie hat eine kubisch flächenzentrierte Struktur mit den in Tabelle 2-2 angegebenen Gitterparametern. Diese Kristallstruktur entspricht der Zinkblendestruktur und ist durch eine abwechselnde Besetzung der Gitterplätze der Diamantstruktur mit Kupfer- und Schwefelatomen gekennzeichnet. Bei Temperaturen unter 72 °C existiert die Phase Anilite mit einer orthorhombischen Kristallstruktur ( siehe Tabelle 2-2 ) bei einem Anteil von 36.36 at.% Schwefel.

Die Phase Djurleite kristallisiert bei Temperaturen unter 93 °C und einer Zusammen-

setzung zwischen 33.7 at.% und 34.1 at.% Schwefel in einer monoklinen Struktur. Sie besitzt eine direkte Bandlücke von 1.3 eV [43]. Bei 33.33 at.% Schwefel existiert die Niedertemperaturphase  $\alpha$ -Chalcocite ebenfalls mit einer monoklinen Kristallstruktur. Sie wandelt sich bei einer Temperatur von 103.5 °C in die Hochtemperaturphase  $\beta$ -Chalcocite um. Die Phase  $\beta$ -Chalcocite ist bis zu einer Temperatur von 435 °C stabil, besitzt eine Zusammensetzung von 33.3 at.% Schwefel und eine hexagonale Kristallstruktur ( Gitterparameter: siehe Tabelle 2-2 ).

Phase	Symbol	Raumgruppe	Gitterparameter	Messbedingungen	Referenz
Covellite	CuS	P6 <sub>3</sub> /mmc	a = 0.3792 nm c = 1.6344 nm	p = 1 bar	[38]
Digenite	Cu <sub>2-8</sub> S	Fm $\bar{3}$ m	a = 0.5628 nm	T = 200 °C	[44]
Anilite	Cu <sub>7</sub> S <sub>4</sub>	Pnma	a = 0.7890 nm b = 0.7840 nm c = 1.1010 nm		[45]
Djurleite	Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub>	P2 <sub>1</sub> /n	a = 2.6897 nm b = 1.5745 nm c = 1.3465 nm $\beta$ = 90.13 °		[46]
$\alpha$ Chalcocite	$\alpha$ Cu <sub>2</sub> S	P2 <sub>1</sub> /c	a = 1.5146 nm b = 1.1884 nm c = 1.3494 nm $\beta$ = 116.35 °		[46]
$\beta$ Chalcocite	$\beta$ Cu <sub>2</sub> S	P6 <sub>3</sub> /mmc	a = 0.3967 nm c = 0.6795 nm	T = 200°C	[47]
Spionkopite	Cu <sub>39</sub> S <sub>28</sub>	P3*1 <sup>2</sup>	a = 2.2962 nm c = 4.1429 nm	metastabil	[48]

Tabelle 2-2: Gitterparameter der bekannten Phasen im System Cu-S.

Zusätzlich zu den thermodynamisch stabilen Phasen treten noch mehrere metastabile Phasen auf. Hier sollen nur 2 Phasen erwähnt werden. So existiert eine Tieftemperaturmodifikation der Digenite-Phase bei Temperaturen unterhalb 80°C in Anwesenheit von Eisen (> 0.4 at.%). Sie besitzt eine rhomboedrische Kristallstruktur mit den Gitterparametern a = 1.616 nm und  $\alpha$  = 13.93°. Eine weitere metastabile Phase ist die Spionkopite-Phase bei 45.4- 50 at.% Schwefel. Sie wird auch in früheren Arbeiten als bleibender Covellite bezeichnet und besitzt eine primitiv hexagonale Struktur.

Die Sulfurisierung von Kupfer bei Temperaturen zwischen 570 K und 1123 K unter

<sup>2</sup> Der Stern dient als Platzhalter, da die Struktur noch nicht vollständig bestimmt werden konnte.

Gleichgewichtsbedingungen wurde von BARTKOWICZ et al. [49] mit der modifizierten Wagner-Methode untersucht. Bei dieser Methode wird eine Kupferstange an einer der beiden Stirnseiten einer Schwefelatmosphäre ausgesetzt. Es wird die Zeitabhängigkeit der Schichtdicke der Sulfidschicht für verschiedene Temperaturen sowie die Schichtzusammensetzung bestimmt. Die Sulfidschicht besteht bei Temperaturen bis 300 °C aus orthorhombischem  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  (Anilite), wobei Haftprobleme beschrieben wurden. Eine sehr gut haftende Sulfidschicht konnte bei Temperaturen über 300°C erzeugt werden. Zwischen 300 °C und 507 °C wurde die Existenz eines 3 Phasengemisches vorgeschlagen, das aus Covellite, Digenite und  $\beta$ -Chalcocite besteht. Dabei wurde die hexagonale Chalcocite-Phase nicht direkt nachgewiesen, sondern die Existenz dieser Phase durch die Annahme einer schnellen Reaktion zu einer orthorhombischen Phase vermutet. Ab einer Temperatur von 507 °C besteht die Sulfidschicht ausschließlich aus der Digenite-Phase. Das Wachstum der Sulfidschichten wurde mit einem parabolischen Verlauf ( ( 2.34 ) ) beschrieben. Für den Temperaturbereich zwischen 300 °C und 507 °C wurde eine parabolische Wachstumskonstante mit einem Frequenzfaktor von  $10.2 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  und einer Aktivierungsenergie von 0.73 eV gefunden. Das Wachstum der Digenite-Phase bei Temperaturen zwischen 507 °C und 850 °C erfolgt mit einem Frequenzfaktor von  $1.67 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  und einer Aktivierungsenergie von 0.14 eV. Damit ist die Sulfurisierung von Kupfer unter Normaldruck und Gleichgewichtsbedingungen diffusionslimitiert.

### 2.1.2.3 Das In-S-System

Das In-S-System ist weitaus weniger intensiv untersucht worden als das Cu-S-System. Das neueste Phasendiagramm wurde 1983 von OKAMOTO [50] veröffentlicht. Es ist in Abbildung 2-4 dargestellt. Zu beachten ist dabei, dass die schwefelreiche Seite des Phasendiagramms noch nicht untersucht wurde und somit unbekannt ist.

Es existieren im Bereich zwischen  $-200 \text{ °C}$  und  $1090 \text{ °C}$  6 verschiedene Gleichgewichtsphasen. Die indiumreichste Phase bei Raumtemperatur ist die Phase  $\alpha$ -InS. Sie existiert bei 48.8 at.% Schwefel zwischen  $-200 \text{ °C}$  und  $660 \text{ °C}$  und kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur mit den in Tabelle 2-3 angegebenen Gitterparametern. InS ist ein n-Halbleiter mit typischen Ladungsträgerkonzentrationen von  $n \approx 0.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [51]. Von NISHINO et al. [51] wurde bei 300 K ein indirekter Bandabstand von 1.896 eV und ein direkter Bandabstand von 2.45 eV aus optischen Absorptions- und Elektroreflexionsmessungen bestimmt [52, 51]. Die hohe Leitfähigkeit wird durch ein 6 meV von der Leitungsbandkante entferntes und von NISHINO et al. nicht näher beschriebenes Donatorniveau erzeugt.

Zwischen  $660 \text{ °C}$  und  $683 \text{ °C}$  existiert bei 49 at.% Schwefel eine Hochtemperatur-

modifikation des InS mit einer nicht näher beschriebenen Kristallstruktur. Bei 53.8 at.% Schwefel kann man zwischen  $-200\text{ °C}$  und  $759\text{ °C}$  die Phase  $\text{In}_6\text{S}_7$  beobachten. Sie besitzt eine monokline Kristallstruktur. Die direkte Bandlücke dieses Materials bei Raumtemperatur ist mit  $0.89\text{ eV}$  ungefähr  $0.19\text{ eV}$  größer als die indirekte Bandlücke.

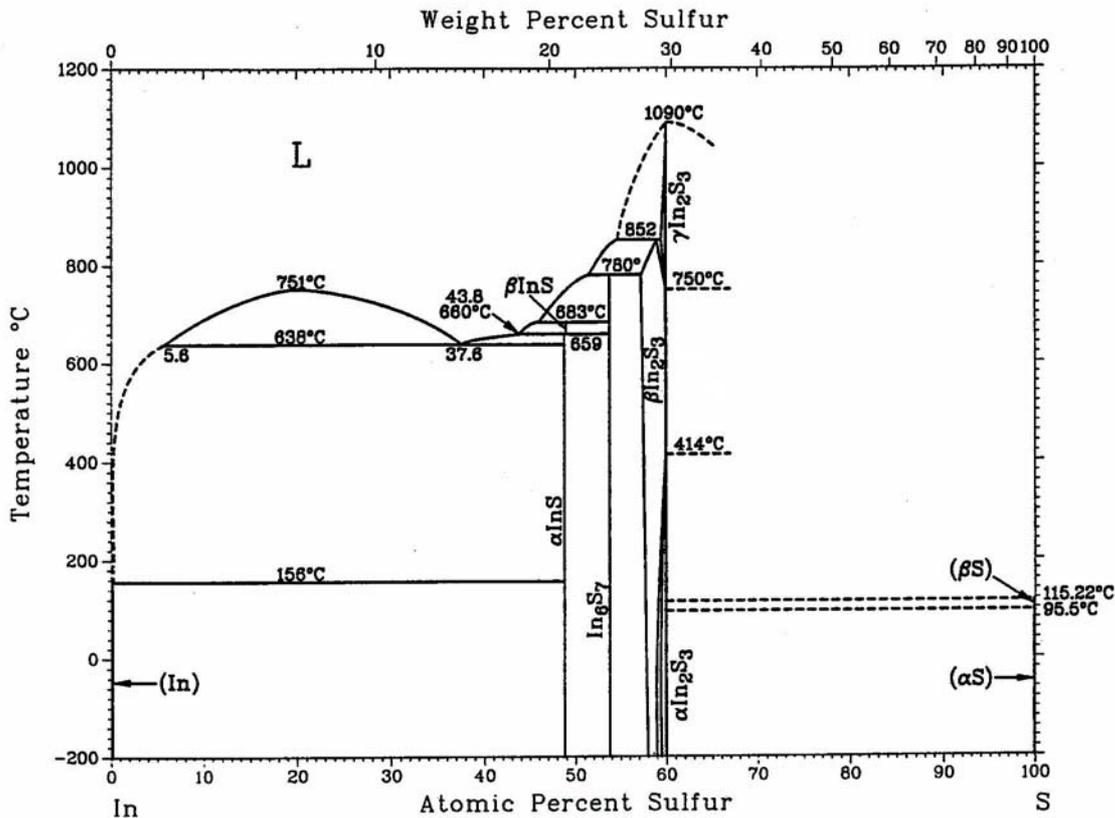


Abbildung 2-4: Das Phasendiagramm des In-S-Systems nach [50]

Bei einer Zusammensetzung von ca. 60 at.% Schwefel existieren 3 Phasen. In der Literatur werden für die existierenden Phasen die Bezeichnungen  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ ,  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  und  $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$  verwendet. Jedoch sind die Bezeichnungen der Phasen von verschiedenen Autoren nicht einheitlich. In dieser Arbeit werden die Bezeichnungen des Phasendiagramms übernommen.

Die Phase  $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$  existiert bei Temperaturen zwischen  $750\text{ °C}$  und dem Schmelzpunkt bei  $1090\text{ °C}$  sowie einer Zusammensetzung von 60 at.% Schwefel. Diese Phase kann nicht abgeschreckt aber durch die Zugabe von 5-10 % Arsen (As) oder Antimon (Sb) bei Raumtemperatur stabilisiert werden [53, 54]. Die hexagonalen Kristallstrukturen der Phasen mit Arsen, mit Antimon sowie ohne Zusatz sind nahezu identisch und können der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  zugeordnet werden. In der Tabelle 2-3 sind die Gitterparameter [55] für die arsenhaltige Phase angegeben. Da die reine Phase  $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$  nur bei Temperaturen existiert, die höher als der in dieser Arbeit untersuchte Temperaturbereich sind, wird hier nicht weiter auf diese Phase eingegangen.

Die beiden anderen Phasen dieses Existenzbereiches gehören zur Kristallfamilie der Spinelle, die aus einem kubisch flächenzentrierten Schwefeluntergitter und gemischt tetraedrisch / oktaedrisch besetzten Metalluntergitter bestehen. Dabei ist nur ein Drittel der Tetraederplätze besetzt [56]. Die Zentren der Oktaeder sind dagegen vollständig mit Indiumatomen besetzt. Deshalb lässt sich diese Phase in Analogie zum Spinell  $AB_2X_4$  als  $(\square_{0.33}In_{0.66})_t(In_2)_oS_4$  schreiben. Hierin bezeichnet  $\square$  eine Leerstelle, t tetraedrische und o oktaedrische Koordination.

Name	Raumgruppe	Gitterparameter	Bedingungen	Referenz
$In_5S_4$	Pa3	a = 1.235 nm	metastabil	[57]
$\alpha$ -InS	Pnm	a = 0.3944 nm b = 0.4447 nm c = 1.0648 nm	T = 295 K Pulver	[58]
$In_6S_7$	P2 <sub>1</sub> /m	a = 0.9090 nm b = 0.3887 nm c = 1.7705 nm $\beta = 108.2^\circ$		[58]
$\alpha$ - $In_2S_3$	I4 <sub>1</sub> /amd	a = 0.7618 nm c = 3.2330 nm	RT	[59]
$\beta$ - $In_2S_3$	Fd3m	a = 1.0774 nm		
$\gamma$ - $In_2S_3$	P $\bar{3}$ m1	a = 0.3800 nm c = 0.9044 nm	$In_{1.9}As_{0.1}S_3$ RT	[55]

*Tabelle 2-3: Gitterstrukturen und Gitterparameter ausgewählter Indiumsulfidphasen.*

Mit  $\alpha$ - $In_2S_3$  wird in dieser Arbeit die Phase mit der tetragonalen Struktur und den in der Tabelle 2-3 angegebenen Gitterparametern bezeichnet, deren Kristallstruktur der Raumgruppe I4<sub>1</sub>/amd zugeordnet wird. Die tetragonale Struktur ergibt sich aus einem geordneten Arrangement der oben beschriebenen Leerstellen [60]. Die Zusammensetzung dieser Phase liegt bei 60 at.% Schwefel und der Stabilitätsbereich reicht von -200 bis 414 °C.  $\alpha$ - $In_2S_3$  besitzt eine direkte Bandlücke von 2.03 eV und eine indirekte Bandlücke von 1.1 eV [61]. Es wird bislang nur als n-Halbleiter beschrieben. Die Ladungsträgerkonzentration beträgt je nach Präparation  $n \approx 10^{13}$ - $10^{17}$  cm<sup>-3</sup> und ist damit geringer als die von InS.

Bei einer Zusammensetzung von 60 at.% Schwefel kann bei 414 °C der Übergang von einem geordneten zu einem ungeordneten Arrangement der Fehlstellen durch den Wechsel von einer innenzentrierten tetragonalen in eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur beobachtet werden. Jedoch ist die Übergangstemperatur sehr stark von der Stöchiometrieabweichung x ( $In_{2-x}S_3$ ) abhängig. So variiert die Übergangstemperatur bei Zusammensetzungen zwischen 59.3 – 60 at.% Schwefel

um 300 K [62]. Mit zunehmender Abweichung von der Stöchiometrie nimmt die Übergangstemperatur ab, so dass bei einer Abweichung größer als  $x = 0.14$  der Übergang unterhalb der Raumtemperatur liegt. Es bildet sich die Phase  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  mit einer kubischen Struktur, deren Gitterparameter in Tabelle 2-3 angegeben sind. Diese Phase besitzt einen Existenzbereich zwischen 58 und 60 at.% Schwefel und ist von  $-200\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $852\text{ }^\circ\text{C}$  stabil. Die physikalischen Eigenschaften dieser Phase sind bisher nicht untersucht worden. Durch die hohe strukturelle Verwandtschaft zur  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ -Phase kann man annehmen, dass sich die physikalischen Eigenschaften von  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  nur wenig von denen von  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  unterscheiden.

Zusätzlich zu den Gleichgewichtsphasen wurde noch von der Existenz mehrerer metastabiler Phasen berichtet. Eine dieser Phasen konnte von WADSTEN et al. [57] mit Hilfe von Zinn kristallisiert werden. Sie wird mit  $\text{In}_5\text{S}_4$  bezeichnet und besitzt eine kubische Kristallstruktur mit den in Tabelle 2-3 angegebenen Gitterparametern. Weitere Eigenschaften dieser Phase sind nicht verfügbar. Auch ist keine Literatur zum Sulfurisierungsverhalten von Indium vorhanden. Es wurden deshalb eigene Untersuchungen zur Sulfurisierung von dünnen Indiumfilmen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind im Abschnitt 4.2.3 zusammengefasst.

### 2.1.2.4 Das Cu-In-S-System

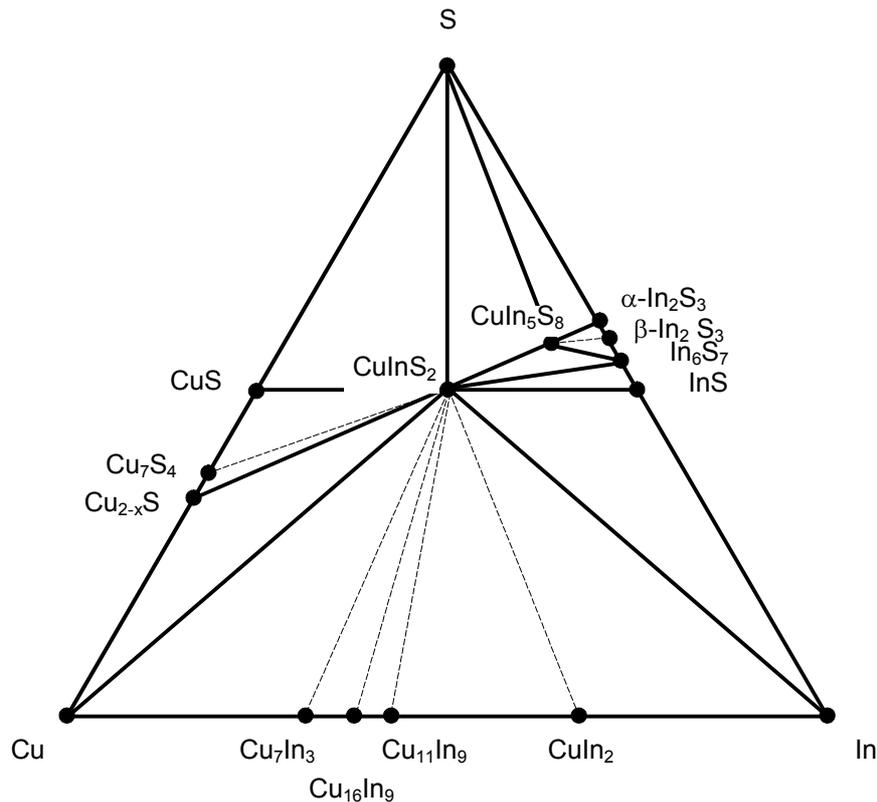
#### 2.1.2.4.1 Phasenbeziehungen im Cu-In-S-System

In den Abschnitten 2.1.2.1, 2.1.2.2 und 2.1.2.3 wurden die Phasenbeziehungen und Eigenschaften der existierenden Verbindungen in den Cu-In-, Cu-S- und In-S-Systemen behandelt. Bereits diese binären Systeme zeigen eine Vielzahl von Verbindungen, deren Existenzbereiche von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung abhängen. Eine übersichtliche Darstellung der Phasenbeziehungen ist nur möglich, wenn eine der drei Größen konstant gehalten wird. In einem ternären System ist jedoch die Zusammensetzung bereits zweidimensional. Um eine relativ übersichtliche Darstellung der Phasenbeziehungen der ternären Systeme zu erhalten, wird allgemein die Darstellung des Gibb'schen Phasendreiecks gewählt. Darin werden alle existierenden Verbindungen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur in einer Ebene dargestellt. Auch wird teilweise eine Projektion der Temperatur auf eine Ebene verwendet, so dass die Temperaturabhängigkeiten der Phasenbeziehungen verloren gehen.

An den Eckpunkten des Phasendreiecks befinden sich die drei Elemente Kupfer, Indium und Schwefel. Auf den binären Verbindungslinien zwischen den Elementen werden die jeweils existierenden binären Phasenbeziehungen projiziert. Die Informationen bezüglich des Temperaturbereichs der einzelnen Phasen geht dabei zwar

verloren, jedoch können quasi-binäre Verbindungslinien benutzt werden, um Zugang zu diesen Informationen zu erhalten.

Die Phasenbeziehungen im Cu-In-S-System wurden von verschiedenen Autoren untersucht [63, 64, 65, 66, 67, 17, 68, 69]. Ein Überblick über die existierenden Phasenbeziehungen dieses Systems befindet sich in Abbildung 2-5.



*Abbildung 2-5: Gibb'sches Phasendreieck als Projektion aller zwischen Raumtemperatur und 500 °C des Cu-In-S-Systems nach MIGGE et al. [66, 67]. Die durchgezogenen Linien sind gemessene Phasenbeziehungen und die gestrichelten Linien entsprechen abgeleiteten Phasenbeziehungen.*

Die Homogenitätsbereiche der einzelnen binären Phasen können dem entsprechenden binären Phasendiagramm entnommen werden. Auf der binären Cu-In-Verbindungslinie wurde zusätzlich zu den im Cu-In-Phasendiagramm auftretenden Phasen die in dünnen Schichten existierende Phase  $\text{CuIn}_2$  eingezeichnet. Außerdem sind in der Cu-S-Verbindungslinie die Phasen Chalcocite, Djurleite und Digenite durch die Bezeichnung  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  zusammengefasst worden.

Im Cu-In-S-System existieren mit  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  zwei ternäre Verbindungen.  $\text{CuInS}_2$  kommt dabei in drei Modifikationen vor. Zwischen dem Schmelzpunkt bei 1093 °C und 1043 °C existiert die Phase  $\zeta\text{-CuInS}_2$  mit einer vermuteten Wurzt-

struktur. Zwischen 1043 °C und 980 °C kann man die Phase  $\delta$ -CuInS<sub>2</sub> mit einer Zinkblendestruktur beobachten. Die  $\delta$ -Phase wird Sphalerit-Phase genannt. Unterhalb von 980 °C besitzt CuInS<sub>2</sub> eine Chalkopyritstruktur. Diese Phase wird auch auf Grund des natürlichen Vorkommens als Mineral mit Roquesit bezeichnet.

Zur Darstellung der Homogenitätsbereiche der ternären Phasen dienen quasi-binäre Verbindungslinien im Gibb'schen Phasendreieck. Die Abweichung von der idealen Zusammensetzung wird dabei durch die Molekularitätsabweichung  $\Delta m$  ( 2.13 ) und die Stöchiometrieabweichung  $\Delta s$  ( 2.14 ) beschrieben.

$$\Delta m = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}]} - 1 \quad ( 2.13 )$$

$$\Delta s = \frac{2[\text{S}]}{[\text{Cu}] + 3[\text{In}]} - 1 \quad ( 2.14 )$$

Die Werte in eckigen Klammern stehen für die Atomanteile der entsprechenden Elemente in der hergestellten Verbindung. Die Molekularitätsabweichung beschreibt die Abweichung im Kationenverhältnis und die Stöchiometrieabweichung die Abweichung vom idealen Anionen-Kationen-Verhältnis. Für defektfreies CuInS<sub>2</sub> gilt  $\Delta m = 0$  und  $\Delta s = 0$ .

In der Literatur wurde die pseudobinäre CuS-InS-Verbindungslinie ( Abbildung 2-6 ) von FIECHTER et al. [69] sowie die quasi-binäre Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Verbindungslinie ( Abbildung 2-7 ) von BINSMA et al. [63] und FIECHTER et al. [69] mit differentieller Thermoanalyse ( DTA ) und Röntgenbeugung ( XRD ) näher untersucht. In Abbildung 2-6 ist zu erkennen, dass es sich bei diesem Diagramm nicht um einen quasi-binären Schnitt handelt, da Roquesit ab einer Temperatur von 157 °C mit  $\alpha$ -InS und flüssigem Indium und ab einer Temperatur von 507 °C mit Cu<sub>2</sub>S und flüssigem Schwefel im Gleichgewicht ist. Deshalb wird diese Verbindungslinie auch als pseudobinär bezeichnet. Roquesit besitzt zwischen Raumtemperatur und ca. 500 °C einen schmalen Homogenitätsbereich, der sich zwischen 49-50 at.% InS erstreckt. Das bedeutet, dass man zwar 1 at.% CuS im Roquesit lösen kann, aber InS ist praktisch unlösbar im Roquesit. Bei höheren Temperaturen wird der Homogenitätsbereich zunächst größer, erreicht bei 813 °C sein Maximum und nimmt dann bis zur Übergangstemperatur zur Sphaleritstruktur wieder ab. Für die  $\delta$ - und  $\zeta$ -Phasen ergeben sich Homogenitätsbereiche von 45-55 at.%, die mit wachsender Temperatur abnehmen.

Die quasi-binäre Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Verbindungslinie ist von besonderer Bedeutung, da auf ihr beide ternären Verbindungen liegen. Die Phase CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, deren Schmelzpunkt bei 1085 °C liegt, besitzt eine vollständige Mischbarkeit mit dem Defektspinell In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [63].

Der Homogenitätsbereich erstreckt sich von 83-100 mol %  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Diese vollständige Mischbarkeit wird durch die gleiche Kristallstruktur beider Substanzen hervorgerufen, wobei beim  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  die Hälfte der tetraedrisch koordinierten Kationenplätze der Spinellstruktur  $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_t(\text{In}_2)_o\text{S}_4$  mit Kupferatomen besetzt sind. Die Indizes der Klammern sind kennzeichnen mit t die tetraedrische und mit o die oktraedrische Koordination. Es kann dabei keine Ordnung der Kupfer- und Indiumatome auf diesen Plätzen beobachtet werden, so dass die Kristallstruktur von  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  kubisch flächenzentriert, mit den in Tabelle 2-4 angegebenen Gitterparameter und thermischen Ausdehnungskoeffizienten, ist. Von NOMURA et al. [70] wurde mittels optischer Absorptionsmessung eine direkte Bandlücke von 1.54 eV und von USUJIMA et al. [71] eine intrinsische n-Dotierung mit einer Ladungsträgerkonzentration von  $1.4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt.

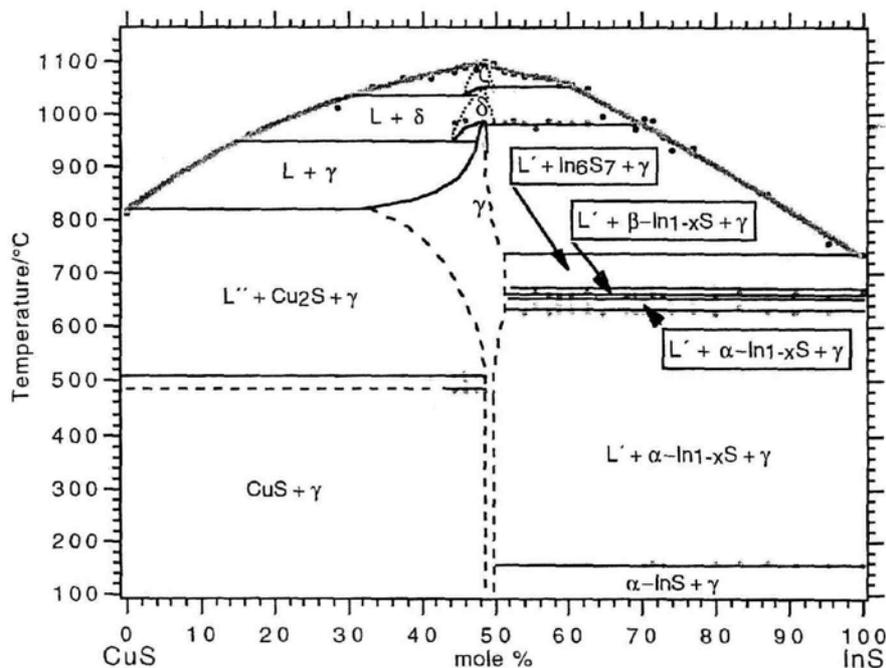


Abbildung 2-6: Phasendiagramm der pseudo-binären CuS-InS-Verbindungsline unter Gleichgewichtsdruckbedingungen nach FIECHTER et al. [69] Roquesit ist mit  $\gamma$  bezeichnet und mit  $\delta$  sowie  $\zeta$  sind die Hochtemperaturmodifikationen von  $\text{CuInS}_2$  gekennzeichnet.

Der Homogenitätsbereich vom  $\text{CuInS}_2$  in der quasi-binären  $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ -Verbindungsline ist bei Temperaturen über  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  größer als in der pseudo-binären CuS-InS-Verbindungsline und ist im Maximum 23 – 83 mol %  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Zwischen Raumtemperatur und  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  besitzt Roquesit einen schmalen Homogenitätsbereich, der unterhalb der Detektionsgrenze von XRD-Messungen ist.

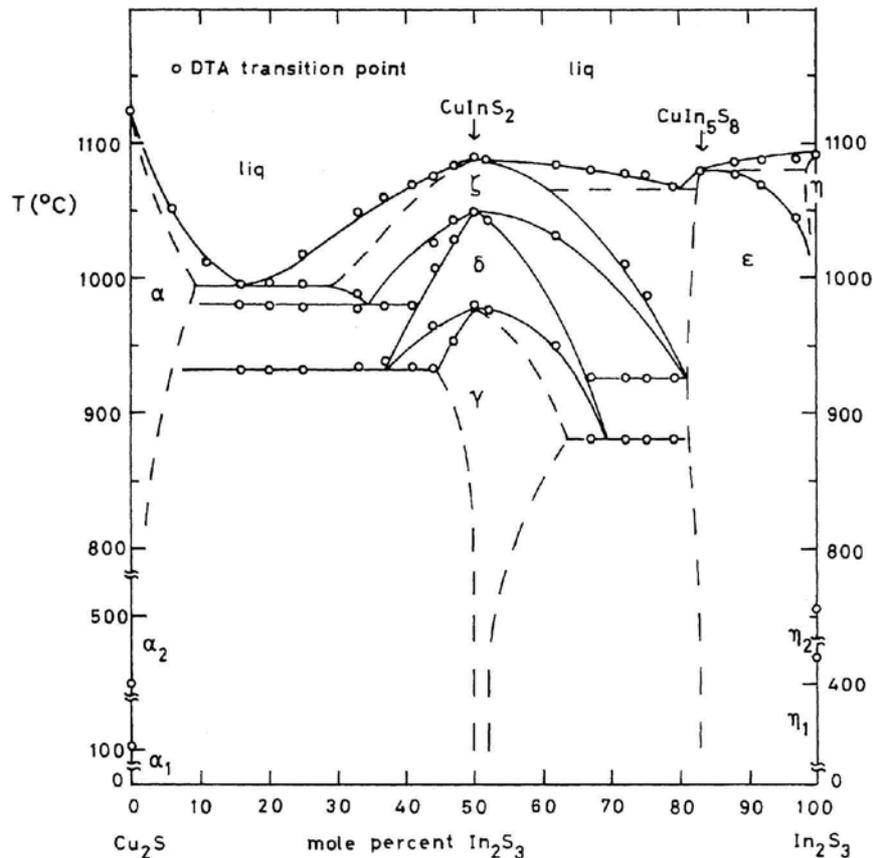


Abbildung 2-7: Phasendiagramm der quasi-binären  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ -Verbindungsline nach BINSMA et al. [63]. Die Phasen  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $\alpha$  bezeichnen  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Phasen mit tetragonalen, hexagonalen und kubischen Kristallstrukturen. Für die drei  $\text{CuInS}_2$ -Phasen werden die Symbole  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\zeta$  benutzt. Die Phase  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  ist mit  $\varepsilon$  bezeichnet und die drei Modifikationen des  $\text{In}_2\text{S}_3$  mit  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  und  $\eta$ .

#### 2.1.2.4.2 Strukturelle Eigenschaften von $\text{CuInS}_2$

In dieser Arbeit wurden Sulfurisierungsvorgänge bei Temperaturen bis zu 550 °C untersucht. Da Roquesit die existierende Phase von  $\text{CuInS}_2$  in diesem Temperaturbereich ist, werden dessen Eigenschaften gesondert behandelt.

Roquesit gehört zur Kristallfamilie der  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ - bzw.  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ -Verbindungen, die in der Chalkopyritstruktur kristallisieren. Von KAZMERSKI et al. [72] wurde eine temperaturabhängige Bandlücke gemäß ( 2.15 ) mit Parametern  $E_{\text{G,th}} = 1.62 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$  und  $\beta = 213.54 \text{ K}$  bestimmt.

$$E_{\text{G}}(T) = E_{\text{G,th}} - \frac{\beta T^2}{(T + \alpha)} \quad (2.15)$$

Damit ergibt sich eine Bandlücke bei Raumtemperatur von 1.55 eV. Die elektrischen Eigenschaften variieren stark mit der Zusammensetzung und Präparation [73]. Ein Überblick über die Materialeigenschaften von Chalkopyriten wird in [74] gegeben. Die Chalkopyritstruktur ist eng verwandt mit der Zinkblendestruktur. Beide Strukturen lassen sich aus der Diamantstruktur durch eine abwechselnde Besetzung der Gitterplätze mit Kat- und Anionen herleiten, wobei die Chalkopyritstruktur die in Abbildung 2-8a gezeigte geordnete Anordnung der Kationen besitzt. Durch diese geordnete Anordnung der Kationen in der Chalkopyritstruktur hat sich die Einheitszelle in Richtung der c-Achse nahezu verdoppelt.

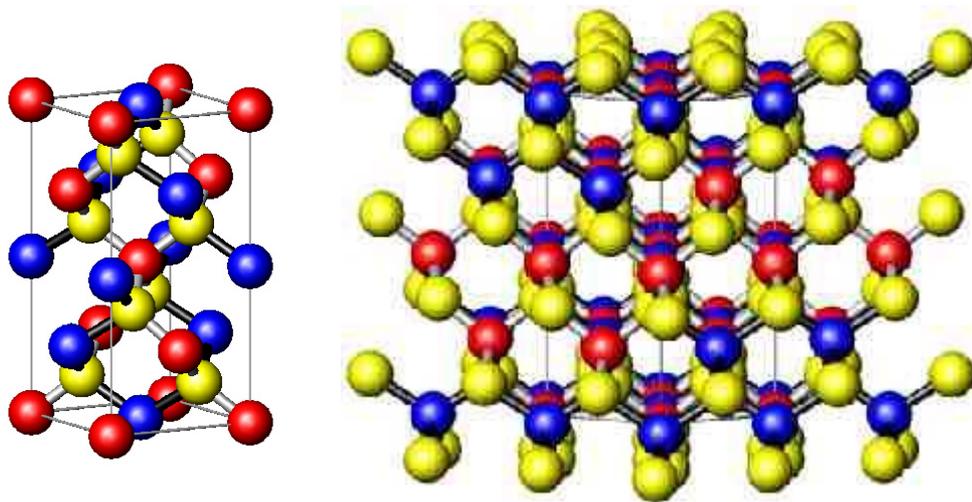


Abbildung 2-8: Kristallstruktur von  $\text{CuInS}_2$ : a) Elementarzelle zur Verdeutlichung der Kationenuntergitters und b) Blick entlang der (110)-Richtung zur Verdeutlichung der Anionenverschiebung.

Es tritt jedoch durch die unterschiedlichen In-S- und Cu-S-Bindungslängen ( 2.46 Å und 2.335 Å [75] ) eine Verschiebung  $u$  der Positionen der Anionen in Richtung der Kupferionen von der in der Sphaleritstruktur idealen Position  $u = ( \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} )$  auf ( siehe Abbildung 2-8b ). Diese Anionenverschiebung beträgt beim Roquesit  $u = 0.2295$  [75]. Makroskopisch äußert sich diese durch eine Abweichung des  $c/a$ -Verhältnisses vom Wert 2. Sie wird durch die tetragonale Verzerrung  $\delta$  beschrieben, ist gegeben durch ( 2.16 ) und hat beim Roquesit den Wert  $\delta = 0.016$ .

$$\delta = 2 - \frac{c}{a} \quad ( 2.16 )$$

$c$  und  $a$  bezeichnen hierin die Gitterparameter  $a$  und  $c$  der tetragonalen flächenzentrierten Kristallstruktur. BINSMA et al. [63] konnten zeigen, dass der Übergang von der geordneten Chalkopyritstruktur in die ungeordnete nur auftritt, wenn der Betrag der tetragonalen Verzerrung  $\delta \leq 0.05$  ist.

Phase	Raumgruppe	Gitterparameter	thermische Ausdehnung	$E_G$ [ eV ]
$\text{CuIn}_5\text{S}_8$	$F\bar{4}3m$ [76]	$a = 1.0692 \text{ nm}$ [77]	$\alpha = 1.261 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [78]	1.54 [70]
$\gamma\text{-CuInS}_2$	$I\bar{4}2d$	$a = 0.5523 \text{ nm}$ [75] $c = 1.1133 \text{ nm}$ [75]	$\alpha_a = 1.145 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [79] $\alpha_c = 0.930 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [79]	1.53 [74]
$\delta\text{-CuInS}_2$	Zinkblende- struktur	$a = 0.5510 \text{ nm}$ [80]		
$\zeta\text{-CuInS}_2$	Wurzitstruktur vermutet			

*Tabelle 2-4: Kristallstrukturen, Gitterparameter, thermische Ausdehnungskoeffizienten und Bandlücken der bekannten ternären Cu-In-S-Verbindungen bei Raumtemperatur.*

In Beugungsexperimenten kann man die Reflexe von Chalkopyritstrukturen in drei Gruppen einteilen. Die Gruppe I entspricht den Reflexen der Sphaleritstruktur mit den Miller Indizes  $(h, k, l/2)$  gerade oder ungerade. Diese Reflexe werden von allen Atomen der Einheitszelle hervorgerufen. Die tetragonale Verzerrung hebt die Überlagerung der Reflexe mit  $h, k = l/2$  auf und es entstehen Dublettreflexe (z.B.:  $(200)_{\text{Zinkblende}} \rightarrow (200)/(004)_{\text{Chalkopyrit}}$ ). Durch Streuung an den Anionen, die sich auf Positionen  $u \neq a/4$  befinden, sollten Reflexe mit Miller Indizes  $(h, k)$  gerade und  $(l/2)$  ungerade bzw.  $(h, k)$  ungerade und  $(l/2)$  gerade hervorgerufen werden, die zur Gruppe II zusammengefasst werden. Obwohl im Roquesit eine tetragonale Verzerrung und damit eine Anionenverschiebung auftritt, konnten Reflexe dieser Gruppe bisher nicht beobachtet werden [81, 82]. Als Ursache hierfür wurden die geringen Strukturformfaktoren dieser Reflexe angegeben. Die Reflexe mit Miller Indizes  $(h)$  gerade  $(k, l)$  ungerade und  $(k)$  gerade  $(h, l)$  ungerade bilden die Gruppe III. Diese Reflexe werden durch die unterschiedlichen Atomformfaktoren der Kationen und durch die Anionenverschiebung verursacht und werden deshalb auch Überstrukturreflexe genannt. Anhand der Dublettreflexe der Gruppe I und der Gruppe III ist eine eindeutige Bestimmung der Chalkopyritstruktur möglich.

In ternären Halbleitern können 12 intrinsische Defekte auftreten. Es werden die 3 Leerstellen  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{In}}$  und  $V_{\text{S}}$ , die 3 Zwischengitterplätze  $\text{Cu}_i$ ,  $\text{In}_i$  und  $\text{S}_i$  sowie die 6 Antistrukturplätze  $\text{In}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{S}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{In}}$ ,  $\text{S}_{\text{In}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{S}}$  und  $\text{In}_{\text{S}}$  unterschieden. Hierin bezeichnen das Symbol die Spezies, welche die Fehlstelle verursacht, ( $V$  steht für eine Leerstelle) und der Index die Spezies, die den Platz defektfrei einnehmen würde ( $i$  steht für Zwischengitterplatz). In Tabelle 2-4 sind die Bildungsenthalpien  $\Delta H_B$  und elektronischen Aktivierungsenergien  $E_A$  der möglichen Defekte in der Materialfamilie  $\text{CuInX}_2$  mit  $X = \text{S}, \text{Se}$  zusammengestellt.

Defekt	Typ	Substanz	$\Delta H_B$ [ eV ]			$E_A$ [ meV ]					
			[83]	[84]	[85]	[86]	[87]	[88]	[89]	[90]	[91]
$V_{Cu}$	A	CuInS <sub>2</sub>	2.48			80	100	100			
		CuInSe <sub>2</sub>	2.37	2.6	0.6						
$V_{In}$	A	CuInS <sub>2</sub>	3.46			150 <sup>1</sup>	150 <sup>1</sup>				
		CuInSe <sub>2</sub>	3.28	2.8	3.04						
$V_S$	D	CuInS <sub>2</sub>	2.08					35-38	35 <sup>2</sup>	35 <sup>2</sup>	
$V_{Se}$		CuInSe <sub>2</sub>	2.37	2.4							
$Cu_i$	D	CuInS <sub>2</sub>									?
		CuInSe <sub>2</sub>		4.4	2.88						
$In_i$	D	CuInS <sub>2</sub>						68-70		70-90	
		CuInSe <sub>2</sub>		9.1							
$S_i$	A	CuInS <sub>2</sub>				150-180					
$Se_i$		CuInSe <sub>2</sub>		22.4							
$In_{Cu}$	D	CuInS <sub>2</sub>				110		145	35 <sup>2</sup>	35 <sup>2</sup>	
		CuInSe <sub>2</sub>		1.4	1.85						
$Se_{Cu}$		CuInSe <sub>2</sub>		7.5							
$Cu_{In}$	A	CuInS <sub>2</sub>				150 <sup>1</sup>	150 <sup>1</sup>				
		CuInSe <sub>2</sub>		1.5	1.54						
$Se_{In}$		CuInSe <sub>2</sub>		5.5							
$Cu_{Se}$		CuInSe <sub>2</sub>		7.5							
$In_{Se}$		CuInSe <sub>2</sub>		5.0							
?	D	CuInS <sub>2</sub>				350 625					300

Tabelle 2-5: In der Literatur publizierte Bildungsenthalpien  $\Delta H_B$  und elektronische Aktivierungsenergien  $E_A$  von intrinsischen Defekten in Chalkopyriten der Form  $CuInX_2$  mit  $X = S, Se$ .

Nach RICNÓN et al. [92] und NEUMANN et al. [93] können Kation-Anion-Anti-Strukturdefekte auf Grund der hohen Bildungsenthalpie in Chalkopyriten vernachlässigt werden. Durch diese hohe Anzahl an möglichen Defekten wurde eine Vielzahl unterschiedlicher elektrischer Eigenschaften dieses Materialsystems beobachtet. Ebenfalls stellt sich die Identifikation des dominierenden Defekttyps einer erzeugten Schicht als schwierig heraus. Die intrinsische Dotierung kann durch die Präparationsbedingungen beeinflusst werden. Es treten dabei durchaus mehrere Defekte gleichzeitig auf, so dass der Leitungstyp des Materials als stark kompensiert gilt. Der

<sup>1</sup> keine Unterscheidung zwischen  $V_{In}$  und  $Cu_{In}$

<sup>2</sup> keine Unterscheidung zwischen  $V_S$  und  $In_{Cu}$

jeweils am häufigsten auftretende Defekt legt den Leitungstyp fest. BINSMA berichtete, dass der Leitungstyp von  $\text{CuInS}_2$  lediglich von der Molekularitätsabweichung abhängt. Ist  $\Delta m > 0$ , das heißt, es liegt Kupferüberschuss vor, dann ist das Material p-leitend. Unter In-Überschussbedingungen ( $\Delta m < 0$ ) ergibt sich n-Leitung [94]. Der Leitungstyp kann durch Heizexperimente in Schwefel- und Indiumatmosphären verändert werden. In der Literatur wird ebenfalls die Bildung von Defekttagglomeraten diskutiert. TUTTLE et al. [95] vermutete die Existenz eines neutralen  $2V_{\text{Cu}}^{1-}\text{-In}_{\text{Cu}}^{2+}$ -Fehlstellenkomplexes bei einer Cu-armen Präparation von  $\text{CuInSe}_2$ , wobei der experimentelle Beweis jedoch bis heute fehlt.

Auf Grund dieser Vielzahl von möglichen Defekten kann man in Chalkopyriten hohe Selbstdiffusionskoeffizienten beobachten. In der Tabelle 2-6 sind die in der Literatur verfügbaren Diffusionskoeffizienten in I-III-VI<sub>2</sub>-Halbleitermaterialien aufgelistet.

	Substanz	Diffusion	T [ °C ]	D [ cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	t(2µm)[ s ]	Ref.
Cu	$\text{CuInS}_2$	$V_{\text{Cu}}$	25	$5.3 \cdot 10^{-9} - 3.3 \cdot 10^{-7}$	3-188	[96]
In	$\text{CuInS}_2$	$\text{In}_{\text{Cu}}, V_{\text{Cu}}$	650	$1 \cdot 10^{-9} - 3.2 \cdot 10^{-7}$	3-1000	[97]
S	$\text{CuGaS}_2$	$S_i$	700	$2 \cdot 10^{-12}$	50000	[98]
Se	$\text{CuInSe}_2$	$V_{\text{Se}}$	700	$2 \cdot 10^{-13} - 1 \cdot 10^{-12}$	$10^6 - 10^7$	[99]

*Tabelle 2-6: Selbstdiffusionskoeffizienten einzelner Atome in verschiedenen Chalkopyriten. Zusätzlich ist die Zeit nach ( 2.34 ) und ( 2.35 ) angegeben, die das Atom benötigt, um bei einem relativen Konzentrationsgradienten von 0.04 durch eine 2 µm dicke Schicht zu diffundieren.*

Bei den angegebenen Werten ist dabei zu beachten, dass sie für unterschiedliche Temperaturen gelten und die Diffusionskoeffizienten stark von der Defektkonzentration bzw. somit von der Präparation abhängen. Trotzdem ist aus Tabelle 2-6 ersichtlich, dass Anionen um 3-5 Größenordnungen langsamer diffundieren als Kationen. Das liegt an der erhöhten Bildungsenthalpie von Fehlstellen, an denen Anionen beteiligt sind ( vergleiche Tabelle 2-5 ) und der damit geringeren Anionenfehlstellenkonzentration. Es ist daher zu erwarten, dass sich die Wachstumsfront der reaktiven Diffusion nach Kapitel 2.1 an der Oberfläche der wachsenden Sulfidschicht befindet.

Die Sulfurisierung von Kupferindium-Vorläuferschichten in einer schwefelhaltigen Atmosphäre wurde bereits von verschiedenen Autoren untersucht [100, 91, 81]. Dabei wurden jeweils mittels *ex-situ*-Röntgenbeugungsanalyse von abgebrochenen Sulfurierungen auf den Reaktionspfad geschlossen. Es konnten dabei zunächst eine intermetallische Diffusion bei Raumtemperatur unter der Bildung eines Schichtpaketes bestehend aus  $\text{CuIn}_2$  und Kupfer beobachtet werden. Beim Aufheizen in einer Schwefelatmosphäre konnten dabei weitere intermetallische Reaktionen über

$\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  zu  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  beobachtet werden. Die Sulfurisierung der Metalle begann jeweils ab einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  unter der Bildung von  $\text{CuInS}_2$ . Da in den Arbeiten mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8 gearbeitet wurde, konnte zusätzlich die Phase Covellite beobachtet werden. Von NEISSER [81] wurde nach kompletter Sulfurisierung der Cu-In-Vorlängerschicht noch ein Rekristallisationsprozess von  $\delta\text{-CuInS}_2$  zu  $\gamma\text{-CuInS}_2$  festgestellt. Dabei vermutet der Autor, dass der Kupferüberschuss bei Temperaturen um  $500^\circ\text{C}$  in der Digenite-Phase vorliegt und diese als Wachstumsförderer fungiert. Ein direkter Beweis der Existenz der Digenite-Phase konnte nicht erbracht werden, da bei Raumtemperatur stets die Phase Covellite gemessen wurde. Zusätzlich konnten keine Aussagen zur Kinetik der Sulfurisierung während des Wachstums der  $\text{CuInS}_2$  getroffen werden. Deshalb wurde in dieser Arbeit eigene Untersuchungen zum Wachstum von  $\text{CuInS}_2$  in einem sequentiellen Prozess mittels *in-situ*-Röntgenbeugungsexperimenten durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind im Abschnitt 4.2.4 dargestellt.

### 2.1.3 Phasenumwandlungskinetik

Im vorangegangenen Kapitel wurden die thermodynamischen Randbedingungen für Phasenumwandlungen betrachtet. Voraussetzung für eine solche Betrachtungsweise ist eine ausreichend lange Reaktionszeit, damit sich das System in das thermodynamische Gleichgewicht begeben kann. Bei schnellen Prozessen, wie in der untersuchten Reaktion von Cu-In-Vorlängerschichten in einer schwefelhaltigen Atmosphäre zu  $\text{CuInS}_2$ , können kinetische Limitierungen der Reaktion auftreten. Solche kinetischen Limitierungen sind zum Beispiel räumliche Trennung der reagierenden Substanzen und damit verbunden eine erforderliche Diffusion von Materie, die Bildung metastabiler Zustände oder unterschiedliche Aktivierungsenergien der Reaktionen zu verschiedenen Substanzen.

In diesem Abschnitt soll auf die Kinetik von Phasenumwandlungen näher eingegangen werden. Es werden 2 Modelle vorgestellt, mit denen man die Kinetik von Phasenumwandlungen beschreiben kann. Das erste Modell geht auf Arbeiten von RAO [1] zurück und beschreibt die Kinetik von Phasenumwandlungen bei isothermer Prozessführung. Dieses Modell wird im Abschnitt 2.1.3.1 dargelegt. Das zweite Modell beschreibt die Kinetik von Phasenumwandlungen, bei denen sich die Temperatur kontinuierlich ändert. Es wurde durch die Arbeiten von KISSINGER et al. [101, 102] eingeführt und ist im Abschnitt 2.1.3.2 dargestellt.

#### 2.1.3.1 Kinetik von Phasenumwandlungen bei isothermer Prozessführung

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen handelt sich um heterogene Reak-

tionen. Im Gegensatz zur Homogenkinetik, bei der die Reaktionen nur innerhalb einer Substanz untersucht werden, sind bei der Heterogenkinetik mindestens 2 Substanzen beteiligt. In der Homogenkinetik wird die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich von Diffusions- und Wärmetransportprozessen beeinflusst. Nach HEMMINGER et al. [103] nehmen zahlreiche Größen, wie zum Beispiel ein Temperaturgradient auf der Probe, die Transportprozesse an Stoffen und Wärme, eine inhomogene Probenzusammensetzung, die Kristallinität ( einkristallin oder polykristallin ) der Probe, die Defekte in der Kristallstruktur, die Topographie und die Aktivierung der Probe ( z.B.: Bestrahlung, mechanische Beanspruchung ) Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer heterogenen Reaktion. Durch diese Vielzahl von Einflussgrößen ist eine besondere Sorgfalt bei der Durchführung und Interpretation der Experimente geboten. Um die Kinetik von Reaktionen zu beschreiben, wird die Umsatzvariable  $\alpha$  eingeführt. Sie ist gegeben durch ( 2.17 ):

$$\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \quad ( 2.17 )$$

$\xi$  ist dabei die Reaktionslaufzahl und  $\xi_{\max}$  der maximale Wert der Reaktionslaufzahl. Die Reaktionslaufzahl ist eine Variable, die für Stoffmenge, Masse, Volumen oder Schichtdicke der umzusetzenden Substanz stehen kann. Mit ( 2.17 ) kann  $\alpha$  während der Reaktion nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Das Zeitgesetz für den Umsatz  $\alpha$  wird allgemein durch ( 2.18 ) beschrieben und als Ratengleichung bezeichnet.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad ( 2.18 )$$

$k(T)$  bezeichnet die Reaktionsrate und  $f(\alpha)$  eine Funktion von  $\alpha$ . Die partiell integrierte Form der Ratengleichung ( 2.18 ) ist gegeben durch Gleichung ( 2.19 )

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \tilde{k}(T) \cdot t_R \quad ( 2.19 )$$

$f(\alpha)$  und  $g(\alpha)$  sind Funktionen, die vom Mechanismus der Reaktion abhängen bzw. diesen formal beschreiben und  $t_R$  gibt die Reaktionszeit an. In der Literatur werden eine Vielzahl von Ratengleichungen für verschiedene heterogene Reaktionen aufgeführt. Es wird dabei zur Beschreibung der Reaktionskinetik jeweils nur das Modell des dominierenden Mechanismus benutzt. Eine Zusammenfassung der einzelnen Gleichungen findet man in [103]. Von ŠESTÁK et al. [104] wurde ein allgemein gültiges Zeitgesetz ( 2.20 ), mit dem man den überwiegenden Teil der Mechanismen von heterogenen Reaktionen beschreiben kann, formuliert.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \alpha^m (1-\alpha)^n (-\ln(1-\alpha))^p \quad (2.20)$$

Hierin bezeichnen  $m$ ,  $n$  und  $p$  unabhängige Konstanten, die Rückschlüsse auf den dominierenden Reaktionsmechanismus zulassen. Eine Zuordnung der Größe der Konstanten  $m$ ,  $n$  und  $p$  zu den einzelnen Modellen kann leicht nachvollzogen werden und ist in [105] zusammengefasst. Die Konstante  $n$  steht dabei für die Ordnung der chemischen Reaktion. Für eine eindimensionale Diffusion ergeben sich folgende Funktionen zur Beschreibung der Ratengleichung:

$$f(\alpha) = \alpha^{-1} \quad \text{bzw.} \quad g(\alpha) = \alpha^2. \quad (2.21)$$

Eine tiefere Beschreibung der Reaktionsrate, mit der Diffusion als dem dominierenden Reaktionsmechanismus, erfolgt im Abschnitt 2.1.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate wird für temperaturaktivierte Prozesse mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k(T) = k_{\infty} \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (2.22)$$

Hierin bezeichnet  $k_{\infty}$  den Frequenzfaktor. Er beschreibt formal die Reaktionsrate bei unendlicher Temperatur.  $E_A$  ist die Aktivierungsenergie,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Eine formal ähnliche Gleichung für die Reaktionsrate erhält man nach der Theorie des aktivierten Komplexes. Diese Theorie beschreibt eine Phasenumwandlung durch die Bildung eines Zwischenzustandes, dem sogenannten aktivierten Komplex, in dem sowohl die Ausgangsstoffe als auch die Reaktionsprodukte existieren können. Als Ergebnis dieser Theorie erhält man die Eyring-Gleichung (2.23):

$$k(T) = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta S^*}{k_B}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{k_B T}}, \quad (2.23)$$

wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum darstellt.  $\Delta G^*$  bezeichnet die Gibbs-Aktivierungsenergie,  $\Delta S^*$  die Aktivierungsentropie und  $\Delta H^*$  die Bildungsenthalpie des aktivierten Komplexes. Die Beziehung zwischen Bildungsenthalpie des aktivierten Komplexes und Arrhenius-Aktivierungsenergie in kondensierter Materie ist gegeben durch (2.24).

$$\Delta H^* = E_A - k_b T \quad (2.24)$$

Die Bildungsentropie kann unter Verwendung von (2.23) aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate berechnet werden. Im folgenden Abschnitt wird nun

auf die experimentelle Bestimmung der Aktivierungsenergie einer Reaktion n-ter Ordnung bei einer dynamischen Prozessführung eingegangen.

### 2.1.3.2 Kinetik von Phasenumwandlungen bei dynamischer Prozessführung

Untersucht man Phasenumwandlungen n-ter Ordnung bei nicht isothermer Prozessführung, so kann man nach einem Modell von KISSINGER [101, 102] aus der Heizratenabhängigkeit der Übergangstemperatur auf die Aktivierungsenergie des dominierenden Reaktionsprozesses schließen. Unter einer nicht isothermen bzw. einer dynamischen Prozessführung versteht man eine Prozessführung, bei dem die Temperatur mit der Zeit variiert. Es wird dabei im überwiegenden Teil der berichteten Experimente auf ein lineares Temperaturprofil zurückgegriffen. Das bedeutet, die Heizrate  $\phi$  ist während des Experiments konstant.

$$T = T_0 + \phi \cdot t \quad \text{mit} \quad \phi = \frac{dT}{dt} = \text{konstant} \quad (2.25)$$

Die Ratengleichung für eine Reaktion n-ter Ordnung ist nach ( 2.20 ) und ( 2.22 ) für  $m = 0$  und  $p = 0$  gegeben durch:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot (1-\alpha)^n = k_\infty \cdot (1-\alpha)^n \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B \cdot T}}. \quad (2.26)$$

Durch die Bestimmung des Zeitpunktes der maximalen Reaktionsrate kann die Temperatur  $T_m$ , bei der die Reaktionsrate maximal wird, durch eine Extremalwertbildung von ( 2.26 ) bestimmt werden:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = 0 = \frac{d\alpha}{dt} \left( \frac{E_A}{k_B T_m} \frac{dT}{dt} - k_\infty n \cdot (1-\alpha)_m^{n-1} e^{-\frac{E_A}{k_B T_m}} \right). \quad (2.27)$$

Hierbei wird der lineare Zusammenhang zwischen dem Zeitpunkt der maximalen Reaktionsrate und der Temperatur  $T_m$  gemäß ( 2.25 ) ausgenutzt. Für  $d\alpha/dt > 0$  folgt unter Vernachlässigung kleiner Terme :

$$\frac{d \left( \ln \frac{\phi}{T_m} \right)}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = - \frac{E_A}{k_B} \quad (2.28)$$

Damit ist es möglich, aus der Heizratenabhängigkeit der Temperatur der maximalen Rate auf die Aktivierungsenergie zu schließen.

### 2.2 Diffusionskontrollierte Festkörperreaktionen

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen von Reaktionen, die durch den Materialtransport dominiert werden, beschrieben. Unter Diffusion versteht man die Bewegung von Teilchen oder Energie auf Grund eines Konzentrationsgradienten. Auf die Grundlagen von Diffusionsprozessen wird im Abschnitt 2.2.1 eingegangen. Im Abschnitt 2.2.2 werden die Diffusionsprozesse bei chemischen Reaktionen betrachtet. Unter reaktiver Diffusion versteht man eine chemische Reaktion, deren Reaktionsrate durch die Diffusion der beteiligten Spezies bestimmt wird.

#### 2.2.1 Diffusionsprozesse

Ein System, das sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist zum Beispiel ein solches, bei dem ein Konzentrationsgradient einer Teilchensorte existiert. Dieses System ist bestrebt, das thermodynamische Gleichgewicht durch die Diffusion von Teilchen zu erlangen. Dabei entsteht zum Ausgleich der unterschiedlichen Konzentrationen der Teilchen ein Diffusionsstrom. Die treibende Kraft ist somit eine Entropiezunahme auf Grund der Gleichverteilung der Teilchen.

Der Zusammenhang zwischen Konzentrationsgradient und Diffusionsstrom wird durch das erste Fick'sche Gesetz ( 2.29 ) beschrieben.

$$\vec{j}_D = -D \cdot \nabla c \quad ( 2.29 )$$

In der Gleichung ( 2.29 ) ist  $D$  die Diffusionskonstante,  $\vec{j}_D$  der Diffusionsstrom und  $c$  die Konzentration der diffundierenden Spezies. Die Diffusionskonstante ist bei gleichbleibender Temperatur in erster Näherung konstant. Die Temperaturabhängigkeit soll nun an einem Beispiel erläutert werden.

Die Diffusion von Teilchen ist, wie oben besprochen, mit einem Diffusionsstrom verbunden. Dieser Teilchenstrom kann über verschiedene Mechanismen erfolgen. So kann sich ein Atom über Gitterfehler, wie Leerstellen oder Zwischengitterplätze, bewegen. Dem unkontrollierten Wandern der Atome steht die Enthalpiebarriere auf Grund der Bindung der einzelnen Atome im Kristallgitter entgegen. Um diese Enthalpiebarriere überwinden zu können, muss die Energie des Atoms größer sein als die zum Sprung benötigte Energie. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Energie eines Atoms groß genug ist, um die Barriere zu überwinden, wird durch die Boltzmann-Statistik beschrieben. Damit ergibt sich die Diffusionskonstante für thermisch aktivierte Prozesse in ( 2.29 ) zu:

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (2.30)$$

$D_0$  ist eine materialspezifische Konstante,  $E_A$  ist die Aktivierungsenergie,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Die Materialkonstante  $D_0$  kann man aus ( 2.31 ) berechnen. Sie hängt nur von der Entropie des Sprunges  $S$  und der Anlauffrequenz  $\nu$  ab. Diese Konstante wird deshalb analog zu  $k_\infty$  in ( 2.22 ) Frequenzfaktor genannt.

$$D_0 = \nu \cdot e^{\frac{S}{k}} \quad (2.31)$$

Bei Phasenumwandlungen, die auf Diffusion von Atomen beruhen, ist der Diffusionsstrom von nachrangiger Bedeutung. Der Diffusionsstrom verändert den Konzentrationsgradienten und wirkt über das 1. Fick'sche Gesetz auf sich selbst zurück. Viel mehr von Bedeutung ist die zeitliche Änderung der Konzentration. Das zweite Fick'sche Gesetz ( 2.32 ) beschreibt die Zeitabhängigkeit der Konzentration unter der Annahme, dass keine Teilchen erzeugt oder vernichtet werden.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \Delta c \quad (2.32)$$

Hierin ist  $\Delta$  der Laplace-Operator, der die zweifache räumliche Ableitung symbolisiert. Bei einer linearen örtlichen Änderung der Konzentration folgt überraschend aus Gleichung ( 2.32 ), dass die Konzentration an einem Ort zeitlich konstant bleibt, obwohl nach ( 2.29 ) ein Diffusionsstrom existiert.

### 2.2.2 Reaktive Diffusion

Die Kinetik chemischer Reaktionen, bei denen mindestens ein Reaktionspartner ein Festkörper ist, kann durch das Modell der reaktiven Diffusion beschrieben werden. Im vorherigen Abschnitt wurde die Diffusion allgemeingültig vorgestellt. In diesem Abschnitt wird mit der reaktiven Diffusion ein spezieller Diffusionsprozess betrachtet. Die Betrachtungsweise lehnt sich dabei stark an die Arbeiten von DYBKOV [106, 107, 108] an. Sie ist zulässig für dicke Schichten und hohe Temperaturen, bei denen Grenzflächeneffekte vernachlässigt werden können. Man spricht von einer reaktiven Diffusion, wenn die diffundierende Teilchen chemisch miteinander reagieren können, so dass sich eine Zwischenschicht bildet.

Bringt man 2 Substanzen gemäß Abbildung 2-9 oben in Kontakt, so existiert zum Zeitpunkt  $t = 0$  ein Sprung in der Konzentration der Spezies B, dargestellt in Abbildung 2-9 unten. Die Höhe des Sprunges ist nun von der Löslichkeit der Spezies B in A und der Löslichkeit der Spezies A in B abhängig. Können beide Komponenten

miteinander reagieren, so bildet sich an der Grenzfläche I(0) eine dünne Schicht der Substanz  $A_\mu B_\nu$ . Der Materialumsatz wird zunächst durch die Reaktionsrate  $K_R$  bestimmt.

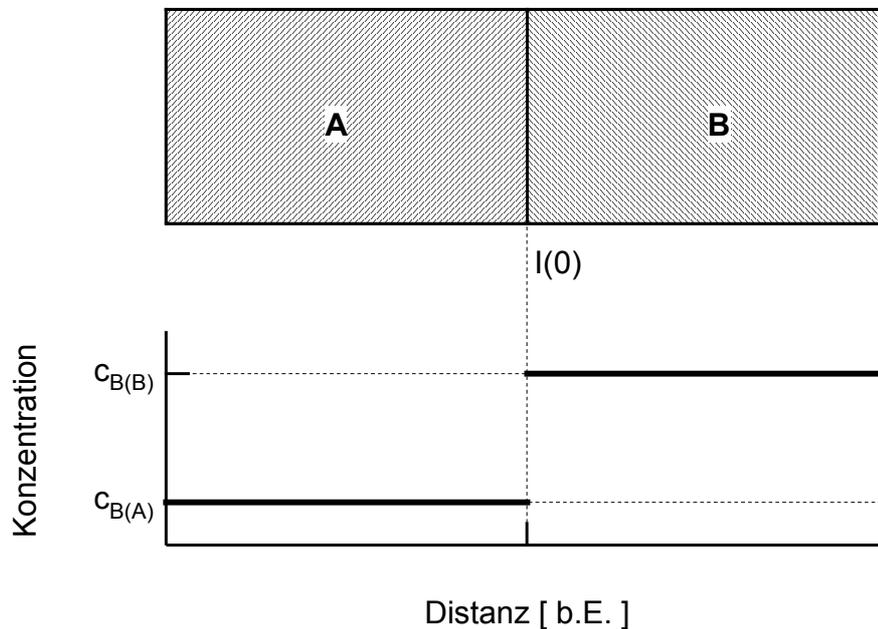


Abbildung 2-9: oben: Schema des Kontaktes zweier Substanzen zur Zeit  $t=0$ , unten Konzentrationsprofil der Spezies B

Besitzt die Substanz  $A_\mu B_\nu$  einen gewissen Existenzbereich, so können die Spezies A und B durch die Schicht  $A_\mu B_\nu$  diffundieren. An den Grenzflächen I und II kann somit die Reaktion zu  $A_\mu B_\nu$  voranschreiten. In Abbildung 2-10a ist der Fortgang der Reaktion zum Zeitpunkt  $t$  gezeigt.  $x$  bezeichnet die Dicke der  $A_\mu B_\nu$ -Schicht zu diesem Zeitpunkt. Es sind die Diffusionskonstanten für die Diffusion von A in  $A_\mu B_\nu$  mit  $D_{A(A_\mu B_\nu)}$  und B in  $A_\mu B_\nu$  mit  $D_{B(A_\mu B_\nu)}$  benannt. Die Konzentration der Spezies B besitzt an den Grenzflächen I und II Unstetigkeiten. An der Grenzfläche I nimmt die Konzentration der Spezies B in der  $A_\mu B_\nu$ -Phase ihren minimalen Wert  $C_{B,I}$  ein, während sie an der Grenzfläche II den maximalen Wert  $C_{B,II}$  annimmt. In der  $A_\mu B_\nu$ -Schicht wird ein linearer Anstieg der Konzentration angenommen.

In Abbildung 2-10b ist die Reaktion zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  dargestellt. Der Konzentrationsgradient hat auf Grund der gewachsenen Schichtdicke der Substanz  $A_\mu B_\nu$  abgenommen. Die Konzentrationen an den Grenzflächen bleiben dabei unverändert.

Ein gespiegeltes Konzentrationsprofil ergibt sich für die Spezies A, wobei die Konzentrationen  $C_{A,I}$ ,  $C_{A,II}$ ,  $C_{B,I}$  und  $C_{B,II}$  in der Regel verschieden voneinander sind. Damit ergeben sich unterschiedliche Diffusionskonstanten für die einzelnen Spezies. Bei den folgenden Betrachtungen soll  $D_{B(A_\mu B_\nu)} \gg D_{A(A_\mu B_\nu)}$  gelten und die Frage nach dem zeitlichen Verlauf der Schichtdicke  $x$  soll erläutert werden.

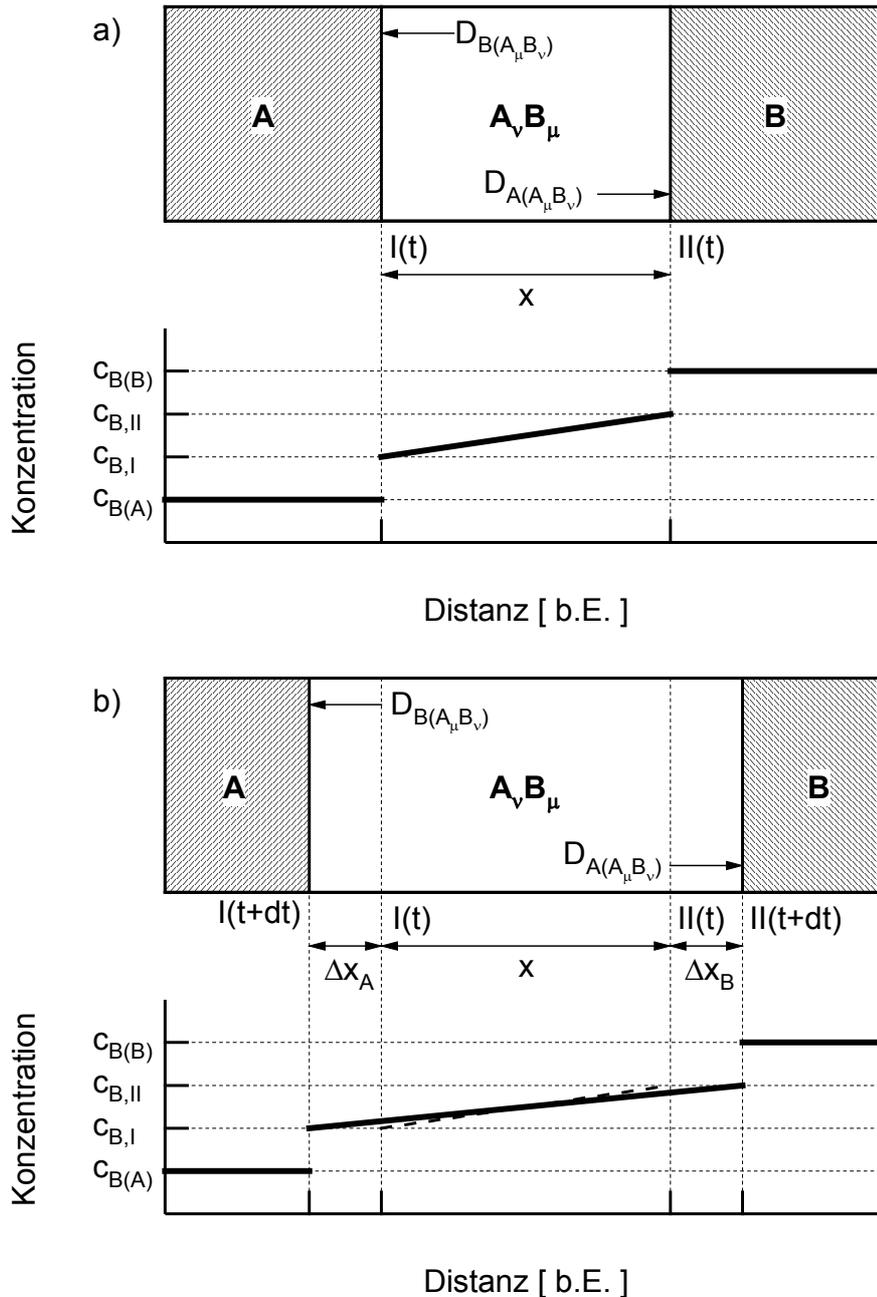


Abbildung 2-10: Schema des Wachstums einer  $A_\mu B_\nu$ -Schicht durch reaktive Diffusion und das Konzentrationsprofil der Spezies B. Die Teilbilder zeigen den Fortgang der Reaktion a) nach  $t$  Sekunden und b) nach  $t + \Delta t$  Sekunden.

Ist die Schichtdicke sehr klein, können alle durch die  $A_\mu B_\nu$ -Schicht gelangten B-Atome an der Grenzfläche I reagieren und die Gesamtreaktionsrate  $K$  wird durch die Reaktionsrate  $K_R$  dominiert. Die Schichtdicke steigt nun linear mit der Zeit an ( 2.33 ), wobei  $K_R$  der Proportionalitätsfaktor ist.

$$x = K_R t \quad ( 2.33 )$$

Ist die Schichtdicke soweit angewachsen, dass nicht mehr genügend B-Atome durch

Diffusion an die Grenzfläche I gelangen, um die Gleichung ( 2.33 ) zu erfüllen, so ist die Gesamtreaktion diffusionslimitiert. Die Schichtdicke wächst im Diffusionslimit gemäss ( 2.34 ) parabolisch an.

$$x = \sqrt{2 \cdot K_D \cdot t} \quad ( 2.34 )$$

$K_D$  bezeichnet hierbei die diffusionslimitierte Reaktionsrate. Sie wird von der Diffusionskonstante der schneller diffundierenden Spezies ( hier: Spezies B ) und dessen Konzentrationsgefälle nach ( 2.35 ) bestimmt.

$$K_{D,B} = \frac{D_B \cdot (c_{B,II} - c_{B,I})}{c_{B,I}} \quad ( 2.35 )$$

Eine gleiche Beziehung ergibt sich für die diffusionslimitierte Rate der Spezies A. Da die Spezies B deutlich schneller in der  $A_\mu B_\nu$ -Schicht diffundiert als die Spezies A, kann man den diffundierenden Anteil der Spezies A vernachlässigen und man erhält ein Anwachsen der  $A_\mu B_\nu$ -Schicht nur an der Grenzfläche I.

Beide oben beschriebenen Teilvorgänge werden in Gleichung ( 2.36 ) zusammengefasst, wobei  $dt$  die Zeitdifferenz ist, die benötigt wird, damit die Dicke der  $A_\mu B_\nu$ -Schicht von  $x$  auf  $x+dx$  anwächst.

$$dt = \left( \frac{x}{K_{D,B}} + \frac{1}{K_R} \right) dx \quad ( 2.36 )$$

Die kritische Schichtdicke  $x_{crit}$ , bei der  $dt_{diff} = dt_{reac}$  gilt, ist dann gleich:

$$x_{crit} = \frac{K_R}{K_{D,B}} \quad ( 2.37 )$$

Bis zur kritischen Schichtdicke wird das Schichtwachstum durch die Rate der chemischen Reaktion und darüber hinaus durch die Diffusion bestimmt. Das bedeutet, dass für ausreichend große Schichtdicken ein parabolisches Wachstum der  $A_\mu B_\nu$ -Schicht erwartet werden kann.

### 2.2.3 Wachstumsraten unter Einfluss elektrischer Felder

Im letzten Abschnitt wurde das Wachstum einer Schicht auf Grund der Diffusion von Teilchen einzelner Spezies betrachtet. Die antreibende Kraft war ein Konzentrationsgefälle einer Spezies in der aufwachsenden Schicht. Die oben gemachten Ausführungen gelten nur für Metalle. Streng genommen diffundieren nicht Atome sondern Ionen und Elektronen. Da bei Metallen genügend frei bewegliche und gleich

verteilte Elektronen durch das Elektronengas vorhanden sind, verhalten sich die Metallionen wie neutrale Teilchen. Elektrische Felder müssen nicht berücksichtigt werden. Bei Materialien, welche ionische Bindungen aufweisen, kann man diese Vereinfachung nicht mehr vornehmen. Bei dünnen Schichten und niedrigen Temperaturen können nun an den Grenzflächen befindliche elektrische Felder die Geschwindigkeit des Schichtwachstums beeinflussen. So können zum Beispiel durch Chemisorption von Schwefelatomen auf einer Chalkogenidoberfläche Ladungen aus den Metallatomen der Sulfidschicht abgezogen werden. Es entsteht ein elektrisches Feld (Raumladung), das Metallionen zur Oberfläche zieht. Dadurch entsteht an der Oberfläche eine Verarmung an Metallionenfehlstellen. Das Konzentrationsgefälle ist also an der Oberfläche des Sulfides gegenüber dem Volumen invertiert. Je nach Dicke der Sulfidschicht wurden verschiedene Wachstumsverhalten gefunden. Eine Zusammenstellung der möglichen Mechanismen von Oxidations- bzw. Sulfurisierungsvorgängen in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Oxids bzw. Sulfids ist in Abbildung 2-11 gegeben.

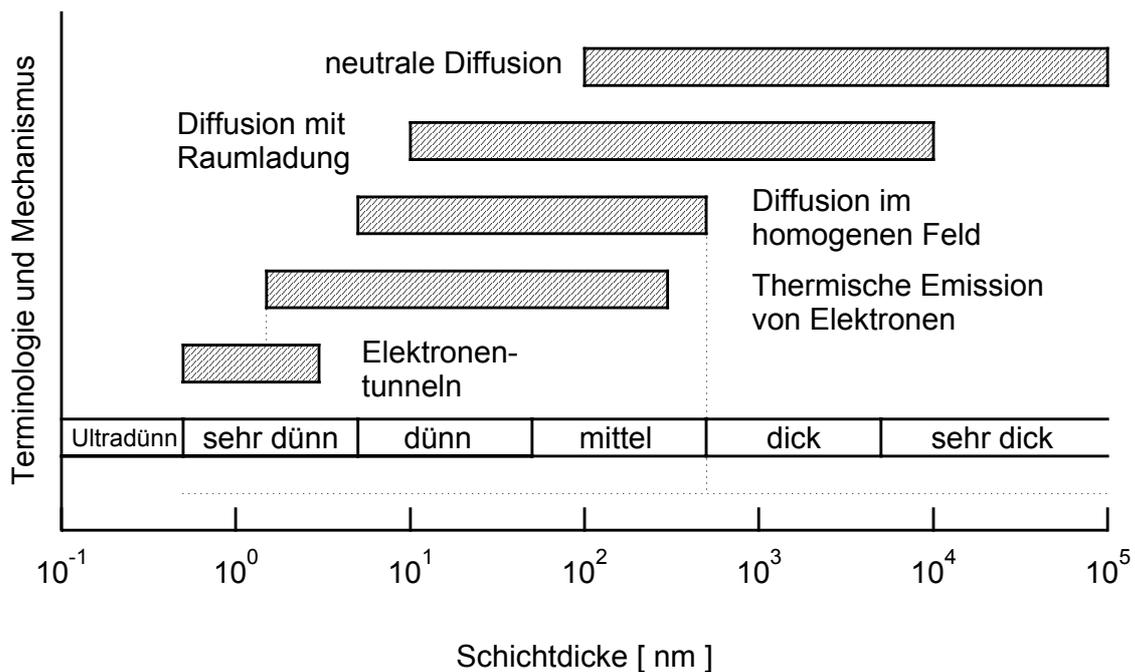


Abbildung 2-11: Abhängigkeit des dominierenden Wachstumsmechanismus bei Oxidationsvorgängen von der Schichtdicke

Für sehr dünne Schichten bilden sich durch Raumladungen an der Oberfläche hohe elektrische Felder mit einer geringen Ausdehnung. Elektronen können diese Felder durch Tunnelprozesse überwinden. Für Schichten, die nur wenige Nanometer dick sind, wurden logarithmische Wachstumsverhalten gemäß ( 2.38 ) gefunden [109].

$$x = K_{\log} \cdot \log(\beta t + 1) \quad ( 2.38 )$$

Hierin ist  $K_{\log}$  die Wachstumsrate und  $\beta$  ein Parameter, der durch entsprechende Mikroprozesse, z.B. ein weiterer Elektronentransfer von einem Kation zum Anion [109], determiniert wird. Ein Wachstum nach einem logarithmischen Wachstumsgesetz führt zum Erliegen des Schichtwachstums nach wenigen Nanometern.

$$x^\gamma = K_{\text{cubic}} \cdot t \quad \text{mit } \gamma = 3 \dots 4 \quad (2.39)$$

Durch thermische Emission von Ladungsträgern kann die Schichtdicke weiter bis 200 nm anwachsen. Bis zu dieser Schichtdicke kann das Wachstum durch die Gleichung ( 2.39 ) beschrieben werden.

In ( 2.39 ) ist  $K_{\text{cubic}}$  die Wachstumsrate und  $\gamma$  eine von der Feldverteilung abhängige Konstante. Mit weiter zunehmender Schichtdicke werden die internen elektrischen Felder geringer, so dass ein Einfluss der elektrischen Felder auf die Kinetik der reaktiven Diffusion während der Oxidations- und Sulfurisierungsvorgänge auf eine maximale Schichtdicke begrenzt ist. Für sehr dicke Schichten ( größer als 5  $\mu\text{m}$  ) ist die neutrale Diffusion der dominierende Transportmechanismus. Das heißt, die Diffusion ist unabhängig von elektrischen Feldern und die diffundierenden Spezies werden als neutrale Teilchen betrachtet.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde nur auf die Diffusion in einem Einkristall eingegangen. In polykristallinen Materialien muss man jedoch unterscheiden zwischen einer Korngrenzendiffusion und einer Volumendiffusion. Eine quantitative Beschreibung der Zunahme der Schichtdicke durch reaktive Diffusion wird im nächsten Abschnitt gegeben.

### 2.2.4 Diffusion in polykristallinen Materialien

Aus dem Abschnitt 2.2.2 ist bekannt, dass das Wachstum der Schichtdicke einer durch reaktive Diffusion entstandenen Zwischenschicht mit einem parabolischen Wachstumsgesetz beschrieben werden kann. Dabei entspricht die Schichtdicke, die sich innerhalb der Zeit  $t$  gebildet hat, für große Reaktionszeiten der Diffusionslänge  $L_D$  der diffundierenden Spezies. Es gilt:

$$L_D \approx x_{\text{diff}} = \sqrt{D \cdot t} \quad (2.40)$$

In ( 2.40 ) bezeichnet  $x_{\text{diff}}$  die Schichtdicke im Diffusionslimit,  $D$  die Diffusionskonstante und  $t$  die Zeit. Für polykristalline Materialien muss man jedoch zwei unterschiedliche Diffusionspfade berücksichtigen. Die Spezies können entlang der Korngrenzen oder innerhalb eines Kristallites diffundieren. Die Diffusion innerhalb eines Kristallites wird im Folgenden mit  $K$  indiziert und die Diffusion entlang der Korngrenzen mit dem Index  $KG$  bezeichnet.

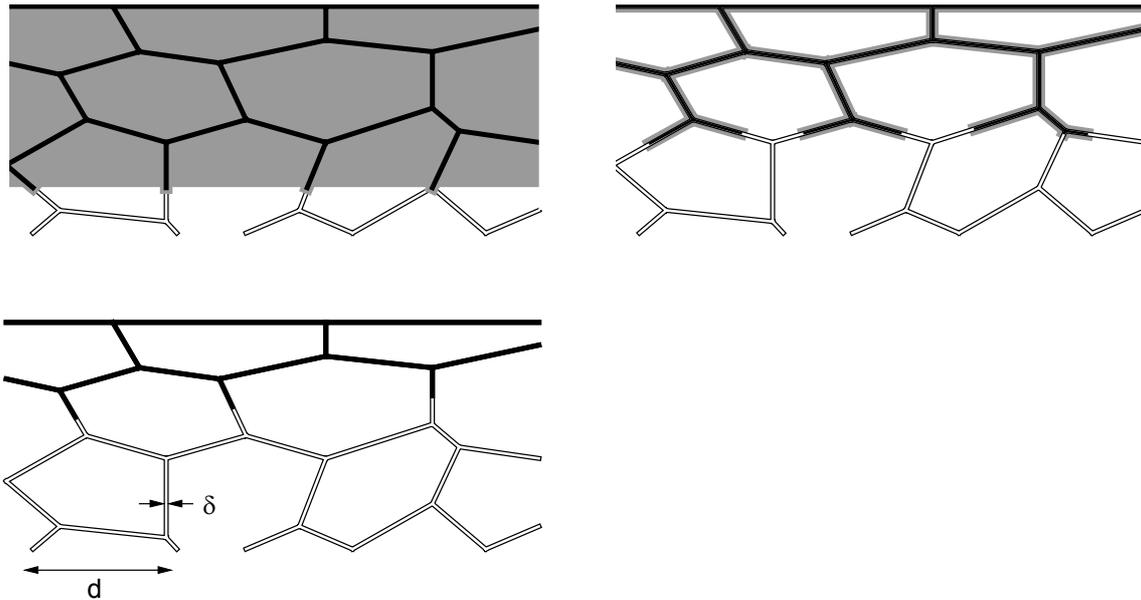


Abbildung 2-12: Diffusion entlang der Korngrenzen in den Regimen A, B und C nach [110]. Die Phaseengrenze  $I(0)$  befindet sich auf der oberen waagerechten Linie. Das Reaktionsprodukt wurde mit Grau im Kristallit und mit Schwarz innerhalb der Korngrenze gezeichnet.

Ein Schema zur Verdeutlichung der Diffusion in polykristallinen Materialien ist in Abbildung 2-12 gegeben. KAUR et al. geben in [110] eine Zusammenfassung der Modelle zur Beschreibung der Korngrenzendiffusion. Man kann verschiedene Regime unterscheiden, bei denen unterschiedliche Verhältnisse zwischen Kristallitgröße  $d$ , Korngrenzenweite  $\delta$ , Korngrenzendiffusionslänge  $L_{KG}$  und Diffusionslänge innerhalb der Kristallite  $L_K$  vorliegen. Im Regime C dominiert die Korngrenzendiffusion ( Abbildung 2-12c ). Die Diffusionslänge innerhalb der Kristallite ist dabei kleiner als die Korngrenzengröße. Das Regime A, in dem die Diffusion innerhalb der Kristallite etwa der Diffusion entlang der Korngrenzen entspricht, ist in Abbildung 2-12a dargestellt und kann durch eine einzige Diffusionskonstante beschrieben werden. Die beiden Regime A und C ergeben ein Zeitgesetz gemäß ( 2.40 ), wobei im Regime C die Korngrenzendiffusionskonstante  $\delta D_{KG}$  noch die Korngrenzenweite  $\delta$  enthält ( 2.41 ).

$$x_{\text{diff,C}} \approx L_C(t) = \sqrt{\delta D_{KG} \cdot t} \quad (2.41)$$

Allgemein ist bei niedrigen Temperaturen die Korngrenzendiffusionskonstante größer als die der Volumendiffusion, wobei die Korngrenzendiffusion eine niedrige thermische Aktivierung besitzt. Deshalb dominiert bei höheren Temperaturen die Volumendiffusion. Ist die Diffusionslänge im Kristallit größer als die Korngrenzenweite aber kleiner als die Kristallitgröße, dann findet ein Wachstum des Reaktionsproduktes von den Korngrenzen ausgehend in die einzelnen Kristallite statt. Dieses Regime wird mit

B bezeichnet und ist in Abbildung 2-12b dargestellt. Das Wachstumsgesetz für das Regime B ist dann nach [110] gegeben durch:

$$x_{\text{diff,B}} \approx L_B(t) \cong \frac{\sqrt{\delta D_{\text{KG}}}}{\sqrt[4]{4 \cdot D_K}} \cdot \sqrt[4]{t} \quad (2.42)$$

Demnach weicht das Wachstumsgesetz in einem Zwischenbereich der Diffusionslänge vom parabolischen Zeitgesetz ab und die Zunahme der Schichtdicke kann mit einem Gesetz proportional zur vierten Wurzel der Zeit beschrieben werden, wobei sowohl Korngrenzendiffusions- als auch Volumendiffusionskonstante als Parameter eingehen. Somit kann man aus der Messung der zeitlichen Veränderung des Schichtdickenzuwachses im Regime B auf die Diffusionskonstanten entlang der Korngrenzen und innerhalb der Kristallite schließen.

## 3 Untersuchungsmethoden

### 3.1 Lichtstreuung

Im folgenden Kapitel soll die Reflexion von Licht an idealisierten Oberflächen von Festkörpern näher betrachtet werden. Es werden Fragen nach den Ursachen und den Einflussgrößen der diffusen Reflexion beantwortet und Einflüsse der elektronischen Struktur des Festkörpers und der Rauigkeit der Oberfläche näher beschrieben. Es wird zunächst der Einfluss der elektronischen Struktur des Festkörpers auf Reflexion, Absorption und Transmission von elektromagnetischer Strahlung vorgestellt. Dabei werden zunächst glatte Oberflächen unter senkrecht einfallendem Licht betrachtet. Es erfolgt dabei eine Unterscheidung in Metalle und Halbleiter bzw. Isolatoren. Auf eine Betrachtung der Wechselwirkung der Atomkerne mit elektromagnetischer Strahlung wurde hier verzichtet, da die Atomkerne eine größere Masse besitzen und dadurch relevante Wechselwirkungen nur im Bereich der Infrarotstrahlung, deren Energie deutlich unterhalb der in dieser Arbeit benutzten Strahlung von 1.95 eV liegt, auftreten.

Betrachtet man die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit dem Elektronensystem eines Festkörpers, so müssen 3 fundamentale Mechanismen unterschieden werden. Der erste ist die Reflexion an freien Ladungsträgern. Dieser Mechanismus wird am Beispiel der Metalle erläutert. Metalle besitzen auf Grund der Bandstruktur eine hohe Konzentration an freien Ladungsträgern und keine Bandlücke. Die Beschreibung der optoelektronischen Eigenschaften von Metallen folgt dem Modell von Drude. Demnach ergibt sich ein hoher Reflexionskoeffizient für Frequenzen bis zur Plasmafrequenz  $\omega_p$ . Eine genauere Beschreibung des Reflexionsverhalten von Metallen wird im Abschnitt 3.1.3 gegeben. Der zweite fundamentale Mechanismus der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit dem Elektronensystem eines Festkörpers ist die Anregung von Valenzelektronen über eine Bandlücke. Dieser Vorgang ist Grundlage der Lichtabsorption in Halbleitern und Isolatoren. Im Abschnitt 3.1.1 wird deshalb das optische Verhalten von Halbleitern und Isolatoren durch das Modell eines Lorentzoszillators beschrieben. Die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von der Temperatur wird im Abschnitt 3.1.4 diskutiert.

Die dritte fundamentale Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit dem Elektronensystem eines Festkörpers ist Anregung von tief gebundenen Elektronen. Diese Wechselwirkung zeigt sich im Röntgenabsorptions- bzw. Röntgenfluoreszenzverhalten von Festkörpern und wird im Abschnitt 3.2 besprochen.

Die winkelabhängige Reflexion an rauen Oberflächen wird im Abschnitt 3.1.5 beschrieben. Es wird der Einfluss der Größen Rauigkeit  $\sigma_R$  und Korrelationslänge  $T$

dargelegt. Im Abschnitt 3.1.6 wird dann unter Berücksichtigung der vorher vorgestellten Modelle ein qualitatives Modell zur Beschreibung der diffusen Reflexion erarbeitet.

#### 3.1.1 Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit einem Festkörper

Licht wird als ebene elektromagnetische Welle aufgefasst. Als Ausgangspunkt der Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit Materie dienen die Maxwell-Gleichungen. Aus ihnen folgt nach kurzer Rechnung die Wellengleichung für das elektrische Feld:

$$\Delta \vec{E} = - \left( \mu \mu_0 \left( \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{\partial \sigma \vec{E}}{\partial t} \right) \right) \quad (3.1)$$

Wobei  $\vec{E}$  die elektrische Feldstärke,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $\mu_0$  die Permeabilitätskonstante sowie  $\epsilon$ ,  $\mu$  und  $\sigma$  materialabhängige Konstanten sind, die den Materialgleichungen (3.2) - (3.4) für nicht zu große Feldstärken genügen.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + N \alpha_P \vec{E} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \Rightarrow \epsilon = 1 + \frac{N \alpha_P}{\epsilon_0} \quad (3.2)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (\vec{H} + \chi \vec{H}) = \mu \mu_0 \vec{H} \Rightarrow \mu = 1 + \chi \quad (3.3)$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (3.4)$$

In Gleichung (3.2) bezeichnet  $\vec{D}$  die elektrische Flussdichte,  $\vec{P}$  die Polarisation,  $\alpha_P$  die Polarisierbarkeit und  $N$  die Atomdichte des Mediums. Analog sind in (3.3) die magnetische Flussdichte mit  $\vec{B}$ , die Magnetisierung mit  $\vec{M}$  und die magnetische Suszeptibilität mit  $\chi$  bezeichnet. Für leitende Medien wird im allgemeinen die komplexe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  gemäß (3.5) eingeführt. Sie folgt unmittelbar aus (3.1) unter Verwendung der homogenen Lösung der Maxwell-Gleichungen.

$$\epsilon = \epsilon' - i \cdot \epsilon'' = \epsilon' - i \cdot \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (3.5)$$

Trifft eine Lichtwelle auf die Oberfläche eines Festkörpers, so wird sie teilweise am freien Elektronengas des Festkörpers reflektiert. Der Reflexionskoeffizient  $R$  ist definiert als der Quotient aus den Intensitäten des reflektierten und des einfallenden Lichtes. Er kann durch den komplexen Brechungsindex

$$n = n' - i \cdot n'' = \sqrt{\mu \cdot \varepsilon} \quad (3.6)$$

für nicht magnetische Festkörper ausgedrückt werden [111].

$$R = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2 = \frac{(n'-1)^2 + n''^2}{(n'+1)^2 + n''^2} \quad (3.7)$$

Diese Beziehung kann aus den Maxwell-Gleichungen hergeleitet werden. Sie hat somit Allgemeingültigkeit, gibt aber noch keine Aussagen über die Materialeigenschaften. Diese Materialeigenschaften werden durch die Dielektrizitätskonstante beschrieben, die über ( 3.6 ) mit dem Brechungsindex verknüpft ist. Wie der Brechungsindex mit der Leitfähigkeit eines Festkörpers zusammenhängt, wird im Abschnitt 3.1.3 beschrieben.

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit den Elektronen eines Festkörpers wird durch das Modell des gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben. Zunächst werden nur die gebunden Elektronen betrachtet. Sie werden durch ein äußeres elektrisches Feld zu gedämpften Schwingungen angeregt. Die Bewegungsgleichung für ein Elektron lautet dabei:

$$m^* \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + m^* \gamma \frac{d\vec{r}}{dt} + m^* \omega_0^2 \vec{r} = -e \vec{E}_{\text{loc}} \quad (3.8)$$

Mit  $m^*$  wird die effektive Masse des Elektrons, mit  $\gamma$  die Dämpfung der elektromagnetischen Strahlung in einem Medium und mit  $\omega_0$  eine Eigenfrequenz des harmonischen Oszillators bezeichnet. Die Lösung dieser Gleichung kann man unter der Bedingung, dass das lokale elektrische Feld nur in z-Richtung moduliert wird,

$$\vec{E}_{\text{loc}} = E(z) = E_0 \cdot e^{i(\omega t - k \cdot z)} \quad (3.9)$$

schreiben als:

$$z(t) = - \frac{eE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + \gamma^2 \omega^2)} e^{i(\omega t + \varphi)} = z_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi)}. \quad (3.10)$$

Hierbei ist  $\varphi$  die Phasendifferenz zwischen Anregungswelle und Schwingungsamplitude der Elektronen. Sie hängt von der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Dämpfungskonstanten  $\gamma$  ab. Durch diese Bewegung der Elektronen gegenüber den positiv geladenen Atomrümpfen werden Dipole erzeugt. Die induzierte Polarisation jedes Atoms ist dann gegeben durch:

$$p_z = -ez = \frac{e^2 E(z)}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (3.11)$$

Durch einen Vergleich mit ( 3.2 ) ergibt sich für die Polarisierbarkeit:

$$\alpha_P = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (3.12)$$

und

$$\varepsilon = n^2 = 1 + \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (3.13)$$

Bei der vorhergehenden Betrachtung wurde das Atom als ein harmonischer Oszillator mit nur einer Eigenschwingung betrachtet. Tatsächlich besitzen Atome eine Vielzahl von Eigenfrequenzen, so dass man formal den Ausdruck ( 3.14 ) erhält.

$$\varepsilon = n^2 = 1 + \sum_k \frac{e^2 N_k f_k}{\varepsilon_0 m(\omega_{0k}^2 - \omega^2 + i\gamma_k \omega)} \quad (3.14)$$

Der Brechungsindex ist jedoch nur in der Nähe einer Eigenschwingung verschieden von 1, deshalb kann man in der Nähe einer Eigenschwingung die Gleichung ( 3.13 ) benutzen, um die optischen Eigenschaften zu beschreiben. Diese Gleichung kann explizit nicht nach dem Real- und Imaginärteil aufgelöst werden. Für den Fall von dünnen Medien ( ( n-1 ) « 1 ) kann man ( 3.13 ) wegen ( n<sup>2</sup>-1 ) ≈ 2·( n-1 ) durch:

$$n = 1 + \frac{e^2 N}{2\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (3.15)$$

nähern. Erweitert man den Bruch auf der rechten Seite mit ( ω<sub>0</sub><sup>2</sup> - ω<sup>2</sup> - iγω ), so erhält man den Real- und den Imaginärteil des Brechungsindexes:

$$n' = 1 + \frac{Ne^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{2\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (3.16)$$

$$n'' = \frac{Ne^2 \gamma \omega}{2\varepsilon_0 m(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (3.17)$$

Hieraus ist noch einmal zu erkennen, dass der Brechungsindex nur an Stellen in der Nähe von ω<sub>0</sub> verschieden von 1 ist, wobei der Imaginärteil bei ω<sub>0</sub> ein Maximum be-

sitzt. Auf die Lage der Eigenfrequenzen verschiedener Elemente und das Absorptionsverhalten wird in Kapitel 3.2 näher eingegangen.

Zusätzlich werden auch ungebundene Elektronen ( Leitungselektronen ) zu Schwingungen angeregt. Das optische Verhalten von leitenden Medien wird im Abschnitt 3.1.3 beschrieben. Doch zunächst soll der Zusammenhang zwischen dem Absorptionsvermögen eines Festkörpers und dem Brechungsindex im folgenden Abschnitt hergeleitet werden.

### 3.1.2 Eindringtiefe von Licht in Festkörper

Beim Durchgang von Licht durch ein Medium mit dem komplexen Brechungsindex  $n$  wird die Strecke  $\Delta z$  in der Zeit  $t$  zurückgelegt.

$$t = \frac{\Delta z}{c'} = \frac{\Delta z}{c_0} + (n-1) \cdot \frac{\Delta z}{c_0} \quad (3.18)$$

Somit ergibt sich das elektrische Feld am Punkt  $P(z)$  zu

$$\vec{E}(z) = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega \left[ t - (n-1) \frac{\Delta z}{c_0} - \frac{z}{c_0} \right]} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega \left( t - \frac{z}{c_0} \right)} \cdot e^{-i\omega(n-1) \frac{\Delta z}{c_0}} \quad (3.19)$$

Mit ( 3.6 ) erhält man

$$\vec{E}(z) = \vec{E}_0 \cdot e^{-\omega n'' \frac{\Delta z}{c_0}} \cdot e^{-i\omega(n'-1) \frac{\Delta z}{c_0}} \cdot e^{i\omega \left( t - \frac{z}{c_0} \right)} \quad (3.20)$$

Der erste exponentielle Term in ( 3.20 ) beschreibt das Absorptionsverhalten des Mediums, der zweite gibt die Phasenverzögerung beim Durchgang durch ein Medium und der dritte Term das Fortschreiten der Welle im Vakuum an. Vergleicht man nun ( 3.20 ) mit dem Beer'schen Absorptionsgesetz ( 3.21 ),

$$I = c_0 \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}^2 = I_0 \cdot e^{-\alpha \Delta z} \quad (3.21)$$

so ist der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  gegeben durch:

$$\alpha = 2 \frac{\omega}{c_0} n'' = 2k_0 n'' \quad (3.22)$$

Das bedeutet, die Absorption eines Festkörpers wird durch den Imaginärteil des Brechungsindex beschrieben. Die Eindringtiefe  $\delta$  von Licht in ein Medium ist die Weglänge  $\Delta z$ , bei der die Intensität der eingedrungenen elektromagnetischen Welle auf den  $1/e$  Teil ihrer Anfangsintensität abgefallen ist. Durch einen Vergleich mit ( 3.21 ) ergibt sie sich zu:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (3.23)$$

Die Eindringtiefen in die benutzten Materialien werden in den Kapiteln 3.1.3 und 3.2.4 besprochen.

### 3.1.3 Streuung und Absorption in leitenden Medien

In diesem Abschnitt soll die Reflexion von Licht an einer Oberfläche eines leitenden Mediums beschrieben werden. Das optische Verhalten von leitenden Medien ist durch die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit dem freien Elektronengas charakterisiert. Die Theorie des freien Elektronengases geht auf ein von DRUDE entwickeltes Modell zurück [112]. Metalle besitzen keine Bandlücke zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen, sondern auf Grund der Metallbindung der einzelnen Atome ist das energetische höchstgelegene Band nur teilweise mit nicht lokalisierten Elektronen besetzt. Diese werden freies Elektronengas genannt, da sich die Leitungselektronen im Metallgitter quasi-frei bewegen können. Das freie Elektronengas wird durch die Plasmafrequenz  $\omega_p$ , die sich aus ( 3.24 ) berechnen lässt, charakterisiert.

$$\omega_p^2 = \frac{4 \pi N e^2}{m^*} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \tau} \quad (3.24)$$

Hierin sind  $e$  die Elementarladung,  $N$  die Anzahl der freien Ladungsträger,  $m^*$  ihre effektive Masse,  $\sigma$  die Leitfähigkeit und  $\tau$  die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen der Elektronen. In einem Festkörper kann die Elektronendispersion in der Nähe des Ursprungs parabolisch genähert werden, wobei die freie Elektronenmasse durch die effektive Masse ersetzt werden muss. Für Kupfer ergibt sich bei einer Leitfähigkeit von  $\sigma \approx 6 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  und einer mittleren stoßfreien Zeit von  $\tau \approx 2.7 \cdot 10^{-14} \text{ s}$  eine Plasmafrequenz  $\omega_p = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ .

Da im Modell des freien Elektronengases die Leitungselektronen ungebunden sind, entfällt der Dämpfungsterm in ( 3.8 ) und ( 3.13 ) vereinfacht sich unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit zu:

$$n^2 = 1 - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^* (\omega^2 - i\gamma\omega)} = 1 + \frac{\sigma}{\epsilon_0 i\omega(1+i\omega\tau)}. \quad (3.25)$$

Die in dieser Arbeit benutzte Wellenlänge von 635 nm hat eine Kreisfrequenz von  $\omega = 3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  und es gilt  $\omega \cdot \tau \gg 1$  ( für Kupfer ). Mit dieser Näherung und unter Benutzung der Plasmafrequenz ergibt sich der Brechungsindex zu

$$n^2 \approx 1 - \frac{\sigma}{\epsilon_0 \tau \omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (3.26)$$

Für Frequenzen unterhalb der Plasmafrequenz wird  $n$  rein imaginär. Eine eindringende elektromagnetische Welle wird absorbiert und gemäß ( 3.7 ) fast vollständig reflektiert. Der Reflexionskoeffizient für leitende Medien kann unter der Bedingung  $\omega \cdot \tau \gg 1$  durch die Hagen-Rubens'sche Näherung ( 3.27 ) beschrieben werden:

$$R \approx 1 - \frac{2}{n'} \approx 1 - 2 \sqrt{\frac{2 \epsilon_0 \omega}{\sigma}} \quad (3.27)$$

Je höher die Ladungsträgerkonzentration und damit je höher die Leitfähigkeit desto höher ist der Reflexionskoeffizient.

Der Absorptionskoeffizient für Kupfer bei 635 nm ergibt sich dann aus dem Brechungsindex  $n = 5.3 \cdot i$  nach ( 3.26 ) gemäß ( 3.22 ) zu  $\alpha = 1 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ . Das führt zu einer Eindringtiefe von 10 nm. Die Informationstiefe, die man aus Reflexionsmessungen erhalten kann, ist gleich der Eindringtiefe. Damit kann man mit Reflexionsmessungen an Metallen nur Veränderungen der Oberflächenschicht beobachten. Für Frequenzen über der Plasmafrequenz wird  $n$  reell und somit ein Metall durchsichtig. Bei den oben gemachten Betrachtungen wurden Absorptionseffekte auf Grund von Interbandabsorption vernachlässigt. Bei Edelmetallen fällt die Reflexion aber bereits bei Frequenzen unterhalb der Plasmafrequenz auf niedrige Werte auf Grund der Interbandabsorption ab. So befindet sich beim Kupfer der Abfall bereits bei 2 eV. Hierbei werden Elektronen aus den d-Bändern in freie Zustände des Leitungsbandes unter Absorption von Photonen angeregt. Die Oberkante des d-Bandes von Kupfer liegt ungefähr 2.1 eV von der Fermienergie entfernt. Das entspricht in etwa der Energie, bei der die Absorption stark zunimmt und damit der Reflexionskoeffizient sinkt. Eine Energie von 2.1 eV besitzen Photonen im roten Spektralbereich, wodurch die rote Farbe des Kupfers erklärt werden kann. Die Lage derartiger Absorptionskanten ist auch für die charakteristische Farbe anderer Edelmetalle, wie zum Beispiel Gold, verantwortlich. Die in der Arbeit benutzte Wellenlänge von 635 nm entspricht einer Energie von 1.95 eV. Diese liegt noch im Bereich hoher metallischer Reflexion. Dadurch sind die Voraussetzungen für die oben gemachten Betrachtungen erfüllt und man kann davon ausgehen, dass die metallischen Cu-In-Phasen einen hohen Reflexionskoeffizienten besitzen.

### 3.1.4 Ladungsträgerkonzentration in Metallen und Halbleitern

Die Konzentration an freien Ladungsträgern hängt von der Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände einer gegebenen Zustandsdichte ab. Im Festkörper ist die An-

zahl der Elektronen gegeben durch:

$$N = \int_0^{E_F} D(E) \cdot f(E, T) \cdot dE. \quad (3.28)$$

Dabei ist  $D(E)$  die Zustandsdichte und  $f(E, T)$  die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion. Die Zustandsdichte eines Festkörpers in der Näherung für quasi-freie Elektronen ist gegeben durch ( 3.29 )

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (3.29)$$

Die Fermienergie ergibt sich aus der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion zu:

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}. \quad (3.30)$$

Sie ist definiert als die Energie, bei der die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion den Wert 0.5 hat. Beim absoluten Nullpunkt gibt sie an, bis zu welcher Energie Zustände besetzt sind. Bei Metallen liegt die Fermienergie im Leitungsband. So besitzt zum Beispiel Kupfer eine Fermienergie von 7 eV. Es liegen im Kupfer bei Raumtemperatur  $8.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  freie Ladungsträger vor.

Metalle besitzen auf Grund der hohen Ladungsträgerkonzentration und damit der hohen Leitfähigkeit einen hohen Reflexionskoeffizienten. Die Ladungsträgerkonzentration ändert sich bei nicht zu hohen Temperaturen nicht. Nur die Energieverteilung ändert sich gemäss der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion. Auf Grund der Änderung der Beweglichkeit der Ladungsträger wurde empirisch eine lineare Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur gefunden.

$$\sigma(T) = \rho(T)^{-1} = (\rho_0 (1 - aT))^{-1} \quad (3.31)$$

In ( 3.31 ) bezeichnet  $\rho$  den spezifischen Widerstand und  $\rho_0$  den spezifischen Widerstand bei  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ . Für Kupfer und andere reine Metalle ist der Temperaturkoeffizient  $a \approx 0,004 \text{ K}^{-1} \approx T_0^{-1}$  ( für Kupfer ). Damit kann man ( 3.31 ) vereinfachen und man erhält eine reziproke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left( 1 + \frac{T_0}{T} \right) \quad (3.32)$$

Setzt man für Kupfer die entsprechenden Werte für die Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur und bei  $500^\circ\text{C}$  in ( 3.27 ) ein, so erhält man die Reflexionskoeffizienten

$R(RT) = 0.94$  und  $R(500\text{ °C}) = 0.90$ . Das ist in guter Übereinstimmung mit Referenz [113]. Es ist daher für Metalle eine geringe Abnahme der Intensität der Reflexion mit der Temperatur zu erwarten.

Halbleiter und Isolatoren dagegen besitzen eine Bandlücke zwischen den besetzten Zuständen des Valenzbandes und unbesetzten Zuständen des Leitungsbandes. Die Fermienergie von Halbleitern und Isolatoren liegt innerhalb der Bandlücke des Festkörpers und die Konzentration an freien Ladungsträgern ist von der Temperatur abhängig. Bei 0 K besitzen Bandlücken-behaftete Festkörper keine freien Ladungsträger. Ein Unterschied tritt erst bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt auf. Bei Temperaturen  $T > 0\text{ K}$  können Elektronen des Valenzbandes ins Leitungsband thermisch angeregt werden, wobei bei Isolatoren auf Grund der höheren Bandlücke weniger Elektronen bei der gleichen Temperatur angeregt werden als bei Halbleitern. Im Folgenden soll die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration für Halbleiter beschrieben werden. Bei geringen Ladungsträgerkonzentrationen und bei hohen Temperaturen ist es möglich, den hochenergetischen Teil der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion ( 3.30 ) durch die Boltzmann-Verteilungsfunktion ( 3.33 ) anzunähern.

$$f_B(E, T) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \quad (3.33)$$

Elektronen, deren Energie durch thermische Aktivierung ausreicht, können die Bandlücke überwinden und tragen dadurch zur Ladungsträgerkonzentration und zur Leitfähigkeit bei. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Halbleitern im Bereich der Eigenleitung ist nach [114] gegeben durch ( 3.34 ):

$$\sigma(T) = e \cdot 2h^{-3} (2\pi k_B)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_p^*)^{\frac{3}{4}} (\mu_e + \mu_p) T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} \quad (3.34)$$

Hierin sind  $e$  die Elementarladung,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $m_e^*$  bzw.  $m_p^*$  sowie  $\mu_e$  bzw.  $\mu_p$  die effektiven Massen sowie die Beweglichkeiten der Elektronen bzw. der Löcher und  $E_G$  die Bandlücke des Halbleiters. Je höher die Temperatur, desto mehr Ladungsträger befinden sich im Leitungsband und können zur Reflexion von Lichtwellen beitragen. Die Ladungsträgerkonzentration ist bei Halbleitern auf Grund der thermischen Aktivierung geringer als bei Metallen. Daher ist ein Abfall in der Intensität der Reflexion beim Übergang vom Metall zum Halbleiter zu erwarten.

Die Anzahl der Ladungsträger im Leitungsband kann durch optische Anregung erhöht werden. Dabei muss die Energie der einfallenden Photonen größer als die Bandlücke des Halbleiters sein. Diese optisch angeregten Ladungsträger werden wie im Metall durch das elektromagnetische Feld einfallender Strahlung zu Schwingung-

en angeregt werden, so dass das Reflexionsvermögen steigt. Daraus ergibt sich für kleine Frequenzen eine geringe Absorption, da die Energie der Photonen nicht ausreicht, um die Bandlücke zu überwinden, und eine geringe Reflexion, da sich bei geringen Temperaturen nur wenige freie Ladungsträger im Leitungsband befinden. Halbleiter und Isolatoren sind demnach für kleine Frequenzen durchsichtig. Der Brechungsindex ist 1. Für Frequenzen, deren Energie ausreicht die Bandlücke zu überwinden, steigt der Brechungsindex schnell an und Absorption und damit die Reflexion nimmt zu. Hierbei hängt der Reflexionskoeffizient von der Differenz der Energie des eingestrahltten Lichtes und der Bandlücke ab. Bei einem Halbleiter mit einer kleineren Bandlücke können mehr Elektronen über Interbandabsorption angeregt werden, da mehr Zustände bis zur Energie der eingestrahltten Photonen vorhanden sind ( wenn man von ungefähr gleichen effektiven Massen ausgeht ). Sind mehr Ladungsträger vorhanden, so ist die Leitfähigkeit und die Reflexion erhöht. Halbleiter mit unterschiedlicher Bandlücke können somit anhand ihres Reflexionsvermögens unterschieden werden.

#### 3.1.5 Reflexion an rauen Oberflächen

In den vorhergehenden Abschnitten wurde die Reflexion an einer idealen ebenen Oberfläche besprochen. Reale Oberflächen besitzen allerdings eine Rauigkeit. Die Rauigkeit beeinflusst das Reflexionsverhalten einer Oberfläche auf vielfältige Weise, deshalb wird zunächst auf den Begriff Rauigkeit näher eingegangen. Im Anschluss werden dann Zusammenhänge zwischen Oberflächenbeschaffenheit und diffuser Reflexion betrachtet.

Die Topographie der Oberfläche wird durch die Funktion  $z(x)$  beschrieben. Ist die Oberfläche rau, so gilt  $z(x) \neq \text{konstant}$  und es treten neben der spekularen Reflexion auch diffuse Anteile auf. Die diffuse Reflexion ist Voraussetzung für die Möglichkeit der Beobachtung eines Gegenstands aus verschiedenen Richtungen. Eine Möglichkeit der Beschreibung einer Oberfläche erfolgt durch eine statistische Betrachtung ihrer Topographie. In Abbildung 3-1 sind die im Folgenden benutzten Symbole verdeutlicht. Für eine nicht periodische Oberfläche kann man die Abweichung der Oberfläche  $w(z)$  vom Mittelwert  $\xi = 0$  durch eine statistische Verteilung beschreiben.

$$w(z) = \frac{1}{\sigma_R \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_R^2}} \quad ( 3.35 )$$

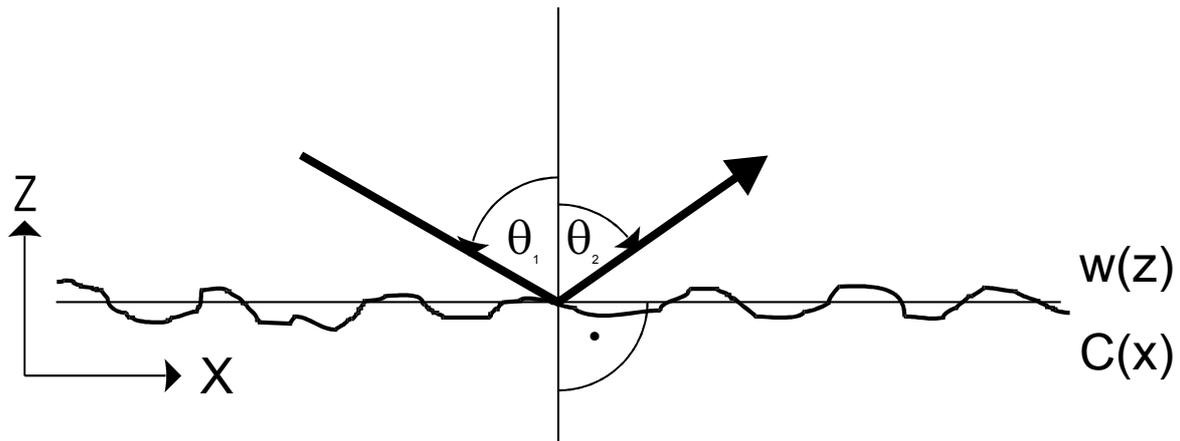


Abbildung 3-1: Schema der Streuung von Licht an einer rauen Oberfläche

Dabei ist  $\sigma_R$  die Standardabweichung. Sie wird auch als Rauigkeit bezeichnet und kann mit der Höhe  $h$  aus dem Rayleigh-Kriterium ( 3.37 ) identifiziert werden. Für eine korrekte Beschreibung der Oberfläche genügt eine statistische  $z$ -Koordinate nicht. Durch die Korrelationsfunktion  $C(x)$  wird die Variation der Abstände zwischen Erhöhungen und Vertiefungen der Oberfläche berücksichtigt. Sie ist gegeben durch ( 3.36 ), wobei  $T$  der Korrelationsabstand ist, bei dem  $C(x)$  auf den Wert  $e^{-1}$  zurückgegangen ist.

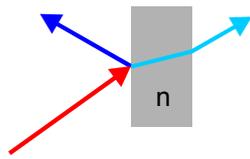
$$C(x) = e^{-\frac{x^2}{T^2}} \quad ( 3.36 )$$

Ein qualitatives Kriterium ( 3.37 ), ob eine Oberfläche als rau bezeichnet wird, wurde schon 19. Jahrhundert von RAYLEIGH formuliert. Dabei ist  $h$  die Oberflächenrauigkeit,  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes und  $\theta$  der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Einfallrichtung des Lichtes.

$$h > \frac{\lambda}{8 \sin \theta} \quad ( 3.37 )$$

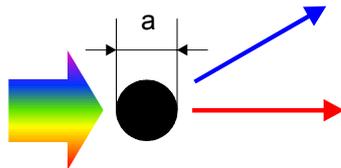
Ist ( 3.37 ) erfüllt, so treten diffuse Anteile bei der Reflexion auf. Die Intensität der diffusen Reflexion hängt neben den optoelektronischen Eigenschaften der Oberfläche, beschrieben durch den Brechungsindex, noch von der Streuung an kleinen Partikeln, von der beugenden Streuung an geordneten Strukturen, von geometrischen Reflexionen und von Mehrfachreflexionen ab. Die Wechselwirkungsmechanismen von elektromagnetischer Strahlung mit rauen Oberflächen sind in Abbildung 3-2 graphisch illustriert.

a)



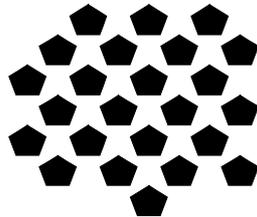
Materialeigenschaften  
⇒  
Reflexion, Transmission, Absorption

b)



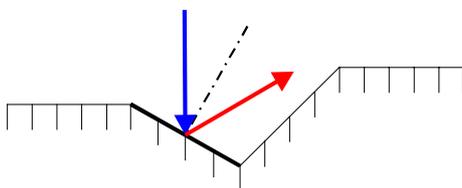
Rayleigh-Streuung  
an kleinen Partikeln

c)



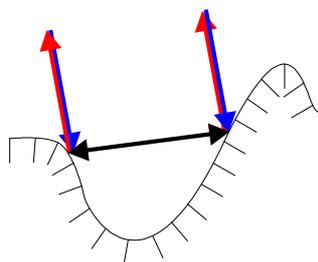
Streuung  
an  
geordneten Strukturen

d)



geometrische Streuung

e)



mehrfach Streuungen  
und Abschattungen

*Abbildung 3-2: Streumechanismen an rauen Oberflächen*

Die Abhängigkeit der Reflexion an einer Oberfläche vom Brechungsindex des untersuchten Materials ist in Abbildung 3-2a verdeutlicht und wurde bereits in den Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.3 diskutiert. Dabei wurde gezeigt, dass der Reflexionskoeffizient durch Gleichung ( 3.7 ) gegeben ist, wobei der Brechungsindex von Materialeigenschaften wie Leitfähigkeit und Ladungsträgerkonzentration abhängt.

Abbildung 3-2b verdeutlicht den Beitrag an der Streuintensität, der durch Streuung an kleinen Partikeln verursacht wird. Für Wellenlängen, die kleiner als die Abmessung ( Durchmesser )  $a$  der Partikel sind, gilt dann:

$$\frac{I_{DR}(\theta)}{I_0} \propto \frac{a^6}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta). \quad (3.40)$$

In ( 3.40 ) bezeichnet  $I_0$  bzw.  $I_{DR}$  die Intensitäten des eingestrahnten Lichtes bzw. des unter dem Winkel  $\theta$  gestreuten Lichtes der Wellenlänge  $\lambda$ . Photonen mit kleinen Wellenlängen, also hohe Energien, werden demnach stärker diffus gestreut als Photonen mit großen Wellenlängen.

Besitzt die Oberfläche geordnete Strukturen ( Abbildung 3-2c ), so treten unter bestimmten Winkeln Interferenzen auf. Im Abschnitt 3.2.1 wird dieser Effekt an Hand des Atomgitters und der Röntgenstrahlung näher erläutert. Dabei treten unter durch die Bragg-Bedingung ( 3.48 ) eindeutig festgelegten Winkeln Intensitätsmaxima auf. Aber auch für die hier benutzte Wellenlänge von 635 nm können solche Interferenzeffekte an geordneten Strukturen auftreten. Nur dann sind die Abstände der Streuzentren auf Grund der größeren Wellenlänge des Lichtes ebenfalls größer.

In Abbildung 3-3 ist das Ergebnis einer winkelabhängigen Reflexionsmessung an einer Cu-In-Vorläuferschicht ( Präparation siehe Abschnitt 4.1.1 ) für die Wellenlängen 523 nm, 633 nm, 785 nm und 1310 nm dargestellt. Das einfallende Licht traf dabei senkrecht auf die Oberfläche. Deutlich ist die spekulare Reflexion bei einem Winkel von  $0^\circ$  zwischen einfallendem und reflektierten Licht zu erkennen. Dabei wurde zur Vermeidung einer Überbelichtung der Photodiode die Detektorebene um ca.  $1^\circ$  aus der Ebene zwischen Einfallsstrahl und spekularer Reflexion verkippt, so dass nur ein Teil der spekularen Intensität detektiert wurde. Außerdem sind Maxima in der diffusen Reflexion beobachtbar. Der Winkel, unter der die Maxima bei einer Wellenlänge auftreten, ist um so größer, je größer die benutzte Wellenlänge des Lichtes ist. Unter Benutzung von ( 3.48 ) wurden für die verschiedenen Wellenlängen aus den bestimmten Winkeln der Maxima Abstände der geordneten Strukturen von  $( 1.7 \pm 0.1 ) \mu\text{m}$  bestimmt. Dieser Abstand ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Strukturen der Oberfläche, dargestellt durch das SEM-Bild in Abbildung 3-3. Die schlauchartigen Strukturen der Cu-In-Vorläuferschichten besitzen eine mittlere Breite zwischen  $1.5 \mu\text{m}$  und  $2 \mu\text{m}$ . Außer den bereits beschriebenen Streuungen an kleinen Partikeln und an geordneten Strukturen können noch geometrische Reflexionen auftreten ( Abbildung 3-2d ). Darunter wird die Reflexion an der statistisch gegenüber der globalen Oberfläche verteilten lokalen Oberfläche verstanden. Die Intensität des an einer statistisch verteilten Oberfläche diffus gestreuten Lichtes kann durch die Kirchhoff-Methode genähert werden. Eine detaillierte Herleitung der Intensität der diffusen Reflexion nach der Kirchhoff-Methode wird durch BECKMANN in Ref. [115]

gegeben.

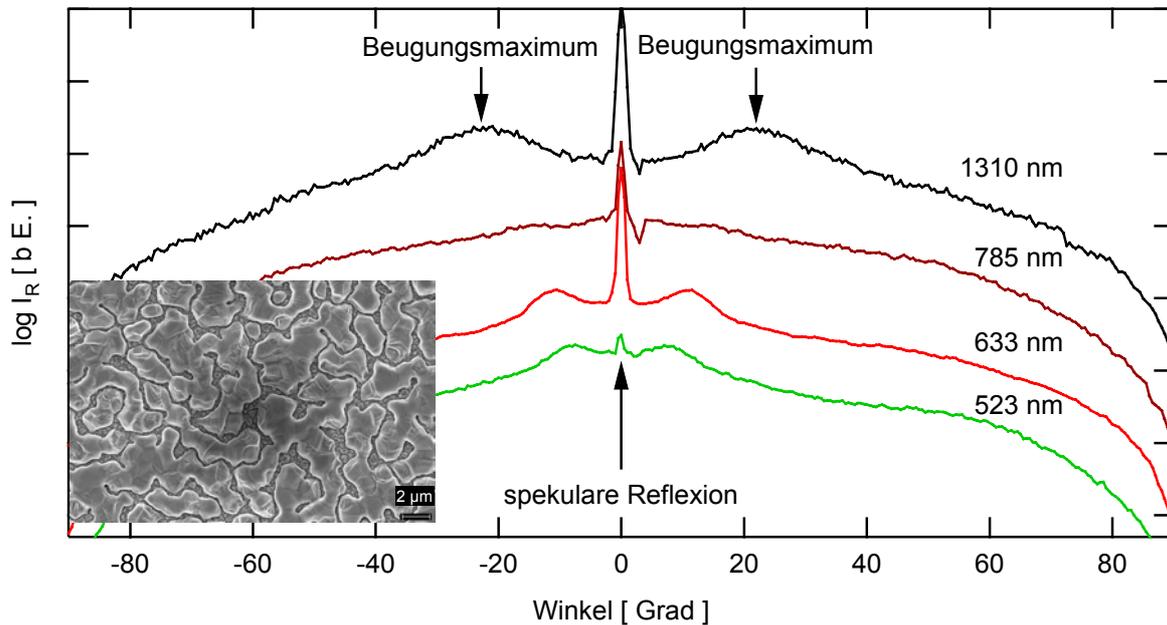


Abbildung 3-3: Intensitäten der Reflexion einer Cu-In-Vorläuferschicht mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8 in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Detektor und Einfallsstrahl für verschiedene Wellenlängen. Der Einfallswinkel zur Probennormalen beträgt 0°. Das SEM-Bild zeigt die Aufsicht der Cu-In-Oberflächenschicht.

Hier wird die Herleitung lediglich kurz zusammengefasst. Um die Intensität des diffus reflektierten Lichtes berechnen zu können, muss man die Oberfläche quantitativ beschreiben. Durch die Variation der Parameter  $\sigma$  und  $T$  ist es möglich, den diffusen Reflexionskoeffizienten  $\rho$  einer rauen Oberfläche zu berechnen. Er ergibt sich aus

$$\rho = \frac{|\bar{E}_{DR}|}{|\bar{E}_{SR}|} \quad (3.41)$$

zu

$$\rho = \rho_0 \exp \left[ -\frac{2\pi\sigma_R^2}{\lambda^2} (\cos\theta_1 + \cos\theta_2)^2 \right]. \quad (3.42)$$

$\rho_0$  ist dabei der Reflexionskoeffizient,  $\sigma_R$  die Rauigkeit der Oberfläche gemäß ( 3.35 ),  $\lambda$  die Wellenlänge und  $\theta_1$  bzw.  $\theta_2$  Einfalls- bzw. Ausfallswinkel des Lichtes. Damit ergibt sich eine höhere Intensität der diffusen Reflexion, wenn das Reflexionsvermögen oder die Rauigkeit der Oberfläche ansteigt. Für die spekulare Reflexion ergibt sich aus ( 3.42 ) unter der Annahme, dass  $\rho_0$  überall mit Ausnahme der Richtung

spekularer Reflexion verschwindet:

$$\rho = \rho_0 \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{4\pi\sigma_R \cos\theta_1}{\lambda} \right)^2 \right]. \quad (3.43)$$

Die Kirchhoff-Methode ist jedoch nur für Wellenlängen, die kleiner als die Rauigkeit sind, gültig. Geht man zu Rauigkeiten über, die größer als die Wellenlänge des benutzten Lichtes sind, dann muss man Effekte, wie Abschattungen und Mehrfachreflexionen (Abbildung 3-2e) berücksichtigen. Von O'DONNELL et al. [116] wurde experimentell auf die Existenz von Mehrfachreflexionen zur Deutung ihrer winkelabhängigen Reflexionsmessungen an statistischen Oberflächen geschlossen. Jedoch existiert bisher noch keine Methode, die eine quantitative Beschreibung der diffusen Reflexion, unabhängig vom Verhältnis Rauigkeit zu Wellenlänge, erlaubt. In der Literatur sind vereinzelte theoretische Modelle zur Berechnung der Reflexion von sehr rauen Oberflächen, die verschiedene Näherungsmethoden benutzen, vorhanden [117, 118, 119, 120, 121]. Es handelt sich hierbei um rein theoretische Arbeiten, die noch einer experimentellen Überprüfung bedürfen, die einen eingeschränkten Gültigkeitsbereich bezüglich der Werte für  $\sigma_R$  und  $T$  besitzen und die einen hohen mathematischen Aufwand erfordern. Deshalb sei an dieser Stelle auf die Arbeit von GHADER-AZIZ [122] verwiesen, in der sich eine Übersicht über die bisher publizierten theoretischen Näherungsmethoden befindet. Es wird auf eine weitere quantitative Betrachtung der diffusen Reflexion verzichtet

### 3.1.6 Zusammenfassung Lichtstreuung

Die Streuung von Licht an rauen Oberflächen wird durch zwei grundlegend verschiedene Einflussgrößen bestimmt. Zum Einen materialspezifische Eigenschaften, die durch den Brechungsindex beschrieben werden, und zum Anderen die räumliche Beschaffenheit der Oberfläche, an der das Licht reflektiert wird.

Die materialspezifischen Eigenschaften wurden anhand der Reflexion an ebenen Oberflächen erläutert. Danach ist bei einem Übergang von einem Metall zu einem halbleitenden Material ein Rückgang des Reflexionsvermögens zu erwarten. Auch Übergänge zwischen halbleitenden Materialien mit unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen sollten bei einer Reflexionsmessung beobachtet werden.

Durch eine Rauigkeit der Oberfläche eines Festkörpers entstehen neben der spekularen Reflexion auch Streuanteile in andere Raumrichtungen, die diffus genannt werden. Dabei hängt die Intensität der diffusen Reflexion von der Topographie der Oberfläche und dem Verhältnis aus Rauigkeit und Wellenlänge ab.

## 3.2 Energiedispersive Röntgenbeugung

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der Wechselwirkung von Materie mit hochenergetischen Photonen im Energiebereich von einigen keV besprochen. Dabei wird insbesondere auf die Grundlagen der Messmethode der Energiedispersiven Röntgenbeugung (EDXRD) eingegangen. Im Abschnitt 3.2.1 werden einige Aspekte der Strukturanalyse mit Röntgenbeugung diskutiert. Es wird die Bragg-Bedingung vorgestellt, die die Wechselwirkung zwischen Röntgenlicht und der periodischen Anordnung der Gitteratome in einem Festkörper beschreibt. Spezielle Betrachtungen werden bezüglich des möglichen Auftretens von Texturen in polykristallinen Materialien angestellt. In den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.3 folgt eine Betrachtung der atomaren Prozesse bei der Emission und Absorption von Röntgenlicht. Es wird dabei auf die Beeinflussung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung in geschichteten dünnen Filmen eingegangen.

### 3.2.1 Röntgenbeugung

Die Untersuchung von Strukturen der Materie mit optischen Methoden ist durch das Auflösungsvermögen begrenzt. Die Auflösungsgrenze  $d_{\min}$  eines beugungsbegrenzten Mikroskops ist nach [123] gegeben durch:

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{\sin \vartheta_0}. \quad ( 3.44 )$$

Damit können nur Strukturen aufgelöst werden, die im Bereich der Wellenlänge des benutzten Lichtes liegen. Da in einem Festkörper die Abstände zwischen einzelnen Atomen im Bereich von einigen Zehntel Nanometer liegen, kann die Gitterstruktur von Festkörpern nicht mit sichtbarem Licht beobachtet werden. Die Wellenlänge des Lichtes muss kleiner sein als 1 Nanometer. Licht dieser Wellenlänge wird Röntgenlicht genannt. Bei der Wechselwirkung von Röntgenlicht mit Materie werden die Atome durch das elektrische Feld der elektromagnetischen Strahlung polarisiert. Es bildet sich ein Dipol, der in der Ebene senkrecht zur Polarisation homogen in alle Richtungen abstrahlt.

In einem idealen Kristall sind die Atome regelmäßig angeordnet und bilden ein Gitter. Die Periodizität des Gitters wird dabei durch die Translationsvektoren  $\vec{t}$ , die aus Linearkombinationen der Kristallgittervektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  gebildet werden, beschrieben.

$$\vec{t} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad ( 3.45 )$$

Eine Netzebene im Kristall wird vollständig durch die Millerindizes  $h$ ,  $k$  und  $l$  im reziproken Gitterraum festgelegt. Der Gitterabstand  $d_{hkl}$  der mit  $(hkl)$  indizierten Ebene ist für ein beliebiges Gitter gegeben durch:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = h^2 \cdot a^{*2} + k^2 \cdot b^{*2} + l^2 \cdot c^{*2} + 2hk \cdot a^* \cdot b^* \cos \gamma + 2hl \cdot a^* \cdot c^* \cos \beta + 2kl \cdot b^* \cdot c^* \cos \alpha \quad (3.46)$$

Hierin bezeichnen  $a^*$ ,  $b^*$  und  $c^*$  die Beträge der reziproken Gittervektoren  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  und  $\vec{c}^*$  sowie  $\alpha$ ,  $\beta$  bzw.  $\gamma$  die Winkel zwischen den Vektoren  $\vec{a}^*$  und  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{a}^*$  und  $\vec{c}^*$  bzw.  $\vec{b}^*$  und  $\vec{c}^*$ . Die reziproken Gittervektoren ergeben sich aus den Kristallgittervektoren gemäß:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})}, \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})}. \quad (3.47)$$

Man kann die verschiedenen Kristallstrukturen in 7 Klassen einteilen. Diese sind in der Tabelle 3-1 zusammen mit den klassifizierenden Längen- und Winkelbeziehungen aufgeführt.

Zusätzlich zu den in Tabelle 3-1 aufgeführten Klassen der Kristallstrukturen unterscheidet man noch primitive, flächenzentrierte und raumzentrierte Elementarzellen. Weil nicht jede dieser Kombinationen zu neuen Gittertypen führt, werden allgemein 14 Bravais-Gitter unterschieden. Eine weitere Möglichkeit der Unterscheidung der Kristallstrukturen erfolgt auf der Grundlage von Symmetrieoperationen wie Translation, Drehung, Spiegelung und Inversion. Es erfolgt dabei die Angabe der Raumgruppe, die alle Symmetrieoperationen des Kristallgitters enthält.

Einige Substanzen können bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen in verschiedenen Kristalltypen kristallisieren. Es wird dann von verschiedenen Phasen der Substanz gesprochen. Meist existiert eine Niedertemperaturphase und eine oder mehrere Hochtemperaturphasen.

Durch die regelmäßige Anordnung im Kristallgitter kommt es unter der Bragg-Bedingung (3.48) zu konstruktiver Interferenz [124].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.48)$$

Die Bragg-Bedingung gibt an, unter welcher Geometrie sich konstruktive Interferenz der von den einzelnen Atomen reflektierten Röntgenstrahlung ergibt. Über die Intensität dieser Beugungsreflexe wird dabei keine Aussage getroffen.

Bezeichnung	Längen	Winkel
kubisches Gitter	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonales Gitter	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
orthorhombisches Gitter	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
monoklines Gitter	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
triklines Gitter	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
hexagonales Gitter	$a \neq b = c$	$\alpha = 60^\circ, \beta = \gamma = 90^\circ$
rhomboedrisches Gitter	$a = b = c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$

Tabelle 3-1: Einteilung der Kristallstrukturen in verschiedene Klassen nach den Relationen der Kristallgittervektoren

Dabei muss der Gangunterschied  $\Delta s$  zweier an benachbarten Netzebenen reflektierten Strahlen gleich einem Vielfachen der Wellenlänge des Lichtes sein. In Abbildung 3-4 ist die Bragg-Bedingung schematisch veranschaulicht.

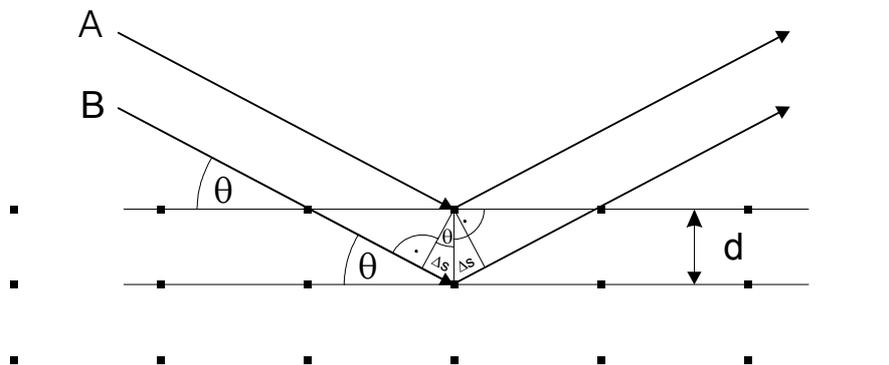


Abbildung 3-4 Schema der Bragg-Reflexion

In der kinematischen Näherung ist die Intensität eines Beugungsreflexes  $I_{hkl}$  proportional zum Betragsquadrat des komplexen Strukturfaktors  $F_{hkl}$ :

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2 \quad (3.49)$$

Der Strukturfaktor wird dabei durch die Fouriersumme der Atomformfaktoren  $f_i$  über alle Atome  $i$  in der Elementarzelle ausgedrückt.

$$F_{hkl} = \sum_i^N f_i \cdot e^{-2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (3.50)$$

Beleuchtet man einen Einkristall mit monochromatischem Licht einer Wellenlänge im Energiebereich der Röntgenstrahlung, so entsteht auf einem lichtempfindlichen Film

hinter der Probe für jede Netzebene, bei dem die Summe in ( 3.50 ) nicht verschwindet, also konstruktive Interferenz auftritt, unter einem Winkel  $2\theta$  ein Beugungspunkt mit der durch ( 3.49 ) gegebenen Intensität.

Für ein Pulver, das aus statistisch angeordneten Kristalliten besteht, entarten diese Punkte zu Kreisen. In der Ebene des Detektors entstehen charakteristische Beugungsbilder. Bei polykristallinen Materialien kann ebenso ein charakteristisches Beugungsbild beobachtet werden. Jedoch können hier durch Vorzugsorientierungen der einzelnen Kristallite, den sogenannten Texturen, die Kegelmäntel nicht vollständig geschlossen sein. Durch Texturen werden einzelne Richtungen gegenüber anderen bevorzugt. Liegt keine Textur der Probe vor, können polykristalline Proben genauso behandelt werden wie Pulverproben.

Die am häufigsten benutzte Methode zur Bestimmung der Gitterabstände eines Festkörpers ist die Methode nach Bragg-Brentano. Dabei wird der Einfallswinkel  $\theta$  sowie der Winkel  $2\theta$  zwischen einfallendem Strahl und Detektor synchron variiert. In dieser Arbeit werden bei festem Winkel verschiedene Wellenlängen der Strahlung benutzt. Bei beiden Experimenten wird das Reflexionsmaximum der gebeugten Röntgenstrahlung zur Bestimmung der Gitterabstände nach ( 3.48 ) herangezogen. Es erfolgt dabei eine Zuordnung zwischen den auftretenden Beugungsreflexen und den Millerindizes der Netzebene.

In dieser Arbeit wurde die Methode der energiedispersiven Röntgenbeugung (engl.: **Energy Dispersive X-Ray Diffraction EDXRD** ) benutzt. Bei diesem Strukturanalyseverfahren werden der Winkel  $\theta$  zwischen Einfallsstrahl und Probenoberfläche bzw. der Winkel  $2\theta$  zwischen Einfallsstrahl und Detektorrichtung konstant gehalten, jedoch die Energie bzw. die Wellenlänge des Lichtes variiert. Bei einkristallinen Materialien ist die Bragg-Bedingung ( 3.48 ) nur unter bestimmten Winkeln erfüllt, da ein Gitterabstand einen Reflex unter einem festen Winkel im Raum erzeugt. Deshalb ist diese Methode zwar für die Untersuchung von Pulvern und polykristallinen Materialien, nicht jedoch von einkristallinen Materialien geeignet.

### 3.2.2 Röntgenfluoreszenz

In diesem Abschnitt soll auf die Entstehung von Röntgenfluoreszenzstrahlung eingegangen werden. Betrachtet man ein Atom in einem Festkörper, so kann man zwischen Rumpf-, Valenz- und Leitungselektronen unterscheiden. Valenz- und Leitungselektronen werden durch die Bloch-Theorie beschrieben. Eigenschaften wie Bindungszustand, elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Reflexions- und Absorptionsvermögen von sichtbarem Licht werden durch diese Elektronen bestimmt. Im Folgenden wird näher auf die Wechselwirkung zwischen den Rumpfelektronen und elektromagnetischer Strahlung im Röntgenbereich eingegangen.

Das Potential der Rumpfelektronen wird durch die Valenz- und Leitungselektronen von Einflüssen der Nachbaratome abgeschirmt. Die Energieniveaus der einzelnen Elektronen können somit mit dem Atommodell beschrieben werden. Durch Lösen der Schrödinger-Gleichung in der Eielektronennäherung für Elektronen im Coloumb-Potential erhält man deren Energieeigenwerte  $E_n$  ( 3.51 ).

$$E_n = -\frac{m^* \cdot Z^2 e^4}{8 \epsilon_0 h^2 n^2} \quad ( 3.51 )$$

Hierbei ist  $m^*$  die effektive Masse des Elektrons,  $Z$  die Kernladung und  $n$  die Hauptquantenzahl. Nach einer internationalen Nomenklatur werden die Schalen  $n = 0, 1, 2$  und  $3$  mit K, M, N und O bezeichnet.

Unter Berücksichtigung des Bahndrehimpulses des Elektrons spalten die Energieniveaus in  $( 2n-1 )$ -Zustände auf. Der Betrag des Bahndrehimpulses ist gegeben durch ( 3.52 ).

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad ( 3.52 )$$

Dieses Aufspalten wird durch die Drehimpulsquantenzahl  $l$ , die Werte kleiner  $n$  annehmen kann, berücksichtigt. Es haben sich Bezeichnungen für die verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen bewährt. So wird  $l=0$  mit s,  $l=1$  mit p,  $l=2$  mit d und  $l=3$  mit f bezeichnet.

Im externen Magnetfeld kann man eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus mit einem Bahndrehimpuls  $l > 0$  beobachten. Dieser Effekt ist nach ZEEMANN benannt und beruht auf der Wechselwirkung des Bahndrehimpulses des Elektrons mit dem externen Magnetfeld. Die Energiedifferenz  $\Delta E_m$  zum entarteten Fall ist dabei gegeben durch ( 3.53 )

$$\Delta E_m = \mu_B \cdot m \cdot |\vec{B}| \quad ( 3.53 )$$

Hierbei ist  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton,  $m$  die Magnetquantenzahl und  $\vec{B}$  die magnetische Feldstärke.  $m$  ist eine ganze Zahl und kann  $(2l+1)$  Werte von  $-l$  bis  $l$  annehmen. Es ergeben sich für ein p Elektron unter Berücksichtigung des Spins 6 mögliche Zustände. Durch die Wechselwirkung des von der Bahnbewegung des Elektrons hervorgerufenen Magnetfeldes mit dem magnetischen Spinmoment des Elektrons kommt es zu einer weiteren Aufspaltung der Energieniveaus mit  $l > 1$ . Diese Aufspaltung wird Feinstruktur genannt und es ergibt sich das in Abbildung 3-5 dargestellte Termschema. Als Index wurde die Quantenzahl  $j$  des Gesamtdrehimpulses  $\vec{j}$  in der Bezeichnung der Energieniveaus benutzt. Der Gesamtdrehimpuls ist die Summe aus Bahndrehimpuls und Spin. Da nun, wie oben beschrieben, in der p-

Schale 6 Elektronen aufgenommen werden können, ist das Energieniveau  $p_{1/2}$  mit 4 Elektronen und das Energieniveau  $p_{3/2}$  mit 2 Elektronen besetzt. Die Energiedifferenz auf Grund der Spinbahnkopplung ist gegeben nach [125] durch Gleichung.

$$\Delta E_{l,s} = E_n \cdot \frac{Z^2 \cdot \alpha^2}{n \cdot l(l+1)} \quad (3.54)$$

$\alpha$  ist die Feinstrukturkonstante, die die Gleichung ( 3.55 ) erfüllt.

$$\alpha = \frac{\mu_0 c e^2}{4 \pi \hbar} \approx \frac{1}{137} \quad (3.55)$$

Aus Gleichung ( 3.54 ) kann man erkennen, dass die Energiedifferenz zwischen den durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgespalteten Energieniveaus und dem entarteten Energieniveau nur  $5,3 \cdot 10^{-5}$  beträgt. Sie nimmt mit zunehmender Hauptquantenzahl und mit abnehmender Kernladung ab.

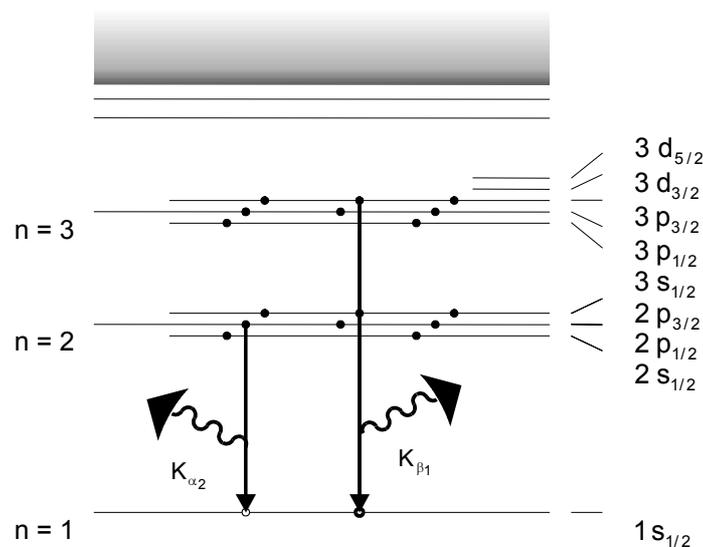


Abbildung 3-5: Termschema und Erklärung der Übergänge bei der Erzeugung von Röntgenfluoreszenzstrahlung

Der energetische Abstand der Elektronen der innersten Schalen K und L liegt in der Größenordnung von einigen keV und ist atomspezifisch. Voraussetzung für die Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung ist das Fehlen eines Elektrons auf einem niederenergetischen Niveau. Zum Beispiel kann ein Elektron der K-Schale durch die Absorption von Röntgenlicht oder den Energieübertrag von Elektronen in einen Zustand mit höherer Energie angeregt werden. Es können nun Elektronen höherer Schalen in den freien Zustand relaxieren. Das geschieht unter Freisetzung eines Röntgenquants mit einer Energie  $E_{Ph}$ , die genau der Energiedifferenz der beiden

beteiligten Energieniveaus entspricht. Es gilt unter Berücksichtigung der Abschirmung des Kernpotential des zweiten Elektrons der K-Schale das Mosley'sche Gesetz für K-Röntgenemissionslinien ( 3.58 ).

$$E_{\text{Ph,K}} = h \cdot \nu_{\text{Ph,K}} = \frac{3 m^* e^4}{4 8 \epsilon_0 h^2} (Z-1)^2 \quad ( 3.58 )$$

Die Energie eines besetzten Niveaus, bei dem ein Elektron fehlt, ist nach Heisenberg gleich der Energie des gleichen Niveaus, dass mit nur einem Elektron besetzt ist. So können die oben hergeleiteten Energieniveaus der Einelektronnäherung zur Bestimmung der Energie charakteristischer Röntgenstrahlen benutzt werden.

Die Röntgenquanten, die durch die Übergänge von einem Elektron aus dem  $2p_{1/2}$  - bzw.  $2p_{3/2}$  - in den  $1s_{1/2}$  - Zustand erzeugt werden, zählt man zur  $K_{\alpha 2}$ - bzw.  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung. Da die Energieaufspaltung mit zunehmender Hauptquantenzahl  $n$  abnimmt, werden die Übergänge aus den M- und L- Schalen zu  $K_{\beta 1'}$  und  $K_{\beta 2'}$  zusammengefasst. Die Energien der Übergänge  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ,  $K_{\beta 1'}$  und  $K_{\beta 2'}$  und deren relative Verhältnisse sind in [126] für viele Elemente zusammengestellt. Die Tabelle 3-2 enthält eine Übersicht über die Röntgenfluoreszenzdaten der in dieser Arbeit verwendeten Elemente.

Z	Element	Energie [ keV ]				rel. Intensität		
		$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 1}$	$K_{\beta 1'}$	$K_{\beta 2'}$	$K_{\beta} / K_{\alpha}$	$K_{\alpha 2} / K_{\alpha 1}$	$K_{\beta 2'} / K_{\alpha 1}$
16	S	2.307	2.308	2.464		0.059		
29	Cu	8.028	8.048	8.905				
32	Ge	9.855	9.886	10.980	11.101	0.147	0.513	
42	Mo	17.374	17.479	19.602	19.965	0.197	0.525	0.041
49	In	24.002	24.210	27.264	27.863			

Tabelle 3-2: Energie der Fluoreszenzstrahlung von Schwefel (S), Kupfer (Cu), Germanium (Ge), Molybdän (Mo) und Indium (In) und einige Verhältnisse der Intensitäten verschiedener Übergänge.

Die Abstrahlung des Fluoreszenzlichtes erfolgt isotrop und die Intensität ist proportional zur Stoffmenge der Atomsorte. Damit ist es möglich, durch Messung der Energie und Intensität der Fluoreszenzphotonen auf die Zusammensetzung einer Probe zu schließen.

### 3.2.3 Abschwächung von Röntgenlicht in Materie

Beim Durchtritt von Röntgenlicht durch Materie wird analog zum sichtbaren Licht eine Abschwächung der Intensität beobachtet. Die Abschwächung hat im Energiebereich

der Röntgenstrahlen zwei Ursachen. Die erste ist die Absorption des Lichtes unter der Anregung eines stark gebundenen Elektrons in einem unbesetzten Zustand oder durch Ionisierung des Atoms. Dieser erste Prozess ist die Umkehrung der Röntgenemission, die in Abschnitt 3.2.2 beschrieben wurde. Dabei entstehen charakteristische Absorptionslinien. Bei der Ionisierung der Atome entsteht eine kontinuierliche Absorption durch einen Energieübertrag auf das herausgelöste Elektron. Die zweite Ursache der Abschwächung von Röntgenlicht ist der Compton-Effekt. Dabei überträgt das Röntgenquant einen Teil seiner Energie auf ein schwachgebundenes Elektron einer äußeren Schale. Die kinetische Energie des Elektrons ist dann gleich der Differenz aus dem Energieverlust des Röntgenquants und der Bindungsenergie des Elektrons.

Die Abschwächung des Lichtes wird durch ein Absorptionsgesetz ( 3.21 ) beschrieben, wobei der Absorptionskoeffizient durch den Massenschwächungskoeffizienten  $\kappa_\alpha$  gemäß ( 3.59 ) ersetzt wird.

$$\kappa_\alpha = \frac{\alpha}{\rho} = \frac{\sigma_\alpha}{m_{\text{at}}} \quad ( 3.59 )$$

Hier bezeichnet  $\rho$  die Dichte und  $\alpha$  den Absorptionskoeffizienten des Materials. Der Massenschwächungskoeffizient kann auch als Quotient aus dem atomaren Absorptionsquerschnitt  $\sigma_\alpha$  und der atomaren Masse  $m_{\text{at}}$  beschrieben werden. Experimentell wurde eine Abhängigkeit des atomaren Absorptionsquerschnitts von der Wellenlänge des Lichtes  $\lambda$  und der Kernladungszahl  $Z$  gemäß ( 3.60 ) gefunden.

$$\sigma_\alpha = C \cdot Z^4 \cdot \lambda^3 \quad ( 3.60 )$$

Die Massenschwächungskoeffizienten kann man in [127] für verschiedene Elemente und Photonenenergien nachschlagen. In Abbildung 3-6 sind die Massenschwächungskoeffizienten für die Elemente Schwefel, Kupfer, Molybdän und Indium in Abhängigkeit von der Photonenenergie dargestellt. Zusätzlich ist jeweils ein Fit der Messpunkte gemäss ( 3.60 ) eingezeichnet.

In Abbildung 3-6 kann man die Röntgenabsorptionskanten von Kupfer bei ca. 8.9 keV und von Molybdän bei ca. 20.0 keV erkennen. Oberhalb dieser Energien besitzen beide Elemente eine erhöhte Absorption, die sich durch eine erhöhte Konstante  $C$  in ( 3.60 ) ausdrückt.

Bei den Elementen Schwefel und Indium konnten die Konstanten  $C$  über den gesamten Energiebereich ermittelt werden, da der gesamte in Abbildung 3-6 dargestellte Energiebereich beim Schwefel oberhalb der Röntgenabsorptionskante und beim Indium unterhalb der Absorptionskante ist. Die ermittelten Werte der Konstanten  $C$  sind (  $2.36 \pm 0.03$  ) für Indium und (  $21.6 \pm 0.2$  ) für Schwefel. Die Absorption

des Schwefels kann auf Grund der geringen Kernladungszahl und der geringen molaren Masse vernachlässigt werden.

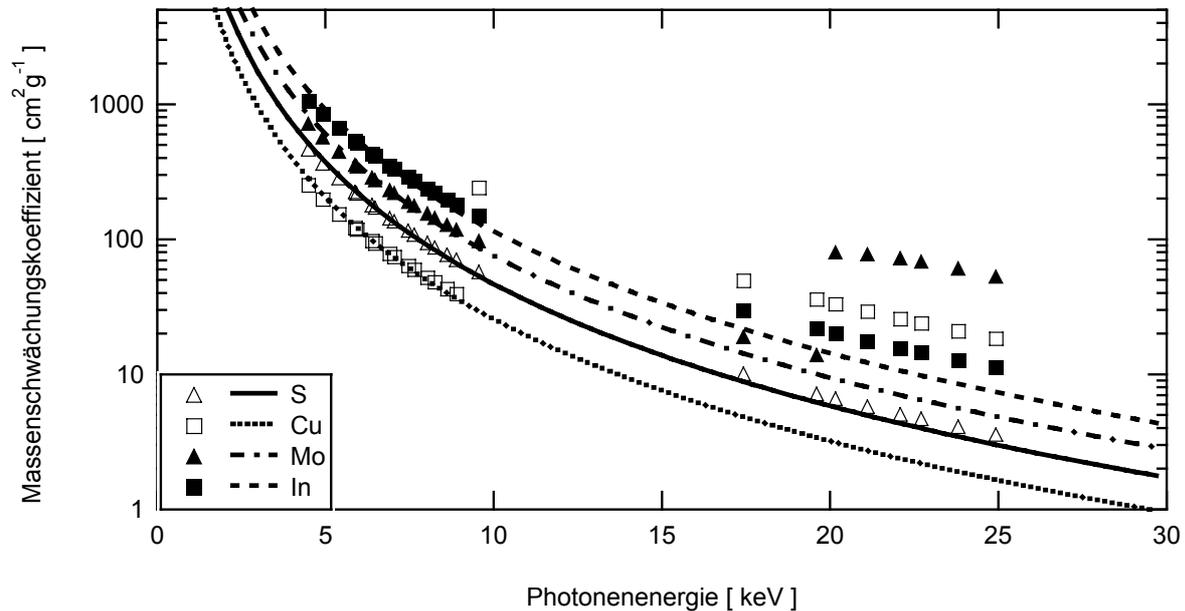


Abbildung 3-6: Massenschwächungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Photonenenergie von Schwefel (S), Kupfer (Cu)  $\square$ , Molybdän (Mo)  $\blacktriangle$  und Indium (In)  $\blacksquare$ . Die Linien kennzeichnen die Simulation gemäß ( 3.59 ) und ( 3.60 ) für die einzelnen Elemente.

Für die Bestimmung der Schichtung des Cu-In-Schichtpakets ist die Absorption der Fluoreszenzstrahlung von Kupfer und Indium von besonderer Bedeutung. Die  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung wird um den Faktor 5 stärker von Indium geschwächt als von Kupfer. Dem gegenüber wird die  $\text{In}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung nur um den Faktor 1.8 stärker von Indium als von Kupfer absorbiert. Es können daher aus dem Verhältnis der Intensitäten der  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung und  $\text{In}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung Informationen über die Schichtung der Probe gewonnen werden. Auf diesen Sachverhalt wird in Abschnitt 4.2.4 näher eingegangen.

#### 3.2.4 Informationstiefe

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Absorption von Röntgenlicht in Materie allgemein behandelt. In diesem Abschnitt wird die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in einen  $\text{CuInS}_2$ -Film und daraus die Informationstiefe bestimmt. Die Eindringtiefe  $d_{\text{ein}}$  ist als die Dicke einer Schicht definiert, bei der die Intensität des Lichtes auf den  $1/e$  Teil abgefallen ist. Aus dem Absorptionsgesetz ergibt sich die Eindringtiefe unter Verwendung von ( 3.59 ) und ( 3.60 ) zu:

$$d_{\text{ein}} = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\rho_{\text{CIS}} \sum_i \kappa_{\alpha,i}} \quad i = \text{Cu, In, S} \quad (3.61)$$

Dabei bezeichnet  $\rho_{\text{CIS}}$  die Dichte von  $\text{CuInS}_2$ . Über die Massenschwächungskoeffizienten  $\kappa_{\alpha,i}$  der einzelnen Elemente  $i$  wird summiert. Unter der Berücksichtigung des Winkels des Substrates zum Röntgenstrahl  $\theta$  ergibt sich die in Abbildung 3-7 dargestellte Abhängigkeit der Informationstiefe von der Photonenenergie.

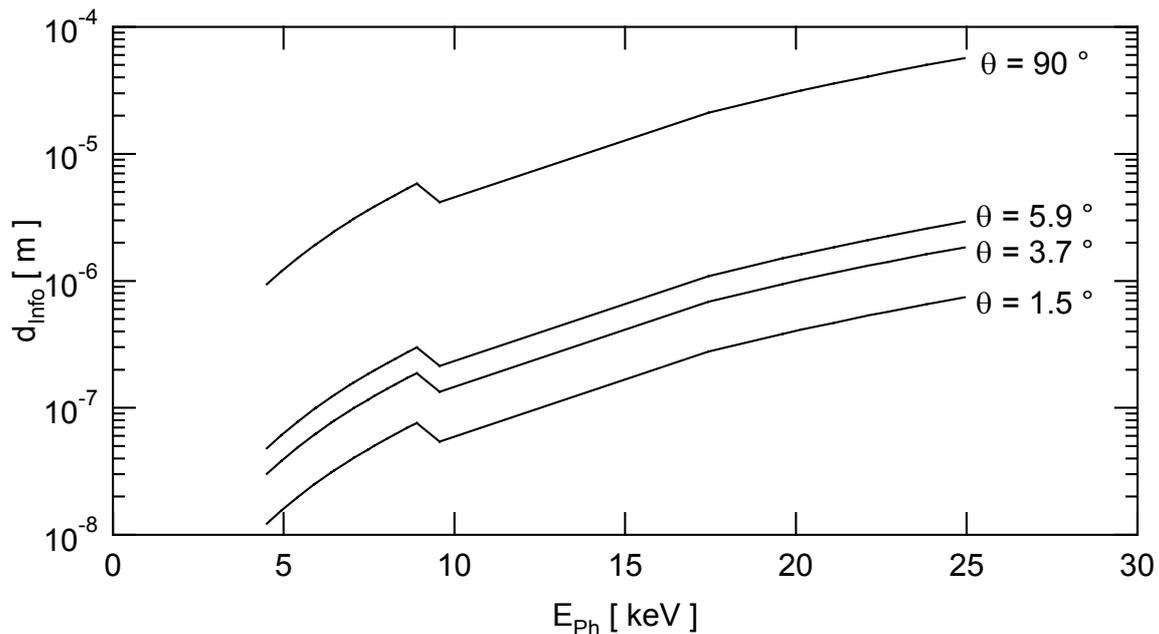


Abbildung 3-7: Abhängigkeit der Informationstiefe  $d_{\text{info}}$  der Röntgenstrahlung von der Photonenenergie  $E_{\text{ph}}$  in  $\text{CuInS}_2$  für verschiedene Substratwinkel  $\theta$ .

Die Informationstiefe hängt deutlich von der Photonenenergie ab, wobei sie mit abnehmendem Substratwinkel abnimmt. Der Winkel  $\theta = 90^\circ$  entspricht dem senkrechten Lichteinfall. Diese Daten entsprechen der Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in einen homogenen  $\text{CuInS}_2$ -Film. Die Unstetigkeiten in der Informationstiefe bei ca. 10 keV sind durch die Absorptionskante des Kupfers bedingt.

Betrachtet man nun den in dieser Arbeit benutzten Substratwinkel  $\theta = 3.7^\circ$ , dann ist bei Energien unterhalb von 25 keV die Informationstiefe kleiner als die zu erwartende Schichtdicke des  $\text{CuInS}_2$ -Films von  $2.3 \mu\text{m}$ . Da die Energien der Beugungsreflexe, die zur Bestimmung der Anteile der einzelnen Phasen benutzt wurden, größer als 25 keV waren, erhält man Informationen über das gesamte Volumen der Probe.

Bei den Fluoreszenzreflexen sollte sich ein anderes Verhalten ergeben. Die Informationstiefe der  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Fluoreszenz ist nur ca. 200 nm. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich Informationen über eine Veränderung in der Schichtung von

Kupfer und Indium, insbesondere aus der Intensitätsveränderung  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Fluoreszenzstrahlung ableiten lassen.

## 4 Experimente und Ergebnisse

### 4.1 Durchführung der Experimente

In diesem Kapitel wird das Herstellungsverfahren von auf  $\text{CuInS}_2$ -basierenden Dünnschichtsolarzellen vorgestellt. Es wird dabei im Abschnitt 4.1.1 der gesamte Prozessverlauf dargestellt. Im Abschnitt 4.1.2 wird dann näher auf das reaktive Anlassen von Cu-In-Vorläuferschichten und auf die benutzten Methoden zu den Untersuchungen des Wachstums von  $\text{CuInS}_2$  während dieses Anlassprozesses in einer schwefelhaltigen Atmosphäre eingegangen.

#### 4.1.1 Herstellungsprozess einer $\text{CuInS}_2$ -Solarzelle

Eine Solarzelle ist allgemein aus einem p-n Übergang aufgebaut, wobei der Rückkontakt aus einem Metall und der Frontkontakt aus einem transparenten, leitenden Oxid bestehen, so dass Licht von der Vorderseite eindringen kann. Dieses Licht wird in der sogenannten Absorberschicht absorbiert. Die photogenerierten Ladungsträger werden über einen p-n-Übergang und dem damit verbundenen internen elektrischen Feld getrennt. Es entsteht die Leerlaufspannung an den offenen Kontakten oder es fließt ein Fotostrom, wenn man den Stromkreis über einen Lastwiderstand schließt. Eine Dünnschichtsolarzelle, die auf dem Absorbermaterial  $\text{CuInS}_2$  basiert, hat den in Abbildung 4-1 gezeigten Schichtaufbau.

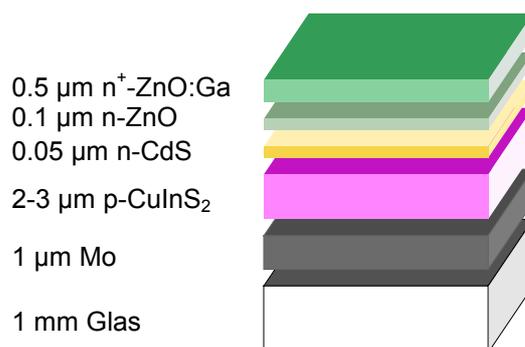


Abbildung 4-1: Schema einer auf  $\text{CuInS}_2$  basierenden Solarzelle

Zur Gewährleistung der mechanischen Stabilität wurde ein ca. 1 mm dickes Glas als Substrat verwendet. Andere Substrate, zum Beispiel flexible, sind aber auch verwendbar [128]. Der Rückkontakt besteht aus 1  $\mu\text{m}$  Molybdän. Es schließt sich die 2-3  $\mu\text{m}$  dicke Absorberschicht aus intrinsisch p-leitendem  $\text{CuInS}_2$  an. Zusammen mit der Absorberschicht bildet eine ca. 0,05  $\mu\text{m}$  dicke Pufferschicht aus n-leitendem CdS den p-n-Übergang. Die Fensterschicht besteht aus 0,1  $\mu\text{m}$  n-leitendem ZnO und aus 0,5  $\mu\text{m}$  mit Aluminium oder Gallium dotiertem, n<sup>+</sup>-leitendem ZnO. Die Herstellungs-

verfahren der einzelnen Schichten wurden im Hinblick auf ihre Skalierbarkeit gewählt. Industrielles Ziel ist es, Solarzellenmodule der Größe  $1.2 \times 0.6 \text{ m}^2$  oder größer zu produzieren.

Die Abbildung 4-2 stellt die Prozesse dar, die zur Herstellung von Solarzellen in einer sogenannten Baseline aufeinander folgen. Ein besonderes Kennzeichen dieses Baselineprozesses ist die sequentielle Herstellung der Absorberschicht [129, 130, 131, 132, 133, 134]. Zunächst werden die Metalle Kupfer und Indium aufgebracht. In einem zweiten Schritt wird durch die Sulfurisierung der Metalle der Halbleiter  $\text{CuInS}_2$  erzeugt. Dieser Schritt wird auch als reaktives Anlassen bezeichnet.

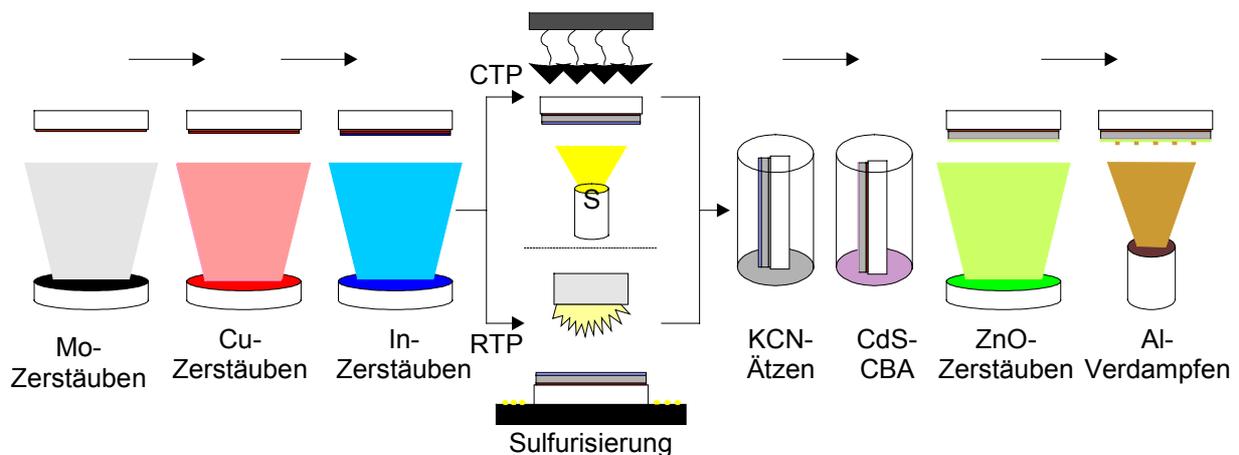


Abbildung 4-2: Schema der Herstellung einer auf  $\text{CuInS}_2$  basierenden Solarzelle

Der Prozess zum Aufbringen der Metalle ist die Kathodenzerstäubung (engl.: sputter). Diese Abscheidemethode beruht auf dem physikalischen Prinzip der Impulserhaltung. Dabei wird ein Argongas in einem elektrischen Feld durch eine Gasentladung ionisiert. Das Target dient als Kathode und alle anderen Teile des Aufbaus als Anode. Die Argonionen werden dann durch das elektrische Feld auf das Target beschleunigt, über ein Magnetfeld gebündelt und schlagen im Target durch Impulsübertrag Atome aus dem Atomverband heraus. Die so zerstäubten Atome kondensieren auf dem der Kathode gegenüberliegenden Substrat. Mit dieser Methode werden die Schichten aus Molybdän, Kupfer und Indium aufgebracht.

Die Metalle Kupfer und Indium werden dann in einem thermischen Heizschritt in einer schwefelhaltigen Atmosphäre zu  $\text{CuInS}_2$  umgesetzt. Als Schwefelspender können Schwefelwasserstoff oder elementarer Schwefel dienen, wobei in dieser Arbeit mit elementarem Schwefel gearbeitet wurde. Das Molybdän bleibt überwiegend unreaktiv. Bei der Sulfurisierung werden zwei Prozesse unterschieden, der konventionelle thermische Prozess (CTP) und der schnelle thermische Prozess (RTP). Beim schnellen thermischen Prozess wird das Substrat und der elementare Schwefel gleichzeitig über ein Lampenfeld erwärmt. Der Schwefel ist dabei um die

Probe in Form kleiner Pellets verteilt und verdampft durch Erwärmung auf Grund der Absorption des Lichtes bzw. der Wärmeleitung vom Reaktionsgefäß. Proben-temperatur und Schwefelpartialdruck hängen stark vom eingestellten Beleuchtungs- und damit vom eingestellten Temperaturprofil ab. Dadurch sind die Prozessparameter hinsichtlich guter Solarzelleneigenschaften eingeschränkt. Um den Prozess der Sulfurisierung von Cu-In-Filmen zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit auf den konventionellen thermischen Prozess zurückgegriffen, bei dem der Schwefelpartialdruck und die Substrattemperatur entkoppelt sind. Bei diesem Prozess wird der Schwefel thermisch aus einer Knudsenzelle verdampft. Der Schwefelpartialdruck kann damit unabhängig von der Substrattemperatur über die Temperatur der Knudsenzelle gesteuert werden. Der konventionelle thermische Prozess ist Gegenstand dieser Arbeit und wird in 4.1.2 genauer beschrieben.

Bei der Synthese von  $\text{CuInS}_2$  im sequentiellen Prozess wird Kupfer gegenüber Indium im Überschuss abgeschieden. Aus der Literatur ist bekannt, dass Cu-arme Präparation zu kleinen Kristallitgrößen und geringem Wirkungsgrad der Solarzelle führen [135]. Dem gegenüber wurden die besten Solarzellen und Module mit einem Cu-Überschuss präpariert [136, 130]. Das liegt an der Bildung größerer Kristallite und den damit verbesserten elektronischen Eigenschaften der Absorberschicht.

Nach der Sulfurisierung wird die Sekundärphase  $\text{CuS}$ , die sich auf Grund des Kupferüberschusses an der Oberfläche gebildet hat, durch einen nasschemischen Ätzschritt in  $\text{KCN}$  entfernt. Im nächsten Prozessschritt wird mittels einer chemischen Badabscheidung (CBA) eine dünne Pufferschicht aus  $\text{CdS}$  aufgebracht. Diese Schicht ist notwendig, um gute Solarzelleneigenschaften zu erzielen. Der Grund für die Verbesserung der elektrischen Parameter der Solarzelle ist noch Gegenstand intensiver Forschung. Eine mögliche Ursache ist die Passivierung von Grenzflächen-zuständen.

Im Anschluss an die  $\text{CdS}$ -Abscheidung wird die Fensterschicht mittels Kathodenzerstäubung abgeschieden. Zur besseren Kontaktierung wird noch ein Gitter aus Aluminium aufgebracht. Dabei wird das Aluminium auf Grund seines hohen Schmelzpunktes durch einen Elektronenstrahl verdampft. Dieser Prozessschritt entfällt bei einer Modulfertigung, da dort eine integrierte Serienschaltung benutzt wird und die Kontaktierung an den Rändern des Moduls erfolgt.

### **4.1.2 Konventionelle thermische Sulfurisierung - Prozess und Messaufbau**

#### **4.1.2.1 Die Sulfurisierungskammer**

Der in dieser Arbeit untersuchte Prozess ist, wie in 4.1.1 beschrieben, Teil eines

Herstellungsprozesses für Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von  $\text{CuInS}_2$ . Um die Untersuchungen zum Wachstum von  $\text{CuInS}_2$  mit Laserlichtstreuung (LLS) und energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) simultan anwenden zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine separate Sulfurierungskammer aufgebaut. In Abbildung 4-3 ist ein Schema dieser Sulfurierungskammer dargestellt. Sie ist ein Eigenbau und besteht aus einer Vakuumkammer, in der durch eine Turbopumpe ein Basisdruck kleiner als  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa erzeugt wird. Da Schwefel den höchsten Dampfdruck der benutzten Substanzen besitzt, kann man davon ausgehen, dass der Gesamtdruck ausschließlich vom Schwefelpartialdruck erzeugt wird.

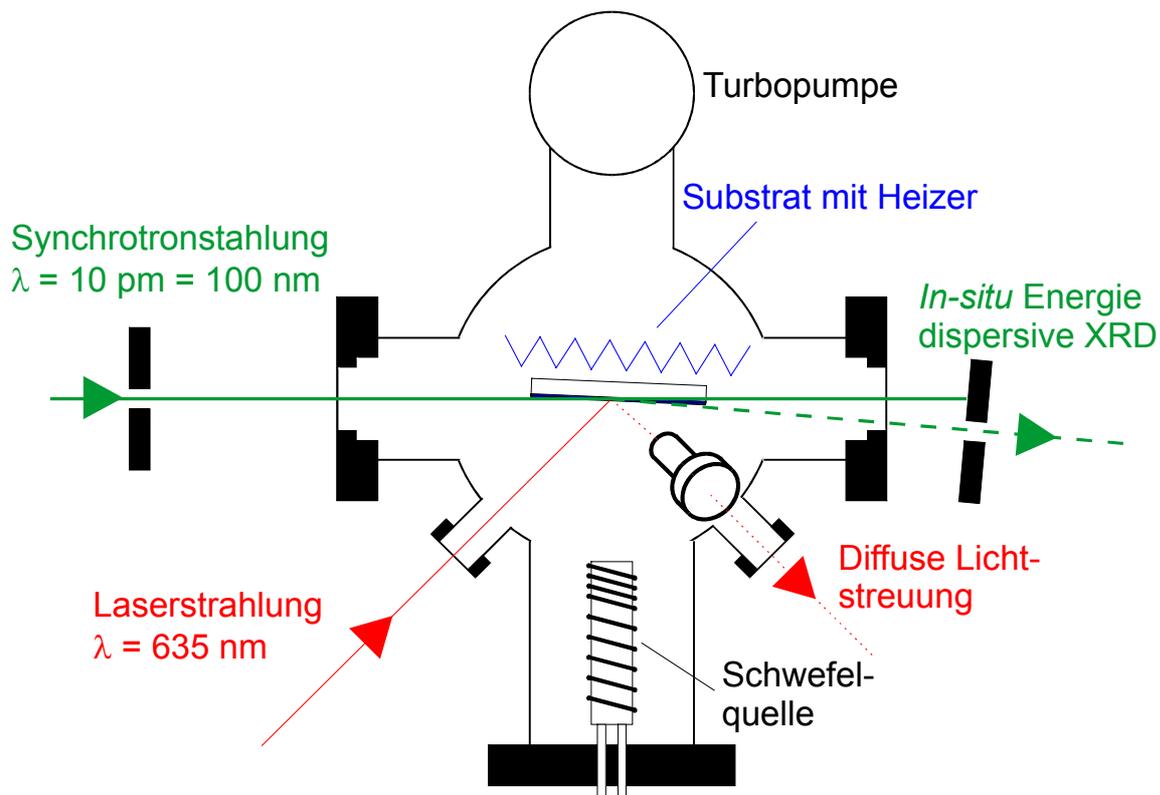


Abbildung 4-3: Schema der Sulfurierungskammer mit der Möglichkeit der *in-situ* Beobachtung mit Röntgenbeugung und Laserlichtstreuung. Eine nähere Beschreibung befindet sich im Text.

Der experimentelle Aufbau zur Sulfurierung der Cu-In-Schichten besteht aus einer Knudsenzelle und einem Substrathalter mit Graphitheizer. Der Substrathalter besteht aus 2 mm dickem Molybdänblech. An ihm ist der Graphitheizer starr verbunden. Der Heizer ist zusätzlich mit Bornitrid beschichtet, um eine Reaktion mit dem Schwefel zu verhindern. Eine vollständige Beschreibung des Temperaturprofils des Substrates während der Sulfurierung wird in Abschnitt 4.1.2.5 gegeben.

In einer Knudsenzelle wird bei einer Temperatur von ca. 190 °C Schwefel verdampft, der dann im Reaktionsraum gasförmig vorliegt. Zur Bestimmung der vorliegenden Gasphase wurde in einem Experiment der Schwefelsättigungsdruck überschritten.

Es konnte bei diesem Experiment die Kristallisation von Schwefel in Form von  $S_8$ -Ringen mit einer orthorhombischen Struktur (siehe Abbildung 4-7 in 4.1.2.4) beobachtet werden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse in Ref. [137], nach denen die Schwefelgasphase bei 200 °C zu 80 % aus  $S_8$ -Ringen besteht, kann man davon ausgehen, dass Schwefel überwiegend in Form von  $S_8$ -Ringen angeboten wird. Der Druckverlauf während eines Standardexperiments ist in Abbildung 4-4 dargestellt. Man kann darin erkennen, dass der Gesamtdruck der Kammer bis zum Erreichen der Toptemperatur des Substrates auf ca.  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa ansteigt. Eine Ursache dafür, dass der Druck weiter ansteigt, obwohl die Schwefelquelle bereits ihre maximale Temperatur erreicht hat, könnte im Verdampfen von Schwefel von kühlen Oberflächen des Substrathalters und der Kammerwand liegen. Der Schwefel kondensierte während der Aufheizphase der Schwefelquelle an diesen Oberflächen und verdampft während des Heizens des Substrates. Bei einem Schwefelpartialdruck von  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa wird der Schwefel im vielfachen Überschuss angeboten. Dadurch wird der Einbau von Schwefel in die neu entstehende  $CuInS_2$  gefördert und ein Verlust aus der fertigen Schicht auf Grund des hohen Schwefeldampfdruckes vermindert.

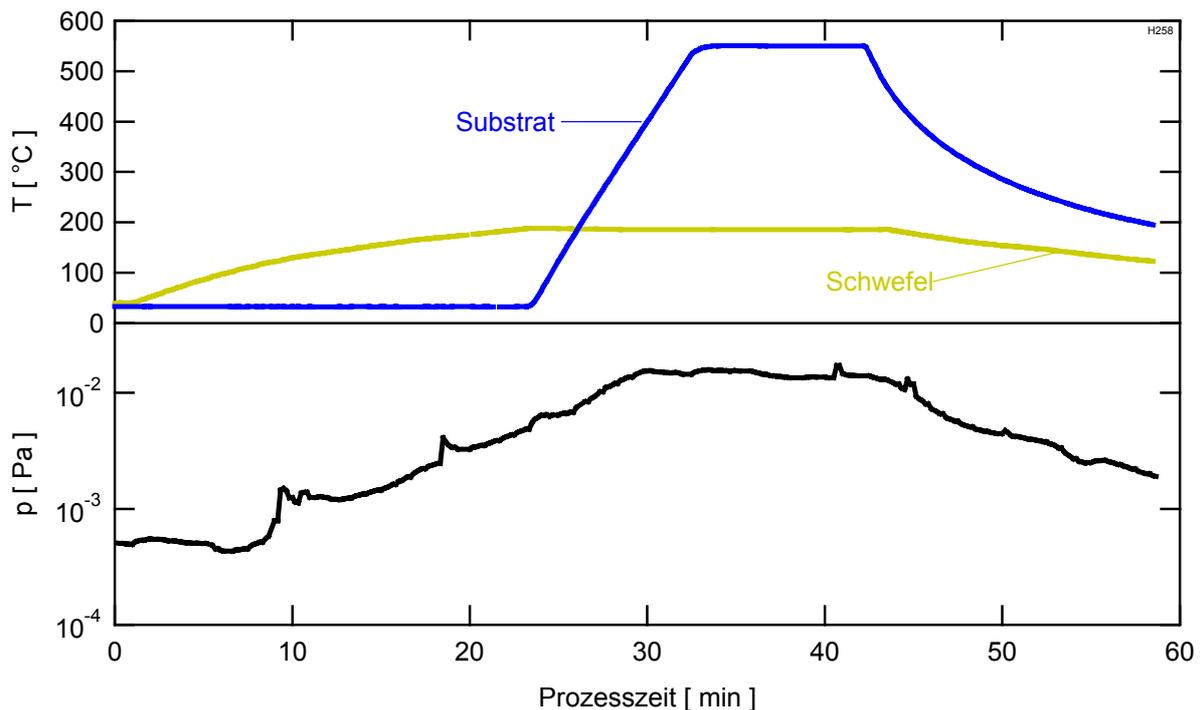


Abbildung 4-4: Druckverlauf während eines Standardprozesses sowie die Temperaturverläufe der Schwefelquelle und des Substrates.

Die Vakuumkammer ist mit zwei Fenstern ausgestattet, die durch Kaptonfolie abgedichtet sind und durch die die Röntgenstrahlung ein- bzw. austritt. Außerdem sind 3 optische Fenster installiert, durch die die Laserstrahlung für die LLS-Messung eintritt und das spekulär reflektierte bzw. das unter einem Winkel von  $45^\circ$  zur spekulären Reflexion diffus gestreute Licht austreten kann. Die Zuordnung der Charakteristika

der Laserlichtintensität zum Sulfurierungsverhalten von Cu-In-Schichten ist Ziel dieser Arbeit und wird im Kapitel 4.2 dargelegt. Im Abschnitt 4.1.2.2 wird auf das Messverfahren der Laserlichtstreuung und in den Abschnitten 4.1.2.3 und 4.1.2.4 auf die EDXRD-Messungen näher eingegangen.

### 4.1.2.2 Prozesskontrolle mit Laserlichtstreuung

In diesem Abschnitt soll nun die experimentelle Umsetzung der **Laserlichtstreuung (LLS)** beschrieben werden. Diese Messmethode beruht auf dem Prinzip diffuser Reflexion elektromagnetischer Strahlung von rauen Oberflächen. Die physikalischen Grundlagen wurden bereits im Kapitel 3 besprochen

Als Anregungsquelle der LLS-Methode dient eine AlGaInP-Multiquantumwell-laserdiode der Firma Hitachi, die kohärentes Licht der Wellenlänge 635 nm emittiert. Die Strahlung tritt divergent aus der Laserdiode aus und wird über eine auf die Laserdiode optimierte Optik in ein paralleles Strahlenbündel verwandelt. Die Strahl-abmessungen des parallelen Laserstrahls betragen  $3 \times 8 \text{ mm}^2$ . Die Laserdiode wird über ein Peltier-Element temperiert. Durch die konstante Temperatur von ca.  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  wird die Abstrahlcharakteristik der Laserdiode stabilisiert. Der eingepreßte Strom von ca. 42 mA erzeugt eine konstante Ausgangsleistung von 0.5 mW im Dauerstrichbetrieb. Als Detektor des diffus gestreuten Lichtes dient eine  $0.8 \text{ mm}^2$  große Si-Photodiode. Durch einen Interferenzfilter wird das Untergrundlicht der Umgebung ausgeblendet. Damit wird ein Übersteuern des Detektors verhindert. Die Photodiode erzeugt einen Strom, der proportional zur Intensität des diffus gestreuten Laserlichtes ist. Dieser Strom dient als Detektorsignal.

Die Ausgangsleistung der Laserdiode wird intern durch eine Sinusfunktion der Frequenz 72.8 Hz moduliert. Das so modulierte Detektorsignal dient als Eingangssignal für einen Lock-In-Verstärker. Durch eine 2 Phasenanalyse wird die Amplitude des detektierten Signals bestimmt. Durch eine Integration der Amplitude über 300 ms verbessert sich das Signal-Rauschverhältnis. Dieser integrierte Messwert wird für jede Sekunde gespeichert.

Die Abbildung 4-5 dient zur Verdeutlichung der Geometrie des Messaufbaus. Es sind 2 Ansichten auf das Substrat gezeigt. Die Synchrotronstrahlung, der Strahl der Bragg-reflektierten Röntgenbeugung, der Laserstrahl und der Strahl des spekulär reflektierten Lichtes befinden sich in der horizontalen Ebene. Eine Ansicht auf diese Ebene ist im unteren Teilbild von Abbildung 4-5 dargestellt. Das obere Teilbild von Abbildung 4-5 zeigt die Ansicht senkrecht dazu auf die Probenoberfläche. Die Richtung des diffus gestreuten Lichtes wird durch den Azimutwinkel und den Elevationswinkel eindeutig festgelegt. Der Azimutwinkel ist der Winkel zwischen der Probennormalen und der Richtung der Reflexion in der Einfalls-Ausfalls-Ebene der

Laserstrahlung bzw. der Synchrotronstrahlung. Der Elevationswinkel ist der Winkel zwischen der diffusen Reflexion und der Einfalls-Ausfalls-Ebene des Laserlichtes. Beide Winkel betragen  $45^\circ$ , so dass sich bei einer Wellenlänge von 635 nm ein Betrag des Streuvektors von  $|\vec{q}| = 12.9 \mu\text{m}^{-1}$  ergibt.

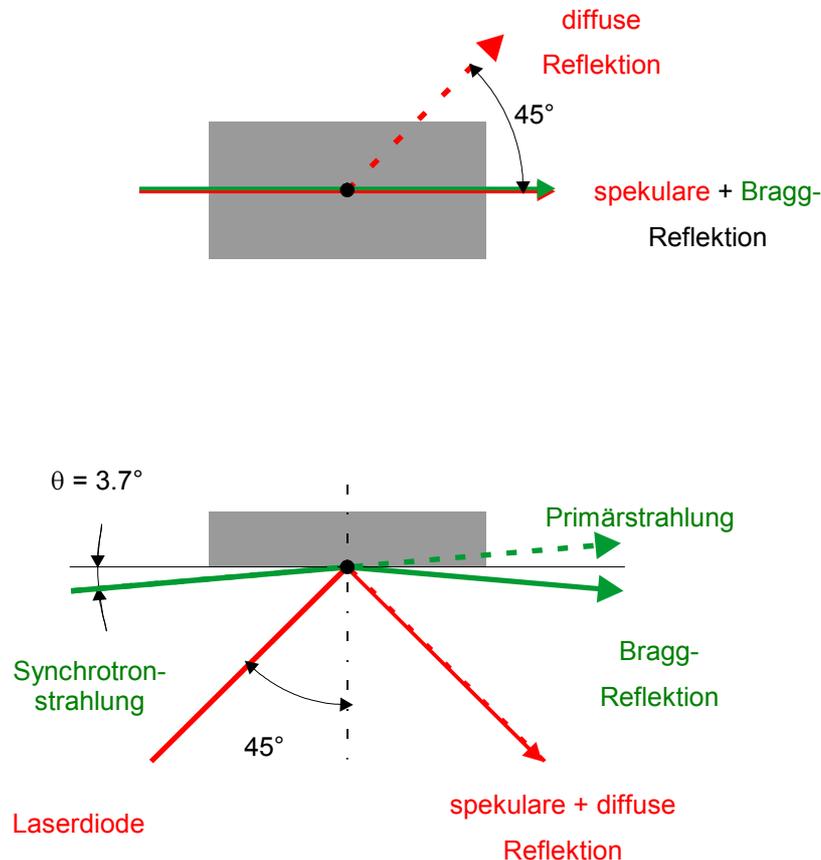


Abbildung 4-5: Geometrie der LLS- und EDXRD-Messung, oben: Ansicht von vorn auf das Substrat, unten: Ansicht von oben auf die horizontale Ebene

#### 4.1.2.3 Der EDXRD-Aufbau und Probenjustage

Zur Phasenanalyse mittels energiedispersiver Röntgenbeugung wurde eine Synchrotronquelle als Anregung benutzt [138]. Die Experimente wurden am Messplatz F3 am Hamburger Synchrotronlabor ( HASYLAB ) durchgeführt. Dieser Messplatz befindet sich am Positronenspeicherring DORIS. Dort werden Positronen, die auf 4.5 GeV beschleunigt wurden, durch Umlenkmagneten auf einer kreisförmigen Bahn gehalten. Bei dieser gekrümmten Bewegung emittieren die Positronen ein nahezu kontinuierliches Spektrum an Photonen tangential zu ihrer Bewegungsrichtung im Energiebereich zwischen einigen Millielektronenvolt und 100 Kiloelektronenvolt. Diese Strahlung wird Synchrotronstrahlung genannt. Eine solche Strahlungsquelle hat den Vorteil einer hohen Brillianz  $B$ . Die Brillianz gibt die Anzahl der Photo-

nen  $N$  pro Zeit  $t$ , Raumwinkel  $d\Omega$ , Emissionsfleckgröße  $dF$  und Energiebandbreite  $dE/E$  gemäß ( 4.1 ) an.

$$B = \frac{\frac{N}{t}}{d\Omega \cdot dF \cdot \left(\frac{dE}{E}\right)} \quad ( 4.1 )$$

Die Brillianz der von den Umlenkmagneten erzeugten Synchrotronstrahlung am Positronenspeicherring Doris übersteigt die Brillianz von herkömmlichen Röntgenquellen um mehrere Größenordnungen. Sie beträgt bis zu  $2 \cdot 10^{13}$  Photonen / (  $\text{sec} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{mrad}^2 \cdot 0.1\%$  Bandbreite ) bei einer Photonenenergie von 20 keV und einer Emissionsfleckgröße von  $1 \text{ mm}^2$ . Es ließ sich damit eine zeitliche Auflösung der EDXRD-Messungen von 15-20 s erzielen.

Als Detektor wurde ein Germaniumkristall mit einer energetischen Auflösung von ca. 1 % der Energie der Photonen, die durch die Reinheit des Germaniumkristalls festgelegt ist [139], benutzt. Zur Datenaufnahme diente ein Multikanalanalysator mit 2048 Kanälen mit einer elektronischen Auflösung von 26 eV, so dass mindestens 8 Messpunkte innerhalb der Auflösung des Detektors lagen. In [140] findet man eine grundlegende Beschreibung der Funktionsweise eines Germanium-Detektors.

Wie in 3.2.1 näher erläutert, werden in polykristallinen Materialien durch Bragg-Reflexion gemäss der Bragg-Bedingung ( 3.48 ) Photonen an den Netzebenen eines Kristallites reflektiert. Hält man in ( 3.48 ) den Beugungswinkel  $\theta$  zwischen Probenoberfläche und Einfallrichtung der Synchrotronstrahlung konstant, so werden Photonen unterschiedlicher Energie an unterschiedlichen Gitterebenen reflektiert. Mit einem Germanium-Detektor wird die Anzahl der reflektierten Photonen verschiedener Energien unter dem Winkel  $2\theta$  zwischen Primärstrahlrichtung und Detektorrichtung detektiert. Die Gitterabstände der Reflexe ergeben sich aus der folgenden Beziehung:

$$d [\text{nm}] = \frac{0.6199}{\sin\theta \cdot E [\text{keV}]} \quad ( 4.2 )$$

In ( 4.2 ) ist  $d$  der Gitterabstand in Nanometer,  $\theta$  der Beugungswinkel und  $E$  die Photonenenergie in Kiloelektronenvolt. Die Intensität eines Beugungsreflexes ist nach BURAS et al. [141] für energiedispersive Röntgenbeugungsmethoden mit Synchrotronstrahlung gegeben durch ( 4.3 ):

$$I_{\text{hkl}} = I_0(E) m_{\text{hkl}} E_{\text{hkl}}^{-2} \frac{1}{\sin^3 \theta} \Delta\theta A(E) F_{\text{hkl}}^2 \frac{V}{v_\alpha^2} L_P \frac{(hc)^3 r_0 h_S}{16\pi L}, \quad ( 4.3 )$$

wobei  $I_0$  die Intensität des Primärstrahls,  $m_{hkl}$  die Multiplizität,  $\theta$  den Beugungswinkel,  $\Delta\theta$  den Öffnungsfehler,  $A$  den Absorptionsfaktor,  $F_{hkl}$  den Strukturfaktor,  $V$  das Beugungsvolumen,  $v_\alpha$  das Volumen der Einheitszelle,  $L_p$  den Polarisationsfaktor,  $r_0$  den klassischen Elektronenradius,  $h_s$  die Höhe des Spaltes vor dem Detektor und  $L$  den Abstand zwischen Probe und Detektor bezeichnen. Der Öffnungsfehler ist proportional zur Breite der beiden Spalte zwischen Probe und Detektor. Um möglichst hohe Intensitäten der Reflexe zu erhalten, wurde  $300\ \mu\text{m}$  als Größe aller Spalte gewählt. Damit ergeben sich allerdings Probleme bezüglich der Beugungswinkelkalibrierung, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

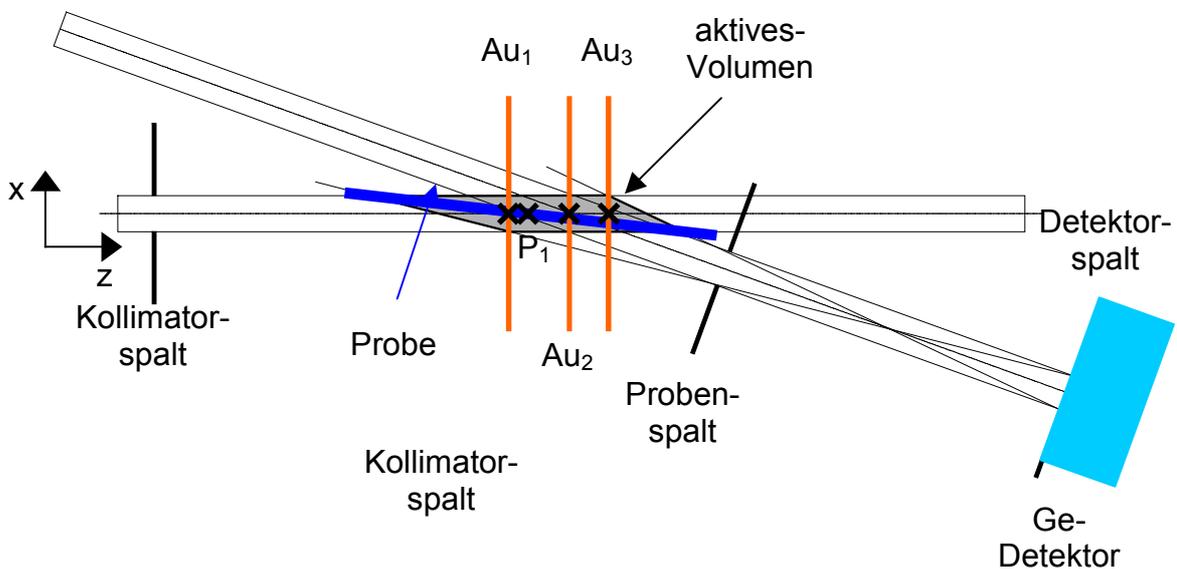


Abbildung 4-6: Strahlengang der EDXRD-Messung und Bestimmung des Beugungswinkels. In dieser Abbildung ist zur besseren Verdeutlichung der Strahlengang für einen Beugungswinkel von  $10^\circ$  dargestellt.

Zur schematischen Verdeutlichung des Strahlengangs der EDXRD-Messung und der Beugungswinkelkalibrierung dient Abbildung 4-6. Die nachfolgenden Angaben bezüglich der Dimensionen einiger charakteristischer Längen und Abstände beziehen sich auf den tatsächlichen Beugungswinkel  $\theta \approx 3.7^\circ$ . Der Primärstrahl der Synchrotronstrahlung und das Sichtfeld des Detektors bilden ein aktives Volumen (graue Fläche). Die Probe muss sich innerhalb des aktiven Volumens befinden, damit Bragg-Reflexionen von der Probe detektiert werden können. Ohne Öffnungsfehler ergibt sich in der Primärstrahl-Detektor-Ebene ein Parallelogramm als aktive Fläche. Bei dieser Geometrie ist die Länge des aktiven Volumens senkrecht zum Primärstrahl in der Primärstrahl-Detektor-Ebene gleich der Kollimatorspaltbreite, da die Strahldivergenzen  $0.02\ \text{mrad}$  in vertikaler und  $0.4\ \text{mrad}$  in horizontaler Richtung [142] betragen und somit vernachlässigt werden können. In der Richtung des Primärstrahls beträgt die Länge der Parallelogrammseite ca.  $2.3\ \text{mm}$ . Der Beugungs-

winkel von  $3.7^\circ$  wurde so gewählt, dass möglichst wenig Überlapp zwischen Fluoreszenzlinien und Beugungsreflexen bei den späteren Experimenten auftritt. Die Kalibrierung des Beugungswinkels erfolgte zunächst mit einem Goldpulver, dessen Ausdehnung in z-Richtung klein gegen die Länge des aktiven Volumens ist. Die Goldprobe wurde in Transmission gemessen. Dabei wurde auf maximale Intensität der Goldbeugungslinien justiert. Die maximal detektierbare Intensität eines Reflexes wird erreicht, wenn das vom Detektor beobachtbare beleuchtete Volumen maximiert wird. Im Fall der Transmissionsmessung würde sich die maximale Intensität der Beugungsreflexe ergeben, wenn sich die Probe am Punkt  $Au_2$  in Abbildung 4-6 befinden würde, weil nur dort alle Bragg-reflektierten Photonen im Detektor gesammelt werden. Der Beugungswinkel ist dann durch den Winkel zwischen der Mittelachse des Primärstrahls und der Geraden, die aus dem Schnittpunkt der Mittelachse des Primärstrahls und der Goldprobe und dem Mittelpunkt des Detektorspaltes gebildet wird, gegeben. Die Schnittpunkte sind für verschiedene Probenpositionen durch die schwarzen Kreuze in Abbildung 4-6 eingezeichnet. Der experimentelle Fehler der Beugungswinkelbestimmung wäre ohne Öffnungsfehler bei 0.8 ‰.

Betrachtet man nun den Öffnungsfehler auf der Detektorseite auf Grund der endlichen Spaltbreiten, dann ergibt sich als aktive Fläche in der horizontalen Ebene kein Parallelogramm mehr. Die Goldprobe hat nun zwischen den Punkten  $Au_1$  und  $Au_3$  die gleichen Intensitäten, da dort alle Photonen, die reflektiert bzw. erzeugt werden, auch detektiert werden können. Der Fehler in der Beugungswinkelbestimmung ist dann  $0.02^\circ$  bzw. 1 ‰. Dadurch ist die Bestimmung des Beugungswinkels in Transmission nicht für die Kalibrierung des Beugungswinkels geeignet. Der Beugungswinkel muss in reflektierender Geometrie bestimmt werden.

Die Bestimmung des Beugungswinkels für den Fall der Messung dünner Schichten in Reflexion ( blaue Linie in Abbildung 4-6 ) wird im Folgenden erläutert. Diese Geometrie ist die experimentell benutzte Anordnung zur Vermessung der Gitterabstände der untersuchten Proben. Bei einer Anordnung in Reflexion wird der Beugungswinkel wiederum durch den Schnittpunkt der Probe mit der Mittelachse des Primärstrahls festgelegt. Dabei hängt dieser Schnittpunkt nun vom Substratwinkel, das heißt, vom Winkel zwischen der Substratoberfläche und der Mittelachse des Primärstrahls ab. Da die genaue Lage der Rotationsachse des Substrates bezüglich des aktiven Volumens nicht bekannt ist, wurde die Probe nach einer Rotation solange in x-Richtung verschoben, bis wieder die maximale Intensität der  $Mo_{K\alpha}$ -Fluoreszenzlinie erreicht wurde. Die maximale Intensität ergibt sich unter einem Substratwinkel  $\theta = 3.7^\circ$ , weil bei diesem Winkel das aktive Volumen maximal von der Probe ausgefüllt wird. Die Position der Proben wurde daher sowohl im Winkel als auch in der x-Position optimiert. Anhand der Positionen der Beugungsreflexe von Natriumchlorid- bzw. Goldpulver, die auf einem mit Molybdän beschichteten Glas aufgebracht wurden,

konnte der Beugungswinkel kalibriert werden. Der Substratwinkel kann nun über die spekulare Reflexion des LLS-Aufbaus fixiert werden, so dass bei nachfolgenden Proben nur die x-Position optimiert werden musste.

Die Intensität der Synchrotronstrahlung ist zeitlich nicht konstant. Durch Stöße mit Restgasatomen werden einzelne Positronen des Positronenstrahls ständig aus der Bewegungsrichtung gestreut, so dass der Positronenstrom mit der Zeit exponentiell abklingt. Damit sinkt die Strahlintensität ebenfalls exponentiell mit der Zeit. Um die Veränderung der Primärstrahlintensität zu berücksichtigen, sind alle Spektren auf die Intensität der  $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Fluoreszenzlinie normiert. Dabei wurde die Absorption dieser Strahlung durch den in dem Film während der Sulfurisierung sukzessiv eingebauten Schwefel vernachlässigt.

### 4.1.2.4 Simulation der EDXRD-Spektren

Durch die energiedispersive Messung der Röntgenspektren können zusätzlich zu den Beugungsreflexen der auftretenden Phasen ( Molybdän,  $\text{S}_8$  und einer Kupferindiumphase ( B )) auch Fluoreszenzlinien der beteiligten Elemente detektiert werden. In Abbildung 4-7 ist ein EDXRD-Spektrum eines Cu-In-Films auf einem mit Molybdän beschichteten Glassubstrat, das in einer übersättigten schwefelhaltigen Atmosphäre angelassen wurde, dargestellt. Es können die Fluoreszenzlinien von Kupfer, Indium und Molybdän beobachtet werden. Der Germanium-Detektor erzeugt im energetischen Abstand von 9.9 keV und 11.0 keV , entsprechend der  $K_{\alpha}$  - und  $K_{\beta}$  - Fluoreszenzlinien des Germaniums, zusätzliche Reflexe. Diese sogenannten Escape-Reflexe entstehen durch die Reduzierung der Energie eines einfallenden Photons durch Elementaranregungen im Germanium. Zusätzlich tragen, insbesondere bei hohen Energien, sogenannte pile-up-Reflexe zur Erhöhung des Untergrunds bei. Unter einem pile-up-Reflex versteht man die Erzeugung eines Reflexes durch die Addition der Energien zweier oder mehrerer Photonen durch ein zeitnahes Auftreffen derselben im Detektor.

Die Spektren wurden mit dem kommerziellen Programm EDXPowd der Firma RTI GmbH simuliert. Dieses Programm besitzt die Möglichkeit, Serien von Spektren zu simulieren. Die Spektren eines Experiments wurden zu einer Serie zusammengefasst. Nach der automatischen Simulation wurde dann manuell jedes Spektrum auf eine fehlerfreie Simulation überprüft und, falls erforderlich, korrigiert. Im Folgenden wird zunächst auf die verwendeten Modelle bei der Simulation der Beugungsreflexe und dann auf die Modelle bei der Simulation der Fluoreszenzlinien eingegangen.

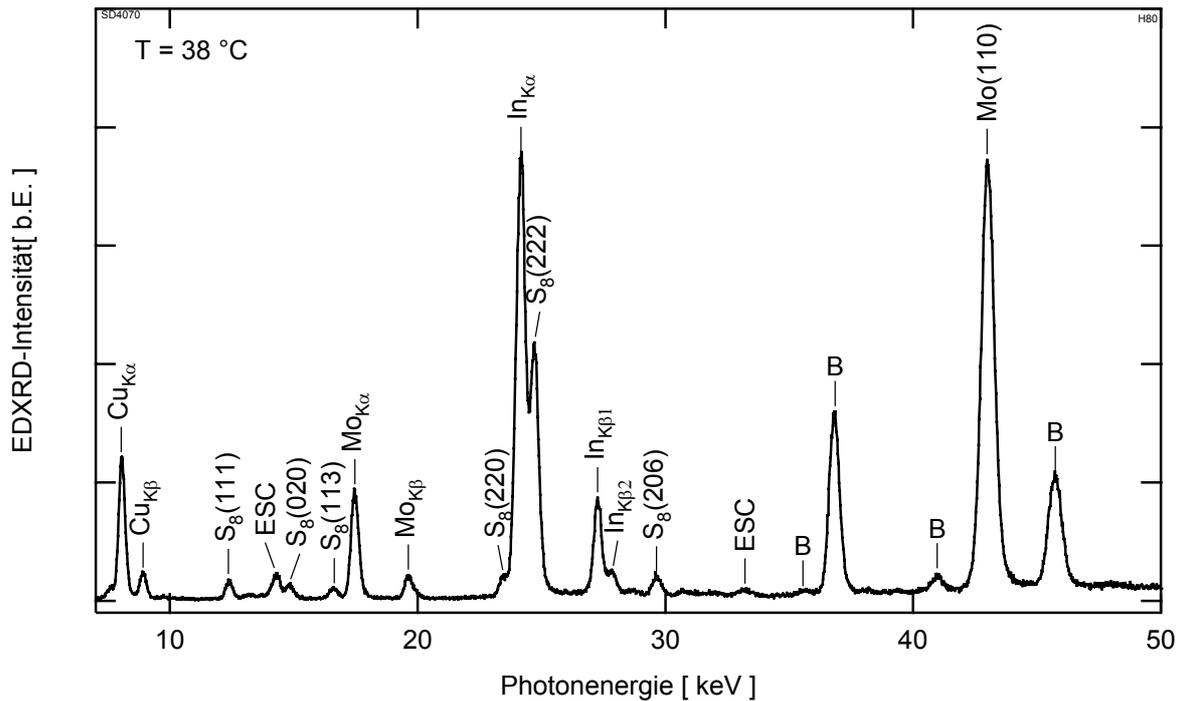


Abbildung 4-7: Experimentelles EDXRD-Spektrum eines in einer schwefelhaltigen Atmosphäre reaktiv angelassenen Cu-In-Films (auf einem mit Molybdän beschichteten Glassubstrat). Es wurden die beobachteten Reflexe den K-Fluoreszenzlinien von Kupfer, Indium bzw. Molybdän, den Beugungsreflexen von  $S_8$  und einer Kupferindiumphase (mit B bezeichnet) und den detektorbedingten Escape-Reflexen (siehe Text) zugeordnet. Die Akkumulationszeit betrug nur 15 s.

Auf Grund der polykristallinen Struktur und damit gegebenenfalls vorhandener Texturen ist eine Simulation der Beugungsdaten nach RIETVELD [143] nicht sinnvoll. Bei der Anpassung des Spektrums werden somit nur die Reflexpositionen durch das Gittermodell vorgegeben und die Intensitäten sowie Halbwertsbreiten sind variabel. Ein Reflex eines EDXRD-Spektrums lässt sich grundsätzlich aus 3 Anteilen zusammensetzen: dem Untergrund U, der integralen Reflexintensität I und dem Reflexprofil R. Der Untergrund wurde lokal als linear angenommen. Das geschieht auf Grund der Annahme, dass die Ableitung des Untergrundes kleiner als die Ableitung eines Reflexes ist. Dann kann der Anteil des Untergrundes bei einer Ableitung der Messkurve gegenüber dem Anteil eines Reflexes vernachlässigt werden. Da der Untergrund nicht über den gesamten Bereich als eine Gerade angenommen werden kann, wurden kleine Bereiche festgelegt, in denen Reflexe zu erwarten sind. Innerhalb dieser Bereiche kann nun der Untergrund als linear angenommen werden. Die Reflexintensität der Beugungsreflexe ist von der Stoffmenge, den Strukturparametern, vorhandenen Texturen und Absorptionseffekten abhängig. Sie kann aber bei

Vernachlässigung von Texturen und Absorption als relatives Maß für die Stoffmenge der Substanz genommen werden. Die Intensität der Fluoreszenzlinie ist von der Elementkonzentration im aktiven Volumen und von der Absorption der darüber liegenden Schicht abhängig. Sie enthält somit bei Erhaltung der Elementkonzentration Informationen über die Schichtung der Elemente im Film.

Das Reflexprofil ist eine Faltung aus der Instrumentenfunktion und physikalischer Linienform des Reflexes. In dem benutzten experimentellen Aufbau wird das Reflexprofil durch die Energieauflösung des Germanium-Detektors bestimmt. Mit Ausnahme des Mo(110)-Reflexes können alle Reflexe nach [144] mit einem Linienprofil vom Typ Gauß  $G(E)$  angepasst werden. Bei größeren Reflexintensitäten weicht die Linienform vom Gaußtyp ab. Eine unvollständige Ladungsträgersammlung und eine zufällige Addition von Ladungsträgerimpulsen führt zu einer weiteren Verbreiterung des Reflexprofils [140]. Der Mo(110)-Reflex wurde deshalb mit einer algebraischen Summe aus Gauß- und Lorentzform ( $L(E)$ ), dem sogenannten Pseudo-Voigt-Profil ( $V(E)$ , ( 4.4 ) ) angepasst [145], wobei der Gaußanteil  $\eta$  zwischen 60% und 70% variierte.  $V(E)$  ist demnach eine zusammengesetzte Verteilungsfunktion. Die Intensität eines Reflexes ergibt sich aus der Fläche unterhalb des simulierten Reflexes.

$$V(E) = \eta \cdot G(E) + (1 - \eta) \cdot L(E) \quad (4.4)$$

Die physikalische Verbreiterung einer Fluoreszenzlinie ist Lorentz-artig. Durch den dominierenden Einfluss der Energieauflösung des Germanium-Detektors von  $\Delta E/E \approx 1\%$  wird dieses Profil jedoch so verbreitert, dass die Fluoreszenzlinien ebenfalls mit einem Gauß-Profil angepasst werden konnten. Außerdem war es durch die geringe Energieauflösung des Detektors nicht möglich, nahegelegene Reflexe, wie z.B.  $Mo_{K\alpha,1}$  und  $Mo_{K\alpha,2}$ , zu trennen. Bis auf die  $In_{K\beta,1}$ - und  $In_{K\beta,2}$ -Reflexe wurde deshalb nur zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Reflexen der einzelnen Elemente unterschieden.

Wie im Abschnitt 3.2.2 beschrieben, sind die energetischen Lagen der Fluoreszenzlinien eines Elementes durch den energetischen Abstand der inneren Elektronenschalen eines Elementes eindeutig bestimmt. Die relativen Intensitäten sind durch die Anzahl der besetzten Zustände der entsprechenden Energieniveaus festgelegt. Auf eine Modellierung bezüglich der energetischen Lage und der Intensitäten der Fluoreszenzlinien eines Elementes wurde verzichtet, da leichte Variationen in der Energiekalibrierung auf Grund von Schwankungen in der Auswertelektronik ein gemeinsames Anpassen mehrerer Fluoreszenzlinien erschwerten. Dennoch konnten einzelne Reflexe eindeutig den Elementen Kupfer, Molybdän und Indium zugeordnet werden. Die K-Fluoreszenzlinien des Schwefels liegen bei Energien außerhalb des Messbereichs von 7-56 keV und konnten daher nicht detektiert werden.

Die automatisierte Datenaufzeichnung der EDXRD-Spektren erfolgte getrennt von

der Reglersteuerung und LLS-Messung. Die Daten wurden 15 Sekunden akkumuliert und dann automatisch in einer Datei gespeichert. Die Startzeit eines Spektrums wurde gespeichert und diente als Zeitbasis für die EDXRD-Messungen.

Die zeitliche Synchronisation von Start- und Endzeitpunkt des Experiments erfolgte manuell durch das gleichzeitige Starten und Beenden der Programme der Reglersteuerung und der EDXRD-Messung. Bei Prozesszeiten über einer Stunde wurden zeitliche Differenzen der durchgeführten Experimente von weniger als 5 Sekunden und in dem überwiegenden Teil der Experimente sogar weniger als 2 Sekunden beobachtet. Somit ist der Fehler der Zeitachsen kleiner als 1 ‰.

### 4.1.2.5 Bestimmung der Substrattemperatur

Die Substrattemperatur wurde mit einem Mantelthermoelement Typ K gemessen, welches sich zwischen Heizer und Probe befindet, ohne direkten Kontakt zur Probe zu besitzen. So kann eine hohe Reproduzierbarkeit der Temperaturmessung gewährleistet werden. Die von diesem Thermoelement gemessene Temperatur wird im Folgenden als Referenztemperatur bezeichnet.

Da bei einer kontaktlosen Temperaturmessung auch Unterschiede zwischen der Referenztemperatur und der Proben temperatur vorhanden sind, soll im Folgenden die Temperaturmessung näher betrachtet werden. Um die Proben temperatur zu bestimmen, wurden Molybdän- ( Mo- ) bzw. Molybdän-Kupfer-Indium- ( Mo-Cu-In- ) Schichtpakete präpariert und die Temperatur auf der Probe mit einem Platin 100  $\Omega$  Widerstand ( Pt100 ) bestimmt.

Das Temperaturprofil ( Teilbild a in Abbildung 4-8 ) eines Anlassprozesses kann man in 3 Stufen unterteilen. In der ersten Stufe wird die Probe von Raumtemperatur innerhalb der Rampenzeit  $t_R$  ( im Beispiel  $t_R = 20$  min ) im Idealfall linear auf die Toptemperatur  $T_{Top}$  ( im Beispiel  $T_{Top} = 500$  °C ) erwärmt. Die 2. Stufe wird charakterisiert durch die Haltezeit  $t_H$  und die Toptemperatur. Die Haltezeit beträgt bei allen Experimenten, wenn nicht anders angegeben,  $t_H = 10$  min. Die 3. Stufe ist gekennzeichnet durch ein passives Abkühlen der Probe bis auf Raumtemperatur, wobei die Datenaufnahme bei Temperaturen zwischen 100-200°C beendet wurde.

Im Teilbild b von Abbildung 4-8 sind die gemessenen Temperaturen der Pt100-Widerstände, die auf eine Mo- ( durchgezogene Kurve ) bzw. auf ein Mo-Cu-In-Probe aufgeklebt wurden, als Funktion der Referenztemperatur dargestellt. Um die Einflüsse der Temperatur der Schwefelquelle mit zu berücksichtigen, wurde die Schwefelquelle bei diesen Experimenten ebenfalls eingeschaltet.

Es können für die Mo-Schicht ein Temperaturunterschied zur Referenztemperatur von bis zu 40 K und für die Mo-Cu-In-Schicht von bis zu 100 K beobachtet werden. Die erhöhte Abweichung der Mo-Cu-In-Schicht kann durch eine reduzierte Haftung

der Schicht auf dem Substrat und damit durch eine unterschiedliche Wärmeleitung zwischen Glas und Temperaturmessfühler erklärt werden. Die folgenden angegebenen Substrattemperaturen wurden daher jeweils um die Abweichung zwischen Referenztemperatur und der Temperatur auf der Mo-Schicht korrigiert.

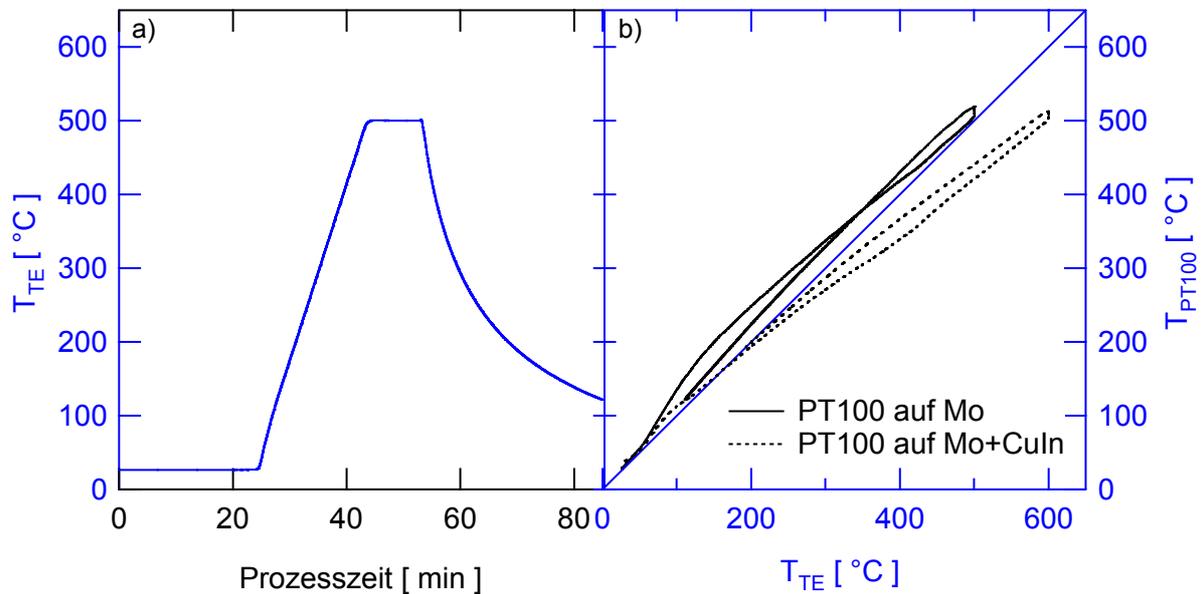


Abbildung 4-8: a): Profil der Referenztemperatur eines Anlassprozess, z.B.: 20 min Rampe von Raumtemperatur auf 500°C gemessen am Thermoelement, 10 min Halten und passives Abkühlen. b): Proben temperaturen als Funktion der Referenztemperatur gemessen mit auf eine Molybdänschicht ( durchgezogene Linie,  $t_R = 30$  min,  $T_{Top} = 500$  °C ) bzw. auf ein Molybdän-Kupfer-Indium-Schichtpaket ( gestrichelte Linie,  $t_R = 60$  min,  $T_{Top} = 600$  °C) aufgeklebten PT100-Widerständen

Die Temperaturregelung wurde durch den Regler KS 92 der Firma Phillips realisiert. Der Regler berechnet selbständig die Heizrate, die benötigt wird, um ausgehend von der aktuellen Temperatur die Top-temperatur zu erreichen. Die optimalen Regelparameter wie Proportionalitätsbereich  $x_p$ , Integralanteil  $T_n$  und Differentialanteil  $T_v$  wurden experimentell bestimmt und an den benutzten Aufbau optimiert. Dazu wurde eine Stufenfunktion in der Substrattemperatur programmiert und die Antwort der Substrattemperatur gemessen. Aus den so ermittelten Parametern Verzugszeit, Ausgleichszeit, Stellbereich, Messspanne und der maximalen Anstiegsgeschwindigkeit konnten die entsprechenden Regelparameter berechnet werden.

Die Datenaufzeichnung der Temperaturmessung erfolgte mit einem Computerprogramm. Es wurden alle 10 Sekunden die Temperatur der Schwefelquelle, die Substrattemperatur und in einigen Experimenten die Temperatur des Pt100-Widerstandes gemessen. Um die Differenzen der Zeitauflösung der Temperatur- und

Streulichtmessung auszugleichen, wurde zwischen zwei Datenpunkten der Temperaturmessung linear interpoliert, so dass die gleiche Zeitauflösung wie bei der Streulichtmessung erreicht wurde. Die absolute Ungenauigkeit der Zeitmessung zwischen Temperaturmessung und Laserlichtstreuung ist kleiner als 1 Sekunde.

Zusätzlich zu den Fehlern der Temperaturbestimmung treten noch Fehler auf Grund einer inhomogenen Temperaturverteilung auf der Probe auf. Am Rand liegt die Probe auf dem Substrathalter auf. Dort kann Wärme über Wärmeleitung abgegeben werden, so dass die Temperatur am Rand niedriger als in der Mitte der Probe ist. Da LLS und EDXRD separate Messmethoden sind, können die Orte der Messungen auf der Probe der beiden Methoden verschieden sein. Bei Justage der Probe und Messmethoden wurde versucht, diesen Fehler zu minimieren. Der gesamte Fehler der Temperaturmessung ergibt sich aus der Summe des Fehlers der Übergangstemperaturbestimmung gemäß der zeitlichen Auflösung der jeweiligen Methoden sowie der Heizrate und des Fehlers der absoluten Temperaturmessung ( $\pm 5$  K). Die Fehler der Temperaturmessung bei 100 °C betragen 5 % für beide Messmethoden bei einer Heizrate von 17 K/min und 8 % für die LLS-Messungen bzw. 16 % für die EDXRD-Messungen bei einer Heizrate von 100 K/min.

### 4.2 Wachstumsuntersuchungen mittels Beugung und Lichtstreuung

#### 4.2.1 Das System Cu-In

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen beim Anlassen von Cu-In-Vorläuferschichten in einer schwefelfreien Atmosphäre vorgestellt. Die Experimente wurden unter einem Druck  $p_{\text{tot}} \leq 5 \cdot 10^{-4}$  Pa durchgeführt, um eine Oxidation der Metalloberflächen zu verhindern und den Restgasdruck während der Sulfurisierungsexperimente zu simulieren. Es wurden Proben mit  $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}} = 0.7, 1.0, 1.2, 1.4$  und 1.8 durch Variation der Kupfer- und Indiumsichtdicke präpariert. Das Verhältnis der Stoffmengen  $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}}$  wird im Folgenden nur kurz Cu-In-Verhältnis genannt. Unter Cu-armer Präparation wird allgemein eine Präparation mit einem Mangel an Kupfer verstanden. Das Cu-In-Verhältnis ist dann kleiner als 1. Bei Cu-reicher Präparation wird Kupfer im Überschuss angeboten und das Cu-In-Verhältnis ist größer als 1. Durch die Variation der Probenzusammensetzung war es möglich, die Einflüsse des Cu-In-Verhältnisses auf Phasenumwandlungen in den Metallschichten zu untersuchen.

Es wird zunächst im Abschnitt 4.2.1.1 anhand von gemessenen Spektren auf die Prozedur der Phasenidentifikation eingegangen. Danach werden die Ergebnisse der Experimente an Cu-reich präparierten Proben dargelegt. Im Abschnitt 4.2.1.3 werden

dann die Ergebnisse an Filmen mit einem Cu-In-Verhältnis kleiner als 1.8 vorgestellt.

#### 4.2.1.1 Cu-In-Phasenidentifikation

Anhand einer Probe mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8 werden zunächst exemplarisch die Phasen vorgestellt, die bei den Anlassexperimenten identifiziert werden konnten. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich von Raumtemperatur bis 500 °C. In Abbildung 4-9 sind die Röntgenspektren einer Probe mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8 bei verschiedenen Temperaturen im Verlauf des Anlassens dargestellt.

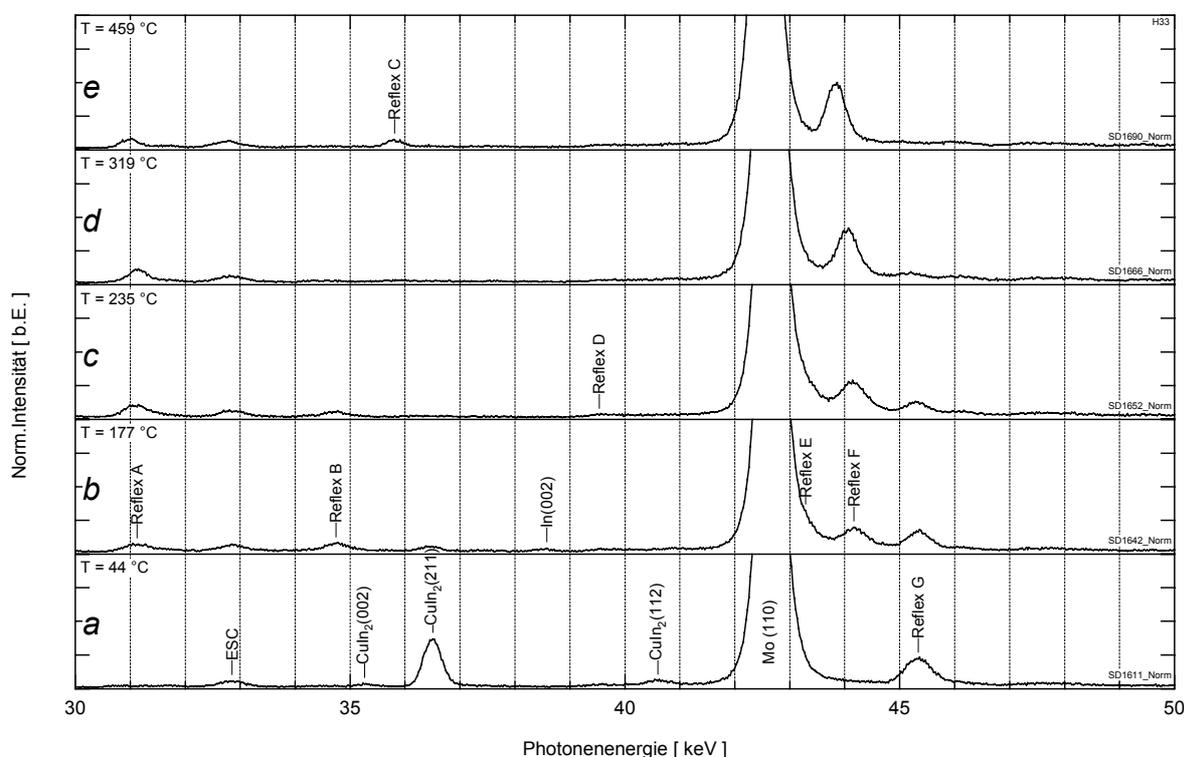


Abbildung 4-9: EDXRD-Spektren von Cu-In-Filmen auf mit Molybdän beschichtetem Glas mit  $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}} = 1.8$  bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren wurden unter einem Beugungswinkel von  $\theta = 3.6972^\circ$  während eines Anlassprozesses mit einer Aufheizrate von 17 K/min aufgenommen. Die Indizierung der Reflexe erfolgte gemäß Tabelle 4-1.

Dem Spektrum a in Abbildung 4-9 entnimmt man die Ausgangsphasen bei einer Temperatur von 44 °C. Der intensivste Reflex ist der Mo(110)-Beugungsreflex bei 42.7 keV. Zusätzlich kann der  $\alpha$ -Escape-Reflex ( mit ESC bezeichnet ) des Mo(110)-Reflexes bei 33.8 keV beobachtet werden. Die Reflexe bei 35.3 keV, 36.5 keV und 40.6 keV können eindeutig der Phase  $\text{CuIn}_2$  zugeordnet werden. Dabei handelt es sich um die  $\text{CuIn}_2(002)$ -,  $\text{CuIn}_2(211)$ - und  $\text{CuIn}_2(112)$ -Reflexe. Diese Reflexe wurden

zusammen mit einem tetragonalen innenzentrierten Modell, wobei die Gitterparameter zu  $a = 0.672 \text{ nm}$  und  $c = 0.546 \text{ nm}$  ermittelt wurden, angepasst. Der Reflex G bei  $45.3 \text{ keV}$  kann als  $\text{CuIn}_2(202)$  aber auch als  $\text{Cu}(111)$  interpretiert werden. Im Folgenden sei gezeigt, dass es sich in der Tat um eine Überlagerung des (202)-Reflexes der Phase  $\text{CuIn}_2$  und des (111) Reflexes der Phase Cu handelt. Ist diese Überlagerung linear in den Einzelintensitäten gemäß ( 4.5 ), so kann man aus den gemessenen Intensitäten für verschiedene Kupfer- und Indiumgehalte den Anteil des  $\text{Cu}(111)$  Reflexes extrahieren.

$$I_{\text{tot}} (\text{Reflex G}) = n_{\text{CuIn}_2} \cdot I_{\text{norm,CuIn}_2} + n_{\text{Cu}} \cdot I_{\text{norm,Cu}} \quad ( 4.5 )$$

$I_{\text{tot}}$  ist die gemessene Intensität des Reflexes G und  $n$  bezeichnet die Stoffmengen der jeweiligen Phasen. Die Faktoren  $I_{\text{norm,Cu}}$  und  $I_{\text{norm,CuIn}_2}$  sind die um die Absorptionseffekte korrigierten und auf 1 mol normierten Strukturformfaktoren der jeweiligen Reflexe beider Phasen. Trägt man nun das Verhältnis der Gesamtintensität und der Stoffmenge der  $\text{CuIn}_2$  Phase gegen das Verhältnis der Stoffmengen von  $\text{CuIn}_2$  und Cu auf, so sollte sich gemäß ( 4.5 ) bei gleichem Winkel zwischen der Substratnormalen und der Detektorrichtung eine Gerade ergeben.

Die Steigung  $b$  der Geraden ist  $I_{\text{norm,Cu}}$  und die Konstante  $a$  ist gleich  $I_{\text{norm,CuIn}_2}$ . Unter der Annahme, dass die gesamte Stoffmenge an Indium sich in der  $\text{CuIn}_2$  Phase befindet, ergibt sich der  $\text{CuIn}_2$ -Anteil an der Gesamtintensität gemäß ( 4.6 ).

$$I_{\text{CuIn}_2} = n_{\text{CuIn}_2} \cdot I_{\text{norm,CuIn}_2} \quad ( 4.6 )$$

Hierbei wurde davon ausgegangen, dass die Intensität eines Reflexes proportional zur Stoffmenge der verursachenden Phase ist. Es wurde daher angenommen, dass sich die Textur mit der Zusammensetzung nicht ändert.

In Abbildung 4-10 ist der Quotient der relativen Intensität des Reflexes G und der eingestellten Stoffmenge an  $\text{CuIn}_2$  in Abhängigkeit vom Quotienten der eingestellten Stoffmengen vom Kupfer und der  $\text{CuIn}_2$ -Phase dargestellt. Es wurde damit eine Auftragung gemäß ( 4.5 ) gewählt. Die starke Streuung der Messwerte ist auf die Justage der Probe zurückzuführen. In dem untersuchten Fall liegt die Cu-Schicht unterhalb der  $\text{CuIn}_2$ -Schicht. Das bedeutet, dass Photonen, die im Kupfer gestreut werden, in der  $\text{CuIn}_2$ -Schicht teilweise absorbiert werden. Die Absorption hängt nach ( 3.21 ) von der Weglänge der Photonen und die Weglänge wiederum vom Winkel zwischen der Substratoberfläche und Detektorrichtung ab. Da kleine Änderungen im Winkel bei einem Winkel von  $3.7^\circ$  große Änderungen in der Weglänge verursachen, ist die große Streuung verständlich. Man kann trotz der Streuung der Messpunkte einen linearen Verlauf erkennen, so dass die vorher gemachten Voraussetzungen der Superposition erfüllt sind. Bei den folgenden Betrachtungen der Stoffmenge von

Kupfer wurde der  $\text{CuIn}_2$ -Anteil am Reflex G jeweils abgezogen.

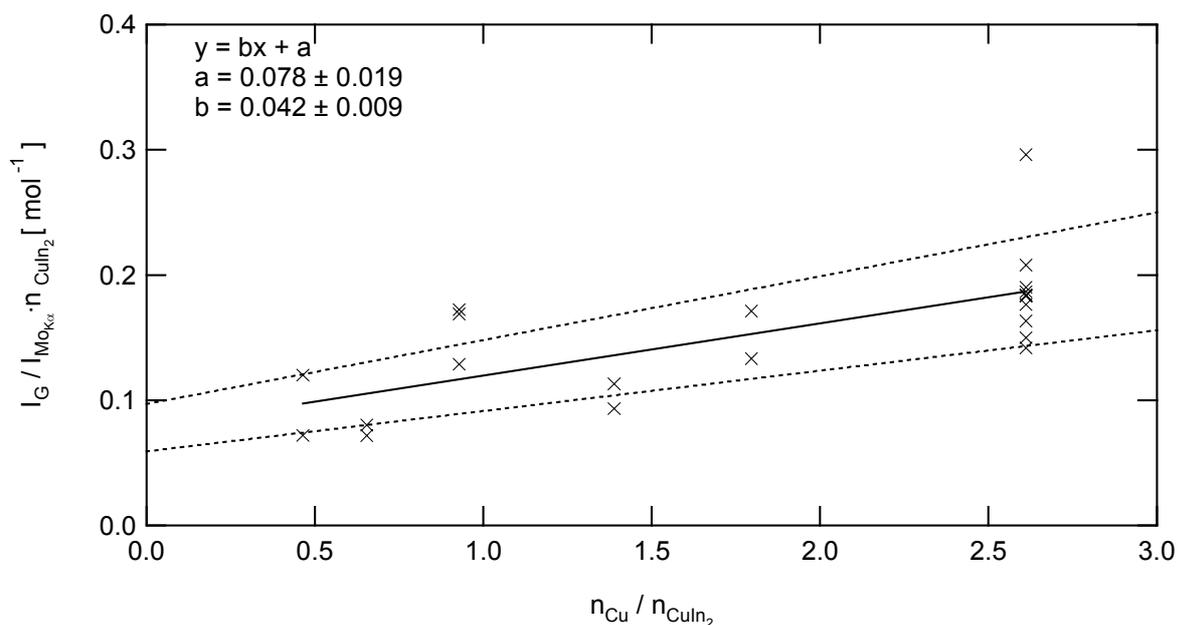


Abbildung 4-10 Bestimmung des  $\text{Cu}(111)$ -Anteils gemäß ( 4.5 ) aus der Abhängigkeit des Quotienten der Intensität des Reflexes G bei ca. 45.3 keV und der Stoffmenge von  $\text{CuIn}_2$  vom Verhältnis der Stoffmengen von Kupfer und  $\text{CuIn}_2$ . Hierbei gibt die Steigung der Ausgleichgeraden den normierten Streufaktor des  $\text{CuIn}_2(202)$ -Reflexes an. Die durchgezogene Linie ist die Ausgleichgerade und die gestrichelten Linien kennzeichnen die Fehlergrenzen.

Im Spektrum b in Abbildung 4-9, das bei einer Temperatur von 177°C aufgenommen wurde, sind nur noch geringe Intensitäten der Reflexe der  $\text{CuIn}_2$ -Phase zu beobachten. Die Intensität des Reflexes G hat zwar abgenommen, im Vergleich mit den anderen  $\text{CuIn}_2$ -Reflexen aber nicht so deutlich. Dieses bestätigt die oben gemachte Annahme, dass es sich bei dem Reflex G um eine Überlagerung des  $\text{Cu}(111)$ -Reflexes und des  $\text{CuIn}_2(202)$ -Reflexes handelt.

Zusätzlich treten 2 Reflexe im Spektrum b in Abbildung 4-9 auf, die Indium in tetragonaler Struktur zugeordnet werden können. Außerdem kann man die Reflexe A bei 31.1 keV, B bei 34.7 keV, D bei 39.6 keV, E bei 43.3 keV und F bei 44.2 keV beobachten, die der Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  zugeordnet werden können. Diese Zuordnung wäre auf Grund der ähnlichen Strukturen von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ ,  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  und der geringen Auflösung des Detektors anhand der Position der Reflexe nicht eindeutig. In den folgenden Abschnitten soll daher eine Zuordnung dieser Reflexe zur  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase durch eine Variation des Cu-In-Verhältnisses erarbeitet werden. Die Zuordnung der Reflexe A, B, D, E und F zur  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase wird hier zunächst als Arbeitshypothese verwendet.

## 4 Experimente und Ergebnisse

Name	E [ keV ]	d [ nm ]	Temperatur	mögliche Zuordnungen
A	31.10	0.3090	> 150 °C	Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub> (311), Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub> (1 12 1), Cu <sub>7</sub> In <sub>3</sub> (-320)
B	34.74	0.2768	≈ 150 °C	In(101), Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub> (312)
CuIn <sub>2</sub> (002)	35.25	0.2728	RT – 150 °C	CuIn <sub>2</sub> (002)
C	35.85	0.2681	> 380 °C	Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub> '(002)
CuIn <sub>2</sub> (211)	36.50	0.2634	RT – 150 °C	CuIn <sub>2</sub> (211)
In(002)	38.52	0.2496	≈ 150 °C	In(002)
D	39.60	0.2427	150 °C – 300 °C	Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub> (403)
CuIn <sub>2</sub> (112)	40.63	0.2366	RT – 150 °C	CuIn <sub>2</sub> (112)
In(110)	40.90	0.2351	≈ 150 °C	In(110)
Mo(110)	42.67	0.2253	> RT	Mo(110)
E	43.30	0.2220	150 °C – 300 °C	Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub> (11-2)
F	44.20	0.2175	> 150 °C	Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub> (313), Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub> (811), Cu <sub>7</sub> In <sub>3</sub> (-241)
G	45.34	0.2120	RT – 400 °C	Cu(111), CuIn <sub>2</sub> (202)
H	34.7	0.277	> 300 °C	metastabile Modifikation des Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub>
I	25.2	0.381	> 300 °C	metastabile Modifikation des Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub>
J	25.5	0.376	> 300 °C	metastabile Modifikation des Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub>
K	36.6	0.263	> 300 °C	metastabile Modifikation des Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub>
L	54.4	0.177	> 300 °C	metastabile Modifikation des Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub>
M	62.6	0.154	> 300 °C	metastabile Modifikation des Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub>
N	21.3	0.451	> 300 °C	metastabile Modifikation des Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub>

*Tabelle 4-1: Energien, berechnete Gitterabstände unter einem Beugungswinkel von  $\theta = 3.6972^\circ$  und Zuordnungen von gefundenen Beugungsreflexen von Cu-In-Phasen mit dem Temperaturbereich des Auftretens. Eindeutige Zuordnungen wurden durch die entsprechende Namensgebung kenntlich gemacht.*

Bei Temperaturen oberhalb von 150°C verschwinden zunächst die CuIn<sub>2</sub> Reflexe und dann die In-Reflexe. Das Spektrum c in Abbildung 4-9 ist charakteristisch für die Spektren, die zwischen 160°C und 300°C aufgenommen wurden. In diesem Temperaturbereich besteht die Probe aus einem Phasengemisch aus Cu, Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub> und Cu<sub>16</sub>In<sub>9</sub> bzw. Cu<sub>7</sub>In<sub>3</sub>.

Im Spektrum d in Abbildung 4-9 sind die Reflexe B, D und E verschwunden. Das Verschwinden dieser Reflexe wird mit einem Phasenübergang von Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub> zu Cu<sub>16</sub>In<sub>9</sub> in der Tieftemperaturmodifikation  $\eta$  assoziiert. Der zusätzliche Reflex C bei 35.8 keV, der als Cu<sub>16</sub>In<sub>9</sub>'(002) Reflex interpretiert wird, kann exemplarisch für die

Spektren, die im Temperaturbereich zwischen 380 °C und 480 °C gemessen wurden, im Spektrum e in Abbildung 4-9 beobachtet werden. Das Auftreten dieses Reflexes wird mit der Hochtemperaturmodifikation  $\eta'$  des  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  verbunden.

In der Tabelle 4-1 sind die Lagen der Beugungslinien und die Gitterabstände für einen Beugungswinkel  $\theta = 3.6972^\circ$  zusammengestellt. Es wurde dabei die Position des Reflexes aus dem Spektrum ermittelt, das den Reflex bei der niedrigsten Temperatur aufweist. Bei eindeutigen Zuordnungen zu einer Phase erfolgte die Namensgebung gemäss der entsprechenden Netzebene der Phase. Konnte keine eindeutige Zuordnung zu einer Phase getroffen werden, sind mögliche Zuordnungen angegeben.

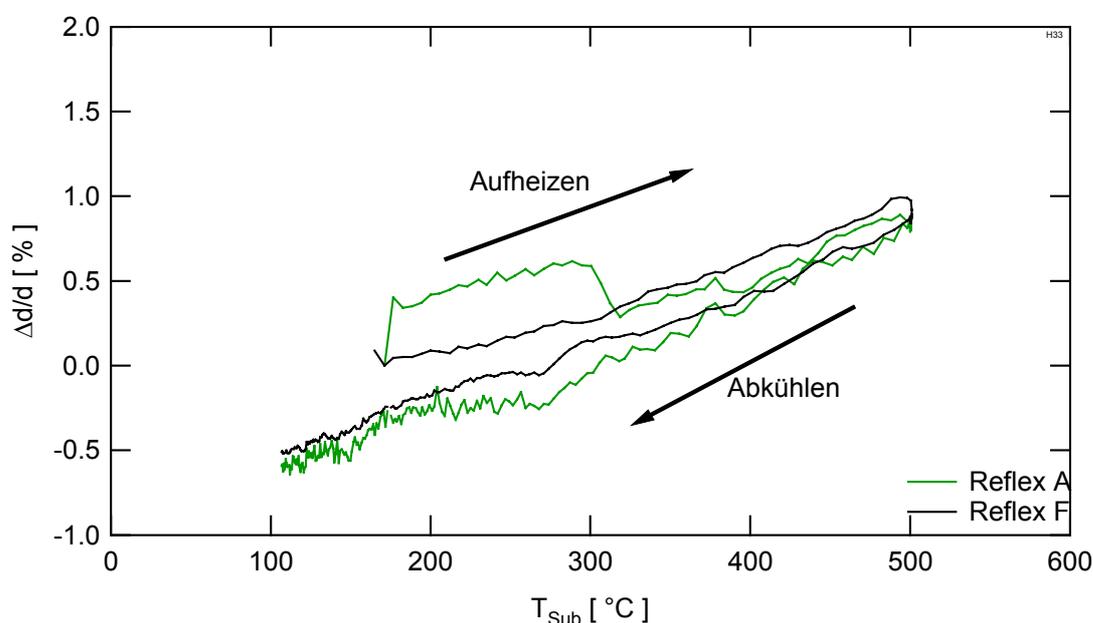


Abbildung 4-11: Relative Änderung der Gitterabstände der Reflexe A (grün) und F (schwarz) auf Grund der thermischen Ausdehnung während des Anlassens eines Cu-In-Films mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8.

Während des Anlassens kann eine temperaturbedingte Verschiebung der Reflexe A und F beobachtet werden. Die gemessene relative Änderung der Gitterabstände der Reflexe A und F ist in Abbildung 4-11 dargestellt. Man kann deutlich erkennen, dass mit zunehmender Temperatur die Gitterabstände größer werden. Es können 2 Bereiche einer linearen Längenausdehnung festgelegt werden. Im Temperaturbereich von ca. 100-270 °C wurde ein linearer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha = (3.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$  und im Temperaturbereich von ca. 270-500 °C  $\alpha = (3.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$  bestimmt.

In der Aufheizphase kann man bei einer Temperatur von ca. 310 °C einen Sprung in der relativen Änderung des Gitterabstandes des Reflexes A beobachten. Die Ursache für diese Unstetigkeit liegt in dem Phasenübergang  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9 \rightarrow \text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und

dem damit veränderten Gitterabstand des dargestellten Reflexes. Dieser Bereich wurde bei der Berechnung der Ausdehnungskoeffizienten nicht berücksichtigt. Der Unterschied der Gitterparameter zwischen dem Aufheiz- und dem Abkühlabschnitt ist durch die Temperaturmessung bedingt.<sup>3</sup>

Zu keinem Zeitpunkt des Experiments konnten binäre oder ternäre molybdänhaltige Verbindungen beobachtet werden. Außerdem konnten keine oxidischen Phasen nachgewiesen werden. Damit kann man die so durchgeführten Experimente dazu benutzen, Phasenumwandlungen am Cu-In-System zu studieren. Im folgenden Abschnitt wird der zeitliche Verlauf der Existenz der einzelnen Cu-In-Phasen während des Anlassens einer Probe mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8 näher beschrieben.

### 4.2.1.2 Anlassen von Cu-In-Schichten mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8

Als Beispiel für den Reaktionspfad bei Cu-reich präparierten Cu-In-Filmen beim Anlassen in einer verdünnten schwefelfreien Atmosphäre dient eine Probe, die ein Cu-In-Verhältnis von 1.8 hat. Dieses Cu-In-Verhältnis wurde durch ein Schichtpaket von 529 nm Kupfer und 648 nm Indium realisiert. Eine so präparierte Probe wurde innerhalb von 30 min von Raumtemperatur auf 500°C erwärmt ( Heizrate: 17K/min ). Die Temperatur wurde dann 10 min bei der Toptemperatur von 500 °C konstant gehalten, ehe die Probe ohne externe Kühlung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Ein Prozess mit einem solchen Temperaturprofil wird im Folgenden als Standardprozess bezeichnet. Die Ergebnisse dieses Experiments sind im Existenzdiagramm in Abbildung 4-12 zusammengefasst.

Im oberen Teil von Abbildung 4-12 sind die Substrattemperatur in blau auf der rechten Achse und das Streulichtsignal in rot auf der linken Achse in ihrem zeitlichen Verlauf dargestellt. Es sind markante Punkte in der Streulichttransienten mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  bezeichnet. In den unteren Teilen von Abbildung 4-12 sind die normierten Intensitäten einiger Reflexe gezeigt. Dabei sind die energetischen Positionen der Reflexe und die Zuordnungen zu einer bestimmten Phase angegeben. Eine Übersicht der aus Abbildung 4-12 gewonnenen Informationen befindet sich in Tabelle 4-2. Es sind dabei die charakteristischen Signaturen der LLS- bzw. EDXRD-Daten durch griechische Buchstaben gekennzeichnet.

Zu Beginn des Experiments bei Raumtemperatur konnten die Phasen  $\text{CuIn}_2$  und Cu nachgewiesen werden. Das entspricht der gleichen Phasenzusammensetzung, die man bei sequentiell aufgetragenen Cu-In-Schichten 24h nach der Abscheidung

---

<sup>3</sup> Nimmt man an, dass Heizstrahlung im Glassubstrat besser als im metallischen Thermolement absorbiert wird, so müsste in der Aufheizperiode die Temperatur auf dem Substrat etwas höher liegen als die Referenztemperatur. Beim Abkühlen ergibt sich der gleiche Effekt, wobei die Temperatur auf dem Substrat auf Grund der höheren thermischen Masse gegenüber der Referenztemperatur erhöht ist. Der Effekt im Aufheizen ist größer als der Effekt beim Abkühlen, so dass die beobachtete Temperaturdifferenz entsteht.

beobachten kann [81].

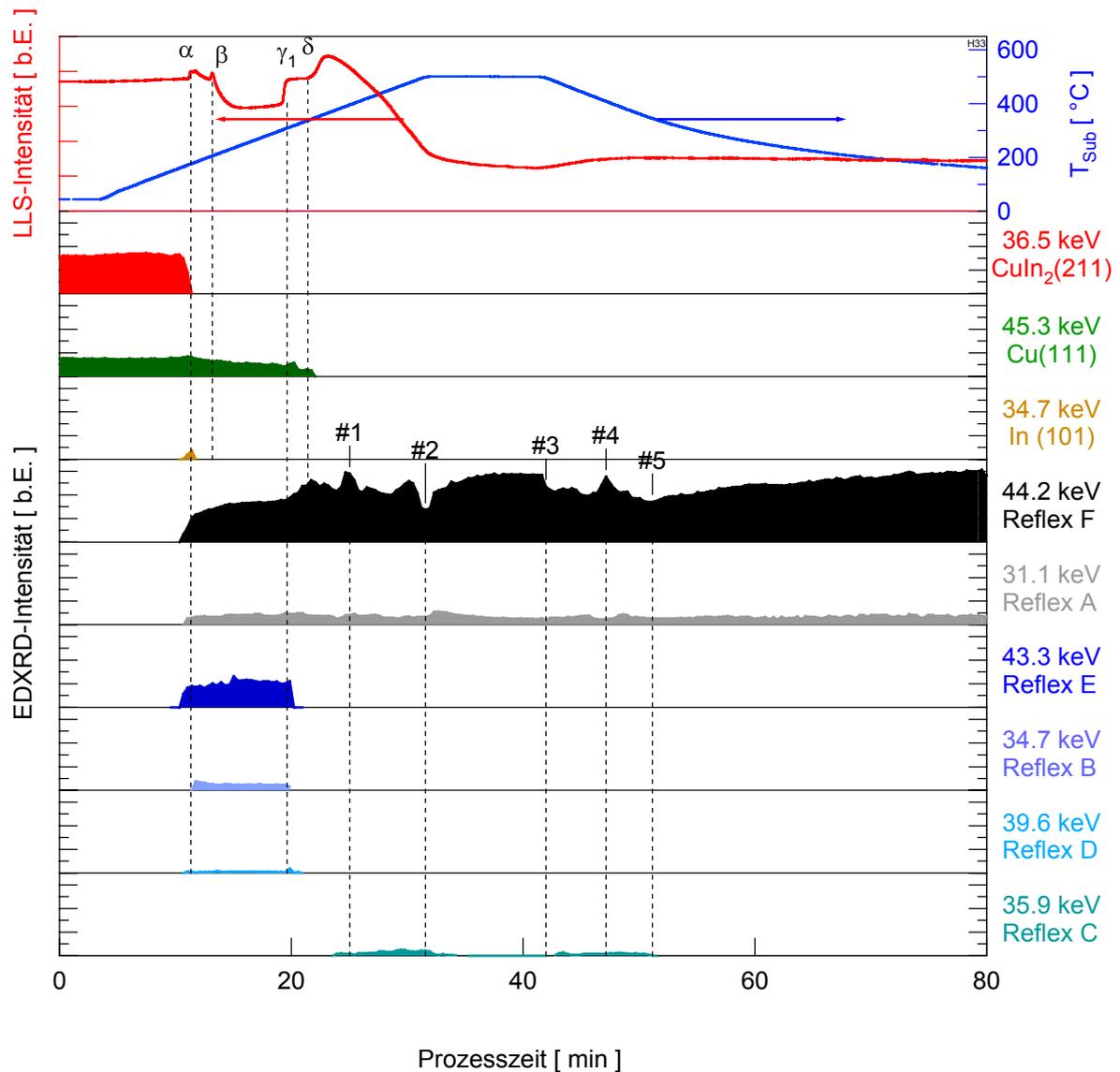


Abbildung 4-12 Streulichttransiente, Temperaturprofil und Existenzdiagramme einer mit dem Standardprozess angelassenen Probe mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8. Die gestrichelten Linien verweisen auf die zeitliche Koizidenz zwischen markanten Punkten in der Streulichttransienten und in den Existenzdiagrammen

Erreicht die Substrattemperatur die Zerfallstemperatur von  $\text{CuIn}_2$ , dann verschwinden die  $\text{CuIn}_2$ -Beugungsreflexe. Es treten der Reflex B bei 34.7 keV sowie die Reflexe bei 38.5 keV und 40.9 keV auf, die dem kristallinen Indium in einer tetragonalen flächenzentrierten Struktur zugeordnet werden. In der Abbildung 4-12 ist exemplarisch der Reflex bei 34.7 keV gezeigt.

## 4 Experimente und Ergebnisse

Zeitpunkt	T <sub>Sub</sub>	Methode	Kennzeichen	Interpretation
0	(40±10)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	hohe Streulichtintensität CuIn <sub>2</sub> - und Cu-Reflexe beobachtbar	Vorliegen eines Schichtpakets aus CuIn <sub>2</sub> und Kupfer bei Raumtemperatur nach [81]
α	(150±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Maximum der Streulichtintensität CuIn <sub>2</sub> -Reflexe verschwinden Indium-Reflexe sowie die Reflexe A, B, D, E und F erscheinen	Freiwerden von Indium durch intermetallischer Phasenüber- gang gemäß ( 4.7 ) <sup>4</sup>
α-β	150-160°C	<b>EDXRD:</b>	Intensität der Kupferreflexe nimmt ab und Intensität des Reflexes F nimmt zu	Verbrauch von Kupfer durch intermetallische Legierungs- bildung
β	(160±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Abfall der Streulichtintensität Indium-Reflexe verschwinden	Schmelzpunkt von Indium
γ <sub>1</sub>	(320±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Anstieg der Streulichtintensität Reflexe B, D und E verschwinden	Freiwerden von Indium durch intermetallischen Phasen- übergang gemäß ( 4.10 )
δ	(340±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Anstieg der Streulichtintensität Cu-Reflexe nicht mehr nachweis- bar	Beendigung der reaktiven Dif- fusion von Indium in Kupfer
α-δ	150-340°C	<b>EDXRD:</b>	Intensität der Kupferreflexe nimmt ab	Reaktive Diffusion von Indium in die Kupferschicht unter der Bildung einer Cu-reichen Le- gierung gemäß ( 4.8 ) und ( 4.9 )
#1-#5		<b>EDXRD:</b>	Charakteristische Signaturen in der Intensität des Reflexes F	Wechsel zwischen mehreren Modifikationen von Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub> im Einklang mit [16]
#1-#2 #3-#5	390-490°C 490-350°C	<b>EDXRD:</b>	Reflex C ist beobachtbar	Identifikation von mindestens drei Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub> -Modifikationen gemäß Tabelle 4-3

*Tabelle 4-2: Charakteristische Signaturen im Verlauf der Laserlichttransienten (LLS) und der Reflexintensitäten (EDXRD) während des Anlassens von Cu-In-Vorläuferschichten mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8. Die bezeichneten Zeitpunkte beziehen sich auf die Abbildung 4-12. Zur Erläuterung der Interpretationen siehe auch den Diskussionsteil.*

Außerdem kann man nun die Reflexe A, D, E und F beobachten. Nach den

<sup>4</sup> Eine eindeutige Zuordnung der Reflexe B, D und E ausschließlich zur Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub>-Phase folgt zusammen mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2.1.3.

Ergebnissen der Experimente aus dem Abschnitt 4.2.1.3 werden diese Reflexe der Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  zugeordnet. Drei Spektren später verschwinden die Beugungsreflexe des Indiums auf Grund des Überschreitens der Schmelztemperatur des Indiums wieder. Die Beobachtung von kristallinem Indium nach dem Zerfall von  $\text{CuIn}_2$  ist im Einklang mit der publizierten  $\text{CuIn}_2$  Zerfallstemperatur von  $148^\circ\text{C}$ . Der Reflex B verschwindet nicht völlig. Es bleibt ein schwacher und breiter Reflex zurück. Dieser Reflex kann ebenfalls der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase zugeordnet werden. Die Unterscheidung zwischen dem  $\text{In}(101)$ - und  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9(312)$ -Reflex kann über die Halbwertsbreiten und den Temperaturbereich des Auftretens vom Reflex B eindeutig getroffen werden.

Bei schnelleren Aufheizrampen konnte kein kristallines Indium nachgewiesen werden. Das kann durch die Kinetik der beteiligten Phasenumwandlungen verursacht sein. Nachdem Indium beim Zerfall von  $\text{CuIn}_2$  freigesetzt wurde, müssen die einzelnen Indiumatome in einer neuen Kristallstruktur kristallisieren. Das Substrat wird in der Zeit der Bildung der Indiumkeime und des Wachstums der Keime weiter erwärmt. Während dieser Zeit steigt die Temperatur bei schnellen Heizrampen über die Schmelztemperatur des Indiums und die Kristalle zerfallen, bevor sie groß genug sind, um mit der Röntgenbeugungsmethode nachgewiesen werden zu können. Bei einer Heizrampe von  $17\text{ K/min}$ , einem Temperaturabstand von ca.  $8\text{ K}$  zwischen dem  $\text{CuIn}_2$ -Zerfall und der Indiumschmelztemperatur sowie einer zeitlichen Auflösung von  $15\text{ s}$  sollte man Indium nur in höchstens 3 Spektren beobachten können. In der Tat zeigen nur 3 Spektren Beugungsreflexe von kristallinem Indium, wobei die Intensität kontinuierlich ansteigt, ehe die Reflexe verschwinden.

Die zeitliche Koinzidenz der Auflösung von  $\text{CuIn}_2$  und der Bildung von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  legt nahe, dass es sich um einen Phasenübergang  $\text{CuIn}_2 \rightarrow \text{Cu}_{11}\text{In}_9$  handelt. Dieser Phasenübergang erfordert entweder die Eindiffusion von Kupfer in  $\text{CuIn}_2$  oder die Ausdiffusion von Indium aus  $\text{CuIn}_2$ . Der zeitliche Verlauf des Kupfersignals gibt Auskunft über den Mechanismus dieses Phasenüberganges. Da sich die relative Intensität des  $\text{Cu}(111)$ -Anteils an der Intensität des Reflexes G bei der initiellen Bildung von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  nicht ändert, kann bei dieser Reaktion von einem Zerfall von  $\text{CuIn}_2$  gesprochen werden. Es wird folgende Reaktion vorgeschlagen:



Erst nachdem bereits ein großer Anteil an  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  durch den Zerfall von  $\text{CuIn}_2$  gebildet wurde, beginnt die Intensität der Cu-Reflexe abzunehmen. Mit zunehmender Substrattemperatur bleiben die Intensitäten der Reflexe B, D und E konstant, während die Reflexe A und F ansteigen. Letztere könnten prinzipiell als  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9(311)$ - und als  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9(313)$ -Reflexe indiziert werden. Ihr Zuwachs wird jedoch dem Entstehen einer neuen Phase zuzuschreiben sein, da sie ebenfalls den Phasen  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  zugeordnet werden können. Wie in 2.1.2.1.5 beschrieben wurde, kann im

Rahmen der benutzten Energieauflösung eine Unterscheidung zwischen  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  nicht auf der Basis energetischer Reflexlagen getroffen werden. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 150 °C wurde von DZIONK et al. [8] und ROY et al. [20] eine Indiumdiffusion über Korngrenzen als dominierender Diffusionsmechanismus in Cu-In-Filmen angegeben. Da sowohl  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  als auch  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  Indiumdefizitstrukturen besitzen, können die Indiumfehlstellen die Voraussetzung für einen schnellen Diffusionsmechanismus sein. Die Zuwächse der Intensitäten der Reflexe A und F werden deshalb der Bildung der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phase gemäß ( 4.8 ) oder der  $\text{Cu}_7\text{In}_3$ -Phase gemäß ( 4.9 ) zugeordnet.



Zum Zeitpunkt  $\gamma_1$  bei 319 °C verschwinden die Reflexe B, D sowie E. Die Intensität des Reflexes F steigt an. Dieses Verhalten kann durch den Zerfall von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  unter Bildung von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  interpretiert werden. Laut Phasendiagramm müsste  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  in  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und flüssiges Indium bei einer Temperatur von 307 °C zerfallen. Es wird das Auftreten folgender Zerfallsreaktion vorgeschlagen:



Die Reflexe A und F werden ab dem Zeitpunkt  $\gamma_1$  den Gitterabständen der (1 12 1)- und (811)-Ebene des  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  zugeordnet. Damit werden hier 2 getrennte Reaktionspfade zur Phase  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  vorgeschlagen, die unabhängig voneinander ablaufen. Erstens die Eindiffusion von Indium in die Kupferschicht, die zum Zeitpunkt  $\alpha$  einsetzt und zweitens die Phasenumwandlung des  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  gemäß Gleichung ( 4.10 ). Gemäss des geometrischen Aufbaus der Vorläuferschicht wird sich der erste Reaktionspfad in größerer Schichttiefe ereignen.

Im weiteren Verlauf des Experiments kann man weitere Unstetigkeiten ( #1 - #5 ) in der Intensität des Reflexes F beobachten. Dabei treten die Maxima #1 und #4 jeweils bei Temperaturen von ca. 400°C und die Minima #2 und #3 bei Temperaturen knapp unterhalb von 500°C auf. Zusätzlich kann der Reflex C bei 35.8 keV in einem Temperaturbereich zwischen ca. 380°C und ca. 480°C in der Aufheizperiode bzw. ca. 480°C und ca. 350°C in der Abkühlperiode beobachtet werden. Es besteht eine Korrelation zwischen dem Auftreten des Reflex C und den charakteristischen Punkten #1, #2, #3 und #5. So tritt der Reflex C zwischen den Zeitpunkten #1 und #2 in der Aufheizperiode sowie zwischen #3 und #5 in der Abkühlperiode auf. Eine mögliche Interpretation sind das Auftreten mehrerer Hochtemperaturmodifikationen von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ . Es erfolgt eine Zuordnung des Reflexes C zum  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9'(002)$ . Wie oben bereits darge-

legt, kristallisiert  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  in einer teilweise aufgefüllten NiAs-Struktur. Die Auffüllung erfolgt durch eine unvollständige Besetzung von tetragonalen Zwischengitterplätzen in der NiAs-Struktur durch die gegenüber der Stöchiometrie überschüssigen Kupferatome [15]. Die verschiedenen Ordnungen dieser besetzten Zwischengitterplätze könnten zu verschiedenen Modifikationen führen. Bei der Umwandlung von einer Modifikation der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phase in eine andere könnten sich die Strukturparameter des Reflexes F ändern, was zu der Ausbildung von Maxima und Minima führt. Diese Interpretation der Messergebnisse legt nahe, dass mehr als eine Hochtemperaturmodifikation der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phase existiert. Da nicht alle oben beschriebenen Signaturen der Intensität des Reflexes F bei Experimenten mit Aufheizrampen von 24 K/min, 48 K/min, 69 K/min, 96 K/min und 160 K/min beobachtet werden, könnte es sich um metastabile Modifikationen der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phase handeln. In der Tabelle 4-3 sind die beobachteten Reflexe A, C und F und der Temperaturbereich ihres Auftretens zur Unterscheidung der 3 Modifikationen der  $\eta$ -Phase zusammengefasst.

Phase	Reflex A	Reflex C	Reflex F	Temperaturbereich
$\eta$	X		X	RT – 380 °C
$\eta'$	X	X	X	380 °C – 480 °C
$\eta''$	X		X	480 °C – 500 °C

*Tabelle 4-3:  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phasenidentifikation anhand der auftretenden Reflexe und des Temperaturbereiches des Auftretens der Reflexe*

Eine Unterscheidung der Modifikationen des  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  kann durch das reversible Auftreten des Reflexes C bei Temperaturen zwischen 380 °C und 480 °C getroffen werden. Die Phase, die in diesem Temperaturbereich stabil ist, wird mit  $\eta'$  bezeichnet. Die  $\eta$ -Phase ist die Niedertemperaturphase. Sie ist von Raumtemperatur bis ca. 380°C stabil. Die Phase  $\eta''$  existiert bei Temperaturen über 480°C. Die Reflexe A und F können bei Temperaturen über 300 °C allen Modifikationen der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phase zugeordnet werden. ELDING-PONTÉN et al. [29] haben 1997 das  $\eta$ -Phasenfeld mit Elektronenbeugung untersucht. Es wurden dabei im Existenzgebiet der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phase ebenfalls 3 Modifikationen gefunden. Die Strukturen sind eng miteinander verwandt und mit Röntgenbeugung nur schwer zu unterscheiden.

Die Ähnlichkeit der Strukturen und das Auftreten metastabiler Phasen könnten die Ursachen für die oben beschriebenen Unterschiede der publizierten Phasendiagramme sein. Auch JAIN et al. [16] berichteten von weiteren Modifikationen der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phase. Da dort keine Angaben zu den Raumgruppen dieser Modifikationen gemacht wurden, können in der vorliegenden Arbeit keine weiterführenden Schlüsse gezogen werden.

Wiederholungen der Anlasseexperimente an derselben Probe ergaben keine weiteren

Phasenübergänge. Es können lediglich die Phasenübergänge des  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  beobachtet werden. Die Probe befindet sich demzufolge nach dem Standardprozess nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht.

In der Streulichttransienten in Abbildung 4-12 macht sich der Zerfall von  $\text{CuIn}_2$  durch ein Maximum der Intensität an der Markierung  $\alpha$  bemerkbar. Mit dem Verschwinden der Indiumbeugungsreflexe kann man ein weiteres Maximum in der Streulichtintensität ( Markierung  $\beta$  in Abbildung 4-12 ) beobachten. In der Folge fällt das Signal auf einen konstanten Wert ab. Eine Erklärung für den konstanten Wert wäre das Verschwinden des Indiums von der Oberfläche durch eine Diffusion entlang der Korngrenzen in die Kupferschicht. Die Oberfläche besteht dann nur noch aus  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und es ergibt sich eine konstante Streulichtintensität. Da die Reaktion des Indiums mit dem Kupfer zu  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  bzw.  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  innerhalb der Cu-Schicht stattfindet ( nicht an der Oberfläche des gesamten Filmes! ), wird die Streulichtintensität nicht beeinflusst. Am Punkt  $\gamma_1$  steigt die Streulichtintensität wieder an. Die Ursache für diesen Anstieg hängt mit dem Zerfall von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  zusammen. Über die genaue Ursache kann wegen fehlender Informationen bezüglich der Leitfähigkeit und der Rauigkeit der Schicht zu diesem Zeitpunkt des Anlassens hier nur vermutet werden. Eine mögliche Erklärung ist die Änderung des Brechungsindex der Oberfläche und damit ein Anstieg des Reflexionsvermögens. Auch sind eine zwischenzeitliche Erhöhung der Rauigkeit oder die Ausbildung von periodischen Strukturen auf Grund der Tröpfchenbildung von flüssigem Indium denkbar. Weitere Aussagen werden im Abschnitt 4.2.1.3 getroffen. Die Streulichtintensität steigt am Punkt  $\delta$  an, erreicht ein Maximum und fällt dann zu kleineren Werten ab, ehe sie beim Abkühlen wieder leicht ansteigt. Nach dem Verschwinden des Reflexes C bleibt die Streulichtintensität konstant.

### 4.2.1.3 Anlassen von Cu-In-Schichten mit einem Cu-In-Verhältnis kleiner als 1.8

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Anlasseexperimente von Cu-In-Schichten mit einem Cu-In-Verhältnis kleiner als 1.8 vorgestellt. Exemplarisch für die Experimente mit Cu-In-Verhältnissen von 1.4, 1.0 und 0.7 soll ein Experiment dienen, bei dem ein Schichtpaket aus 350 nm Kupfer und 800 nm Indium präpariert wurde. Die Schichtdicken entsprechen einem eingestellten Cu-In-Verhältnis von 1.0. In Abbildung 4-13 sind exemplarische Spektren einer Probe mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.0, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, dargestellt.

Im Spektrum a in Abbildung 4-13, das bei Raumtemperatur gemessen wurde, kann man, wie im Cu-reichen Experiment, die Reflexe der Phasen  $\text{CuIn}_2$  und Cu beobachten. Dabei sind die Intensitäten der Reflexe von  $\text{CuIn}_2$  gegenüber dem Experiment mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8 erhöht. Durch die erhöhte Stoffmenge an Indium, die beim Experiment mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.0 verwendet wurde,

bildet sich eine höhere Stoffmenge an  $\text{CuIn}_2$ .

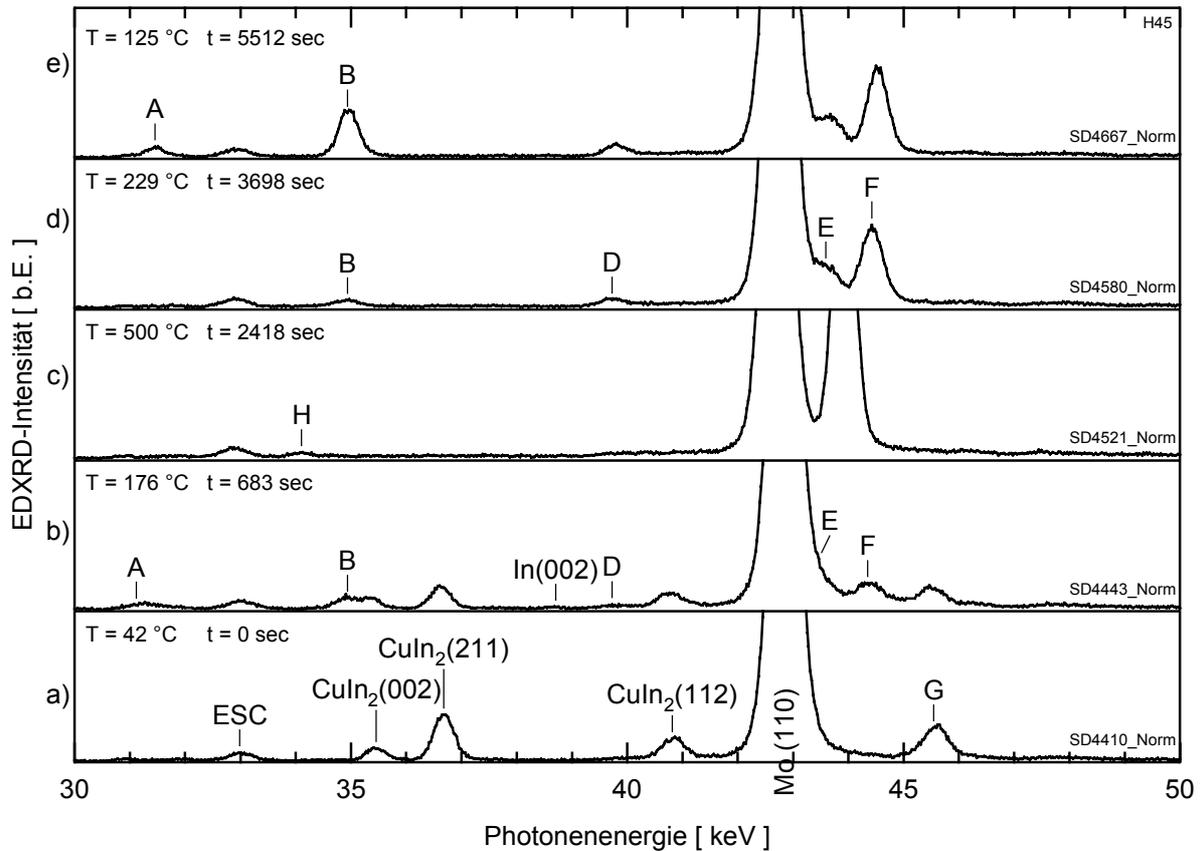


Abbildung 4-13: EDXRD-Spektren von Cu-In-Filmen auf mit Molybdän beschichtetem Glas mit  $n_{\text{Cu}}/n_{\text{In}} = 1.0$  bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren wurden unter einem Beugungswinkel von  $\theta = 3.6972^\circ$  aufgenommen. Die Indizierung erfolgte gemäss Tabelle 4-1.

Es können im Spektrum b in Abbildung 4-13 bei einer Temperatur von  $176^\circ\text{C}$  der Reflex B und ein Reflex bei  $38.5\text{ keV}$  beobachtet werden. Beide Reflexe werden dem kristallinen Indium zugeordnet. Die Reflexe des Indiums sind wie im Cu-reichen Experiment für eine Folge von 3 Spektren (entsprechend  $45\text{ sec}$ ) beobachtbar. Wiederum verschwindet der Reflex B nicht vollständig. Außerdem treten die Reflexe A, D, E und F auf, die der Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  zugeordnet werden können.

Das Spektrum c in Abbildung 4-13 ist charakteristisch für Temperaturen oberhalb von  $350^\circ\text{C}$ . Man kann die Reflexe F und H (bei  $34.1\text{ keV}$ ) beobachten. Der Reflex F ist auf Grund der erhöhten Temperatur zu kleineren Energien verschoben und kann ebenfalls der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9(811)$ -Gitterebene zugeordnet werden. Der Reflex A kann im Gegensatz zum Cu-reichen Experiment bei dieser Temperatur nicht mehr beobachtet werden.

Ein für die Abkühlperiode charakteristisches Spektrum bei Temperaturen zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $150^\circ\text{C}$  ist das Spektrum d in Abbildung 4-13. Es zeigt die Reflexe B, D,

E und F. Diese Reflexe werden der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase zugeordnet. Im Spektrum e in Abbildung 4-13, das bei  $125^\circ\text{C}$  in der Abkühlperiode aufgenommen wurde, ist zusätzlich zu den  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Reflexen noch der In (101)-Reflex bei  $34.7\text{ keV}$  und der Reflex A beobachtbar. In Abbildung 4-14 ist das Existenzdiagramm des Experiments mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.0 und einer Aufheizrate von  $17\text{ K/min}$  dargestellt.

Die Ergebnisse und Interpretationen dieses Experimentes sind als Übersicht in Tabelle 4-4 zusammengestellt. Im folgenden werden lediglich Änderungen gegenüber dem Experiment mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8 dargelegt.

Bis zum Zeitpunkt  $\gamma_1$  verläuft das hier vorgestellte Experiment bis auf den Zeitpunkt des Verschwindens des Cu(111)-Reflexes identisch mit dem Experiment aus Abschnitt 4.2.1.2. Der Cu(111)-Reflex kann bereits ein Spektrum nach dem Verschwinden der  $\text{CuIn}_2$ -Reflexe, also 17 Sekunden später, nicht mehr beobachtet werden. Nach dem Verschwinden des Cu(111)-Reflexes bleiben die Intensitäten aller Reflexe konstant. Zum Zeitpunkt  $\gamma_1$  kann kein Anstieg der Intensitäten der Reflexe A und F im Gegensatz zum Cu-reichen Experiment beobachtet werden.

Im Anschluss an das Verschwinden der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Reflexe ( Reflexe B, D und E ) nimmt die Intensität des Reflexes A ab, ehe der Reflex bei  $500^\circ\text{C}$  völlig verschwunden ist. Der Reflex F wird nun sehr instabil. Die Intensität des Reflexes schwankt deutlich, wobei der Reflex bei schnelleren Rampen bei einigen Spektren völlig verschwindet. Außerdem treten nun die neuen Reflexe I bei  $25.2\text{ keV}$ , J bei  $25.5\text{ keV}$ , K bei  $36.6\text{ keV}$  und L bei  $54.4\text{ keV}$  auf. Diese Reflexe treten nicht ständig zusammen auf, so dass eine Zuordnung zu einer bekannten CuIn-Phase nicht möglich war. Außerdem konnte man für ein Cu-In-Verhältnis die Reflexe M und N in einigen Spektren beobachten. Eine mögliche Erklärung wäre die Instabilität der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phase auf Grund des nun sehr hohen Überschusses an Indium. Das Auftreten der zusätzlichen Reflexe könnte durch die Bildung metastabiler Modifikationen der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phase erklärt werden. Das System nimmt wieder einen stabilen Zustand ein, wenn beim Abkühlen des Substrates die Temperatur unterhalb von ca.  $300^\circ\text{C}$  gesunken ist. Dann kann man wieder die Reflexe B, D und E in den EDXRD-Spektren beobachten. Das Auftreten dieser Reflexe bei Temperaturen unterhalb von ca.  $300^\circ\text{C}$  ist die Grundlage für die Zuordnung der Reflexe B, D und E zu der Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ . Der Reflex A, der in der Aufheizperiode aufgetreten ist, kann hierbei zunächst nicht nachgewiesen werden<sup>5</sup>. Dieser Reflex tritt erst bei Temperaturen unterhalb der Indiumschmelztemperatur auf. Zusätzlich nimmt die Intensität des Reflexes B zu und die Halbwertsbreite dieses Reflexes ab. Dieses Verhalten kann mit der Kristallisation des überschüssigen Indiums und einer Umkristallisation der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase erklärt werden. Beim nochmaligen Anlassen verschwinden die Reflexe des Indiums bereits bei Tem-

---

<sup>5</sup> Im Experiment mit einem Cu-In-Verhältnis von 0.7 konnte der Reflex A dagegen schon zum Zeitpunkt  $\gamma_2$  beobachtet werden.

peraturen von ca. 150 °C, während man die Reflexe der Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub>-Phase bei Temperaturen oberhalb von 300°C nicht mehr beobachten kann.

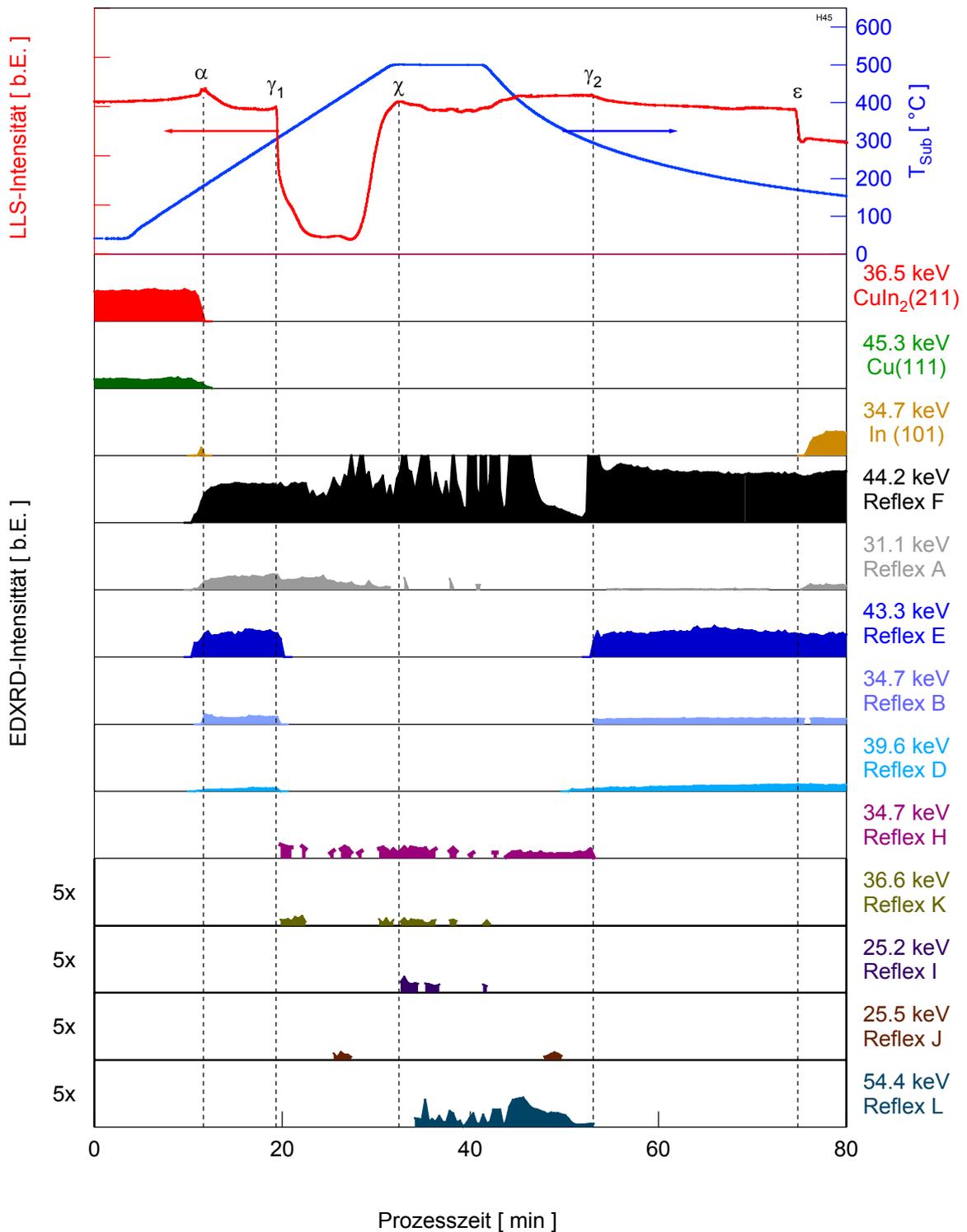


Abbildung 4-14: Streulichttransiente, Temperaturprofil und Existenzdiagramme einer mit dem Standardprozess angelassenen Probe mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.0

## 4 Experimente und Ergebnisse

Zeitpunkt	T <sub>Sub</sub>	Methode	Kennzeichen	Interpretation
0	(40±10)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	hohe Streulichtintensität CuIn <sub>2</sub> - und Cu-Reflexe beobachtbar	Vorliegen eines Schichtpakets aus CuIn <sub>2</sub> und Kupfer bei Raumtemperatur nach [81]
α	(150±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Maximum der Streulichtintensität CuIn <sub>2</sub> -Reflexe verschwinden Indium-Reflexe sowie die Reflexe A, B, D, E und F erscheinen	Freiwerden von Indium durch intermetallischen Phasen- übergang gemäß ( 4.7 )
α-γ <sub>1</sub>	150-320°C	<b>EDXRD:</b>	Intensität en der Reflexe A, B, D, E und F bleiben nach dem Verschwinden der Kupferreflexe konstant	Bildung eines Phasenge- mischtes aus Indium und Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub>
γ <sub>1</sub>	(320±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Abfall der Streulichtintensität Reflexe B, D und E verschwinden Intensitäten der Reflexe A und F bleiben konstant	Freiwerden von Indium durch intermetallischen Phasen- übergang gemäß ( 4.10 )
χ	(500±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Maxium in der Streulichtintensität Reflex A ist verschwunden	
γ <sub>1</sub> -γ <sub>2</sub>	>310°C	<b>EDXRD:</b>	kurzzeitiges und unkorreliertes Auftreten der Reflexe H, K, I, J, L, M und N <sup>6</sup> ständiger Intensitätswechsel des Reflexes F	Aufgrund des Indiumüber- schusses wird die Phase Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub> instabil, Auftreten anderer wahrscheinlich meta- stabiler Modifikationen von Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub> als im Fall mit Cu-In- Verhältnis von 1.8
γ <sub>2</sub>	(310±20)°C	<b>EDXRD:</b>	Reflexe B, D und E erscheinen Reflex F ist stabil	Kristallisation von Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub>
ε	(165±20)°C	<b>EDXRD:</b>	In-Reflexe sind beobachtbar Reflex A ist beobachtbar	Kristallisation von Indium Rekristallisation von Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub> ( Änderung der Textur )

*Tabelle 4-4: Charakteristische Signaturen im Verlauf der Laserlichttransienten (LLS) und der Reflexintensitäten (EDXRD) während des Anlassens von Cu-In-Vorläuferschichten mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.0. Die bezeichneten Zeitpunkte beziehen sich auf die Abbildung 4-14. Zur Erläuterung der Interpretationen siehe auch den Diskussionsteil.*

Eine unterschiedliche Textur der Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub>-Phase in der Aufheiz- und Abkühlperiode

<sup>6</sup> Es treten für verschiedene Cu-In-Verhältnisse unterschiedliche Reflexe auf. Eine Korrelation untereinander und zu bekannten Modifikationen der Cu<sub>16</sub>In<sub>9</sub>-Phase konnte nicht gefunden werden.

wurde von ORBEY et al. [28] gefunden. In dieser Arbeit wurde das Anlassen von dünnen Cu-In-Schichten mittels Hochtemperaturröntgenbeugung untersucht. Der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -(311)-Reflex tritt dabei in der Aufheizperiode erst ab Temperaturen über  $350^\circ\text{C}$  auf, konnte jedoch nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur gemessen werden. Obwohl der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -(311)-Reflex in der Arbeit von ORBEY et al. nicht in der Aufheizperiode aufgetreten ist, wurde  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  als vorhandene Phase sowohl in der Aufheiz- als auch in der Abkühlperiode identifiziert. Die Experimente von ORBEY et al. und die eigenen Experimente können durch die Bildung von unterschiedlichen Texturen, je nach Präparation der dünnen Cu-In-Schichten, erklärt werden. Somit kann die Identifikation der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ - und  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phasen gemäß Tabelle 4-5 erfolgen.

Phase	Reflexe						Temperatur
	A	B	D	E	F	H bis N	
$\text{Cu}_{11}\text{In}_9$	(311) Textur	312	403	11-2	313		RT - $300^\circ\text{C}$
$\text{Cu}_{16}\text{In}_9$	1 12 1				811		$300^\circ\text{C} - 480^\circ\text{C}$ nur Aufheizen
$\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ (In)	abnehmend				instabil	instabil	$400^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$

*Tabelle 4-5: Unterscheidung der Phasen  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  anhand der auftretenden Reflexe und des Temperaturbereiches ihres Auftretens bei den Experimenten mit einem Cu-In-Verhältnis  $< 1.8$ . Wenn ein Reflex auftritt, so erfolgte eine Namensgebung durch die entsprechende Gitterebene. Eine Zuordnung zu bekannten Hochtemperaturphasen des  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  konnte bei Temperaturen über  $400^\circ\text{C}$  nicht erfolgen.*

Die Experimente beim Anlassen von Cu-In-Schichten mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.0 führen zu einem ähnlichen Modell der Phasenumwandlungen wie bei den Experimenten aus Abschnitt 4.2.1.2. Die Vorläuferschichten bestehen bei Raumtemperatur aus einem Phasengemisch aus Kupfer und  $\text{CuIn}_2$ . Bei ca.  $150^\circ\text{C}$  zerfällt die Phase  $\text{CuIn}_2$  in  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und Indium. Das freiwerdende Indium diffundiert entlang der Korngrenzen und bildet mit dem Kupfer eine kupferreiche Phase. Das Kupfer ist auf Grund der geringeren Stoffmenge deutlich früher verbraucht als in den Cu-reichen Experimenten. Die Intensitäten aller Reflexe bleiben ab dem Zeitpunkt des Verschwindens der Cu-Reflexe konstant. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass sich auf Grund der Stöchiometrie der Proben ein Phasengemisch aus  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und Indium gebildet hat. Die Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  zerfällt unter der Bildung von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und Indium bei einer Temperatur über  $300^\circ\text{C}$ . Durch den hohen Überschuss an Indium und die hohe Mobilität des Indiums bildet sich keine stabile Phase des  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ . Der

Temperaturbereich zwischen 300°C und 500°C ist durch ein mehrfaches Wechseln der Modifikationen der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phase gekennzeichnet. Dabei treten mehrere metastabile Modifikationen auf. Erst nachdem die Temperatur der Probe auf ca. 300 °C gefallen ist, bildet sich wieder ein stabiler Zustand. Man kann ab einer Temperatur von ca. 300 °C die Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und ab einer Temperatur von ca. 150°C kristallines Indium beobachten. Das Kristallisieren des Indiums ist mit einer Umkristallisation der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase verbunden. Nach dem Anlassen hat sich damit ein dem Phasendiagramm in Abbildung 2-1 genügendes Phasengemisch aus  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und Indium gebildet.

Das Streulichtsignal zeigt, wie schon beim Cu-reichen Experiment, ein Maximum ( $\alpha$ ) zum Zeitpunkt des Zerfalls von  $\text{CuIn}_2$ . Der Abfall der Streulichtintensität zum Zeitpunkt  $\beta$  aus Abbildung 4-12, der mit der Entfernung von Indium von der Oberfläche assoziiert wurde, kann in Abbildung 4-14 nicht beobachtet werden. Daraus kann man schließen, dass sich Indium immer noch an der Oberfläche befindet. Das ist auch verständlich, da bei einem Cu-In-Verhältnis von 1.0 zu diesem Zeitpunkt des Prozesses kein Kupfer mehr spektroskopisch nachgewiesen werden konnte und der Cu-In-Film aus  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und flüssigem Indium besteht.

Im Gegensatz zum Cu-reichen Experiment kann man am Punkt  $\gamma_1$  einen Abfall in der Intensität des diffus gestreuten Lichtes beobachten. Aus Abbildung 4-14 ist ersichtlich, dass der Punkt  $\gamma_1$  mit dem Zerfall von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  zusammenfällt. Durch diesen Zerfall wird nun mehr Indium freigesetzt als im Cu-reichen Experiment. Das Freisetzen von Indium sollte auf Grund der hohen Oberflächenspannung des flüssigen Indiums zu einer erhöhten Rauigkeit und damit zu einem Anstieg in der Streulichtintensität führen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der beobachtete Abfall kann also nur an einer Verringerung des Reflexionsvermögens der Probe liegen. Die Ursache der Abnahme des Reflexionsvermögens könnte mit einer Verringerung der Leitfähigkeit beim Phasenübergang  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9 \rightarrow \text{Cu}_{16}\text{In}_9 + \text{In}$  zu erklären sein.

Zum Zeitpunkt der Markierung  $\chi$  steigt das Streulichtsignal wieder an. Danach kann man kleinere Strukturen erkennen, deren Ursache im Auftreten der metastabilen Modifikationen der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Phase liegen könnte.

Während des Abkühlens kann man einen kleinen Abfall in der Streulichtintensität am Punkt  $\gamma_2$  beobachten. Dieser Abfall fällt mit der Kristallisation der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase zusammen. Durch die sinkende Temperatur des Substrates schließt sich ein Zeitabschnitt leicht abklingender Streulichtintensität an. Zum Zeitpunkt  $\varepsilon$  der Kristallisation des überschüssigen Indiums kann man einen Abfall im Streulichtsignal feststellen.

### 4.2.2 Sulfurisierung einer Kupferschicht

Zur Phasenidentifikation von Kupfersulfidphasen wurde eine 530 nm dicke Kupfer-

schicht präpariert. Diese wurde in einer schwefelhaltigen Atmosphäre mit einer Heizrate von 80 K/min bis auf 400 °C erwärmt. Nach einer Haltezeit von 5 min wurde die Heizung ausgestellt und die Probe passiv bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Toptemperatur wurde niedriger als die Toptemperatur der Sulfurisierung von Kupfer-Indium-Schichten gewählt, da bei höheren Temperaturen die Haftungseigenschaften der Sulfidschicht auf dem Substrat sehr stark nachlassen.

Die charakteristischen Spektren dieser Probe, die während der Sulfurisierung aufgenommen wurden, sind in Abbildung 4-15 dargestellt.

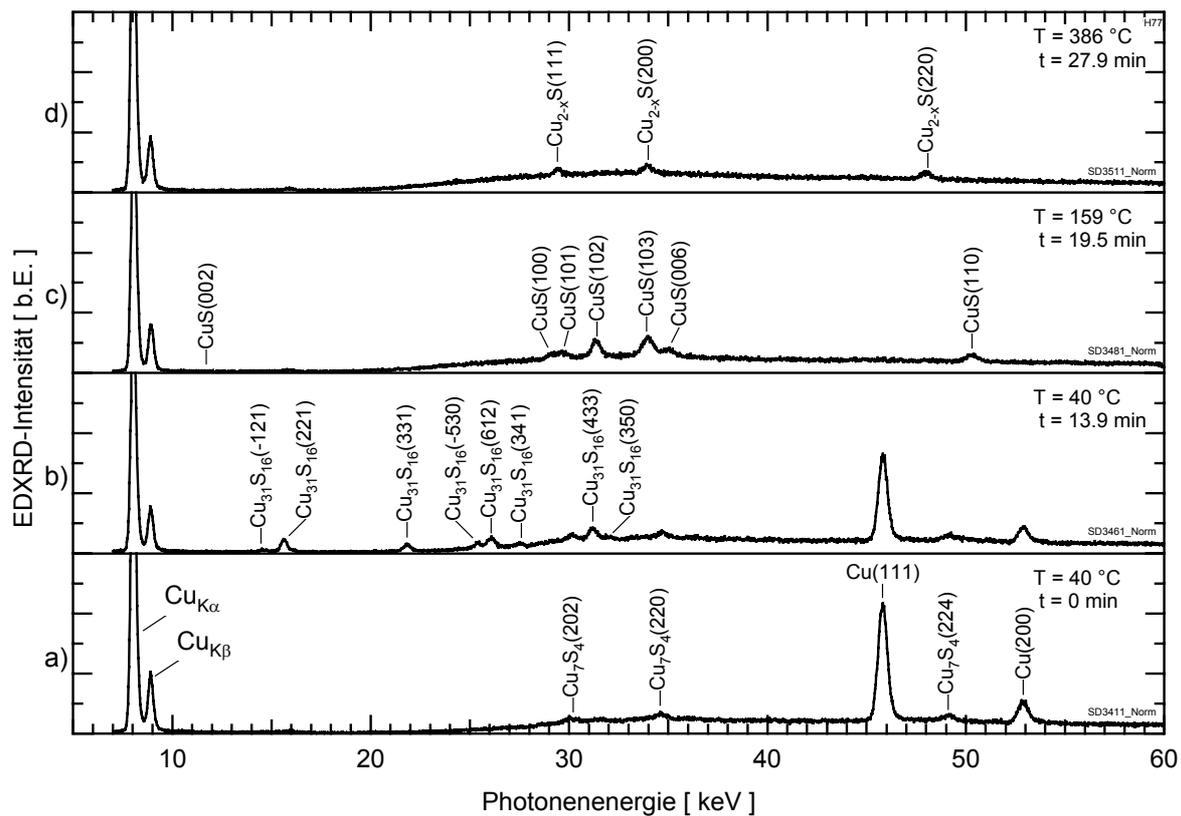


Abbildung 4-15: Charakteristische Spektren, die während der Sulfurisierung einer 530 nm dicken Kupferschicht bei verschiedenen Substrattemperaturen aufgenommen wurden.

Man kann in allen Spektren einen deutlichen Signaluntergrund ab einer Photonenenergie von 24 keV auf Grund der Streuung der Photonen im Glassubstrat beobachten. Da dünne Schichten untersucht worden sind, konnte dieser Einfluss lediglich minimiert jedoch nicht ganz unterdrückt werden. Das Spektrum a in Abbildung 4-15 zeigt den Ausgangspunkt des Experiments nach der Positionierung der Probe im Messaufbau bei einer Temperatur von 40 °C und einem Schwefelpartialdruck kleiner als  $10^{-4}$  Pa. Man kann zusätzlich zu den K-Fluoreszenz- und Beugungslinien von Kupfer intensitätsschwache Beugungsreflexe von Anilite ( $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ) beobachten. Es findet also bereits eine Sulfurisierung der

## 4 Experimente und Ergebnisse

Kupferschicht statt, obwohl die Schwefelquelle noch nicht in Betrieb genommen wurde. Der Schwefelpartialdruck in der Kammer ist demnach ausreichend hoch, damit zumindest eine oberflächige Sulfurisierung beginnen kann.

Im Spektrum b, welches während der Heizperiode der Schwefelquelle und einer Substrattemperatur von 40 °C aufgenommen wurde, sind die Reflexe von Djurleite ( $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ ) zu den oben erwähnten Reflexen hinzugekommen. Das Spektrum c wurde bei einer Arbeitstemperatur der Schwefelquelle von 200 °C und einer Substrattemperatur von 159 °C aufgenommen. Es können in diesem Spektrum nur Reflexe der Phase Covellite ( $\text{CuS}$ ) beobachtet werden. Dieses Spektrum ist charakteristisch für den Temperaturbereich zwischen 85 °C und 220 °C in der Aufheizperiode sowie zwischen 260 °C und Raumtemperatur in der Abkühlperiode. Das Spektrum d zeigt die gemessenen Reflexe der Digenite-Phase ( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ) bei einer Temperatur von 386 °C.

Der zeitliche Verlauf des gesamten Experiments ist im Existenzdiagramm in Abbildung 4-16 dargestellt. Eine Zusammenstellung der Beobachtungen und Interpretationen aus Abbildung 4-16 befindet sich in Tabelle 4-6.

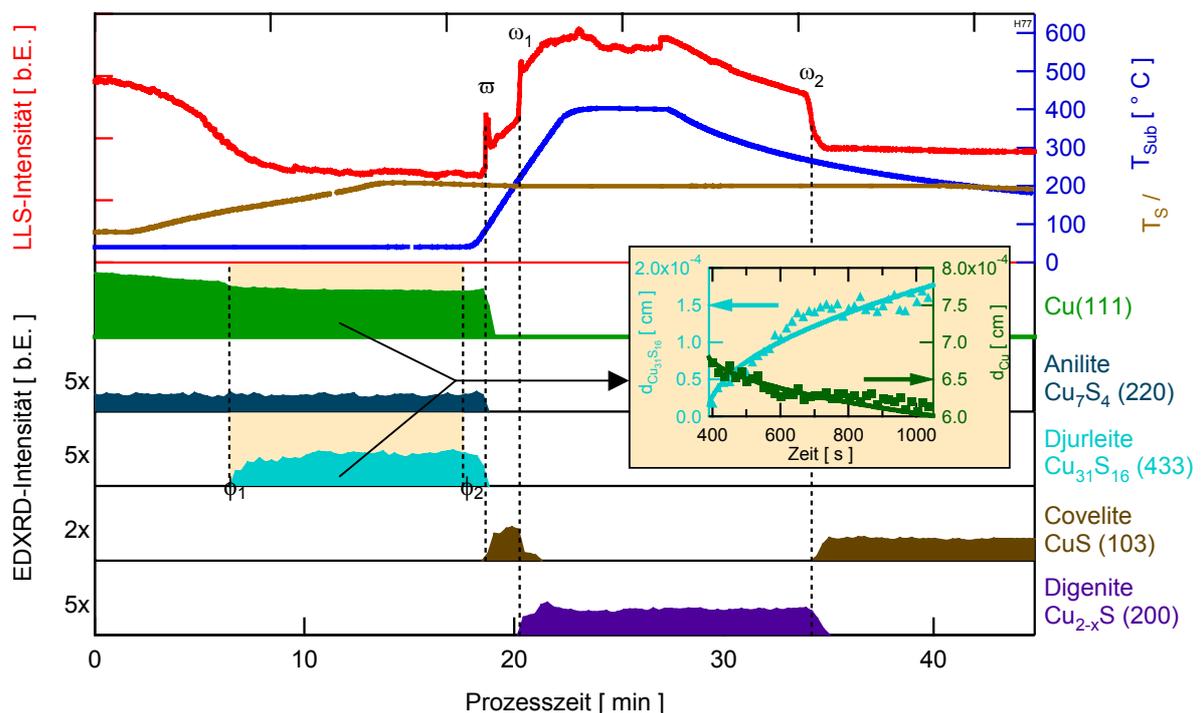


Abbildung 4-16: Existenzdiagramm der Sulfurisierung einer 529 nm dicken Kupferschicht auf einem Glassubstrat. Es ist die Temperatur der Schwefelquelle (braune Linie) in den oberen Teil eingefügt.

Bereits zu Beginn der Datenaufnahme kann man neben den Reflexen von kristallinem Kupfer auch die Reflexe der Phase Anilite beobachten. Trotz zunehmendem Schwefelpartialdruck in den ersten 7 Minuten des Experiments (durch die steigende

Temperatur der Schwefelquelle ) bleibt die Intensität des Anilites nahezu konstant. Die Intensität der Kupferreflexe nimmt dagegen ab. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass sich bei Raumtemperatur eine Kupfersulfidphase bildet, die sich nicht röntgenspektroskopisch nachweisen lässt.

Zeitpunkt	$T_{\text{Sub}}$	Methode	Kennzeichen	Interpretation
0	$(40 \pm 10)^\circ\text{C}$	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	hohe Streulichtintensität Cu- und Anilite-Reflexe beobachtbar	Sulfurisierung von Kupfer beginnt bereits bei Raumtemperatur und niedrigem Schwefelpartialdruck unter der Bildung von Anilite
0- $\phi$	$(40 \pm 10)^\circ\text{C}$	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Abnahme Streulichtintensität Abnahme der Cu-Reflexintensitäten	Bildung einer Kupfersulfidphase, die röntgenspektroskopisch nicht nachgewiesen werden kann
$\phi_1$	$(40 \pm 10)^\circ\text{C}$	<b>EDXRD:</b>	Erscheinen von Beugungsreflexen der Djurleitephase	Mit höherem Schwefelpartialdruck bildet sich die Phase Djurleite
$\phi_1$ - $\phi_2$	$(40 \pm 10)^\circ\text{C}$	<b>EDXRD:</b>	Intensitäten der Beugungsreflexe von Cu bzw. Djurleite fallen bzw. steigen wurzelförmig an.	Diffusionslimitierte Reaktion von Schwefel und Kupfer zu Djurleite
$\omega$	$(55 \pm 20)^\circ\text{C}$	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Ansteigen in der Streulichtintensität Reflexe von Cu, Anilite und Djurleite verschwinden sowie Reflexe von Covellite erscheinen	Durch den Zerfall von Anilite und Djurleite initiierte Reaktion zu Covellite
$\omega_1$	$(250 \pm 20)^\circ\text{C}$	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Anstieg in der Streulichtintensität Gleichzeitiges Verschwinden der Covellite-Reflexe und Erscheinen der Digenite Reflexe	Beobachtung des Covellite-Digenite-Phasenübergangs gemäß ( 4.11 )
$\omega_2$	$(220 \pm 20)^\circ\text{C}$	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Abfall der Streulichtintensität Reflexe von Digenite verschwinden und Reflexe Covellite erscheinen gleichzeitig	Beobachtung des Digenite-Covellite-Phasenübergangs gemäß ( 4.11 )

*Tabelle 4-6: Charakteristische Signaturen im Verlauf der Laserlichttransienten (LLS) und der Reflexintensitäten (EDXRD) während des reaktiven Anlassens einer 530 nm dicken Kupferschicht in elementarem Schwefel. Die bezeichneten Zeitpunkte beziehen sich auf die Abbildung 4-16. Zur Erläuterung der Interpretationen siehe auch den Diskussionsteil.*

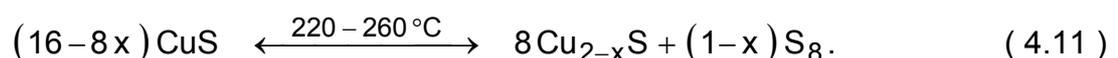
Ab einer Schwefelquellentemperatur von  $130^\circ\text{C}$  bildet sich die Phase Djurleite. Im

eingeschobenen Diagramm von Abbildung 4-16 ist der Bereich zwischen 400 und 1000 Sekunden für die Phasen Kupfer und Djurleite vergrößert dargestellt. Dabei wurde die EDXRD-Intensität bereits in Schichtdicken umgerechnet. Bei der Berechnung der Schichtdicken wurde berücksichtigt, dass sich bei der Bildung von Djurleite das Volumen der Probe verdoppelt.

Im gleichen Maße wie sich die Phase Djurleite bildet, nimmt die Schichtdicke des Kupfers ab. Demnach nimmt die Schichtdicke der Phase Djurleite, wie bereits von BARTKOWICZ et al. [49] für Temperaturen zwischen 570 und 1120 K berichtet, nach einem parabolischen Zeitgesetz zu. Es konnte nach ( 2.34 ) eine Diffusionskonstante von  $D(313\text{ K}) = 4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  für die Kupferatome bestimmt werden. Dieser Wert ist um ungefähr zwei Größenordnungen kleiner als der Selbstdiffusionskoeffizient von Kupfer in einkristallinem Djurleite und 3 bis 5 Größenordnungen kleiner als in polykristallinem  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  [146]. Diese Unterschiede könnten durch eine Verspannung der dünnen Sulfidschicht hervorgerufen sein. Dass durch den Aufbau von Verspannungen ein Oxidations- bzw. Sulfurisierungsprozess behindert wird, wurde bereits von EVANS [147] berichtet. Dabei wird die Diffusion der Atome durch eine Druckspannung verlangsamt.

Die Phasen Djurleite und Anilite können bis zu Temperaturen von ca. 59 °C bzw. ca. 68 °C beobachtet werden. Die Temperaturen liegen unterhalb der Zerfallstemperaturen dieser Phasen gemäß Abbildung 2-2. Jedoch wurden die Messungen unter einem Druck von ca.  $1 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$  durchgeführt, so dass die Differenzen auf Grund der Druckabhängigkeit der Zerfallstemperaturen nicht im Widerspruch zueinander stehen.

Nach dem Zerfall der Djurleite- und Anilite-Phase fällt die Intensität der Kupferreflexe deutlich ab. Gemäß des Phasendiagramms sollte Djurleite in Chalcocite und Digenite sowie Anilite in Digenite und Covellite zerfallen. Die Phasen Chalcocite und Digenite können zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht beobachtet werden. Stattdessen bildet sich ab einer Temperatur von 103 °C die thermodynamisch bevorzugte Phase Covellite. Bei einer Temperatur von 220 °C zerfällt die Covellite-Phase in die Digenite-Phase und flüssigen Schwefel. Es wird folgende Reaktionsgleichung vorgeschlagen:



Diese Umwandlung wiederholt sich in umgekehrter Richtung während des Abkühlens bei einer Temperatur von 255 °C. Bei dieser Reaktion wird Schwefel aus der Gasphase verbraucht. Die Unterschiede der Übergangstemperaturen beim Aufheizen und Abkühlen sind durch die Druckabhängigkeit der Phasenübergänge bedingt. Der Schwefelpartialdruck war während des Experiments nicht konstant, so dass die Übergangstemperaturen zwischen Aufheiz- und Abkühlperiode variieren.

In Abbildung 4-17 ist das Temperaturverhalten der Gitterparameter der Phasen

Digenite ( obere Darstellung ) und Covellite ( mittlere und untere Darstellung ) dargestellt. Beide Phasen können sowohl in der Aufheiz- als auch in der Abkühlperiode beobachtet werden. Da die Heizrate größer als die Abkühlrate ist, liegen die Punkte der Abkühlperiode dichter zusammen als die Punkte der Aufheizperiode. Bei der Digenite-Phase erfolgte die Kennzeichnung der in der Aufheizperiode gemessenen Datenpunkte durch die ausgefüllten Kreise. Zusätzlich ist durch die Pfeile die zeitliche Reihenfolge verdeutlicht. Beim Covellite wurden die Datenpunkte, die in der Aufheizperiode aufgenommen wurden, mit den ausgefüllten Dreiecken dargestellt. Die Datenpunkte aus der Abkühlperiode sind zwischen den beiden Markierungen abgebildet. Für alle Gitterparameter ist für die Abkühlkurven eine lineare Anpassung der Kurven durch die gestrichelte Linie zur Bestimmung des linearen Ausdehnungskoeffizienten eingezeichnet und es sind die linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  angegeben.

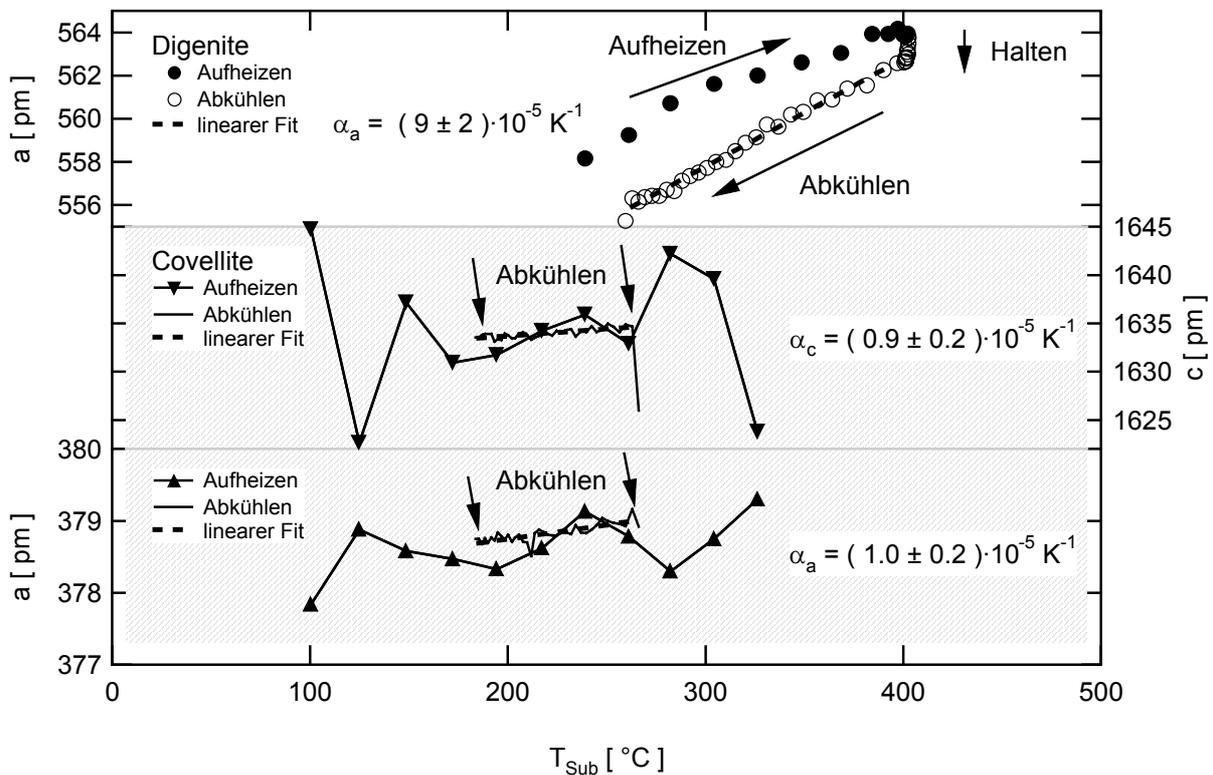


Abbildung 4-17: Gitterparameter der Digenite- und der Covellite-Phase ( schraffiert ) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Datenpunkte der Aufheizperiode sind durch die ausgefüllten Symbole gekennzeichnet. Aus einer linearen Anpassung der Datenpunkte in der Abkühlperiode wurden die Ausdehnungskoeffizienten ermittelt.

Die Digenite-Phase kann zwischen 300 °C und 400 °C beobachtet werden. Sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen kann man dann einen linearen Anstieg der Gitterkonstanten mit der Temperatur feststellen. Die Gitterkonstante in der Aufheiz-

periode ist dabei größer als die Gitterkonstante in der Abkühlperiode, da sie während der Haltephase kleiner wird. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass in der Haltephase Schwefel aus der Schicht verdampft. Der in der Aufheizphase durch den Zerfall vom Covellite erzeugte Schwefel befindet sich zumindest teilweise in der  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Schicht auf Zwischengitterplätzen. Durch Desorption verringert sich die Konzentration des Schwefels auf solchen Zwischengitterplätzen und damit die Gitterkonstante. Für die Abkühlperiode wurde ein linearer Ausdehnungskoeffizient für die Digenite-Phase von  $\alpha = (9 \pm 2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  im Temperaturbereich zwischen  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  bestimmt. Dieser hohe Wert könnte durch eine hohe Dichte an Kupferleerstellen der Digenite-Phase bedingt sein. Ein Vergleich des hier bestimmten Ausdehnungskoeffizienten mit Literaturdaten ist nicht möglich, da keine Vergleichsdaten verfügbar sind. Im Temperaturbereich der Existenz vom Covellite kann ebenfalls eine lineare Expansion beobachtet werden. Die Datenpunkte der Aufheizperiode streuen auf Grund der hohen Heizrate und der damit zunehmend schwierigeren manuellen Justage der Probe im Wechselwirkungsvolumen der EDXRD-Messung. Deshalb wurden zur Berechnung der linearen Ausdehnungskoeffizienten nur die Datenpunkte der Abkühlperiode verwendet. Es konnten lineare Ausdehnungskoeffizienten der a-Achse von  $\alpha_a = (1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  und der c-Achse von  $\alpha_c = (0.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  des hexagonalen Gitters vom Covellite bestimmt werden. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den temperaturabhängigen Gitterparameter  $\alpha_a = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  und  $\alpha_c = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  aus [40].

Der Verlauf des Signals der Laserlichtstreuung kann anhand der festgestellten Phasenübergänge interpretiert werden. Die Laserlichtintensität sinkt langsam mit dem Wachstum der Djurleite-Phase ab. Beim Zerfall der Djurleite- und Anilite-Phasen zum Zeitpunkt  $\varpi$  kann man einen steilen Anstieg der Streulichtintensität beobachten. Es bildet sich ein Maximum aus, ehe die Intensität auf einen etwas niedrigeren Wert abfällt und danach mit steigender Temperatur wieder ansteigt. Dieser Anstieg kann durch eine Erhöhung der frei beweglichen Elektronen und damit einer Erhöhung des Reflexionsvermögens der Probe hervorgerufen worden sein. Zum Zeitpunkt  $\omega_1$ , der mit dem Covellite-Zerfall korreliert, kann ein weiterer Anstieg in der Intensität des Streulichtsignals festgestellt werden. Wie im Abschnitt 2.1.2.2 dargelegt, besitzen Covellite und Digenite Reflexionsvermögen von 5 % bzw. 20 %. Das Reflexionsvermögen der Schicht sollte deshalb beim Übergang vom Covellite zum Digenite zunehmen. Das entspricht genau dem hier festgestellten und wurde durch Reflexionsmessungen von NAIR et al. [42] für die Wellenlänge 635 nm bestätigt. Das Streulichtsignal steigt dann so lange auf Grund der Erhöhung der freien Elektronen im Digenite an, bis die Haltephase erreicht wird. In der Haltephase ist das Signal nahezu konstant. Die geringen Änderungen können durch die Desorption von Schwefel bedingt sein. Beim Abkühlen der Probe sinkt die Konzentration an freien Ladungs-

trägern und das Streulichtsignal nimmt mit der Temperatur ab. Zum Zeitpunkt  $\omega_2$ , der der Digenite-Covellite-Umwandlung zugeordnet werden kann, fällt das Streulichtsignal dann stark ab. Danach kann nur noch eine schwache Abnahme des Streulichtes beobachtet werden. Die charakteristischen Merkmale in der Streulichttransiente können somit durch die Änderungen des Reflexionsvermögens der Probe gedeutet werden.

### 4.2.3 Sulfurisierung einer Indiumschicht

Um die Sulfurisierung einer Indiumschicht zu untersuchen, wurde ein 648 nm dicker Indiumfilm auf ein mit Molybdän beschichtetes Glassubstrat mittels Kathodenzersäuben aufgebracht. Die In-Schicht wurde dann einer Schwefelatmosphäre mit einem Schwefelpartialdruck von maximal  $10^{-2}$  Pa ausgesetzt. Die Bildung eines Sulfides wurde bei Raumtemperatur mit EDXRD nicht beobachtet. Deshalb wurde die Probe innerhalb von 5 min auf ca. 550 °C erwärmt, dann 10 min bei dieser Temperatur gehalten, ehe die Probe wieder passiv auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Eine Auswahl von bei verschiedenen Temperaturen mit energiedispersiver Röntgenbeugung *in-situ* aufgenommenen Beugungsspektren ist in Abbildung 4-18 dargestellt.

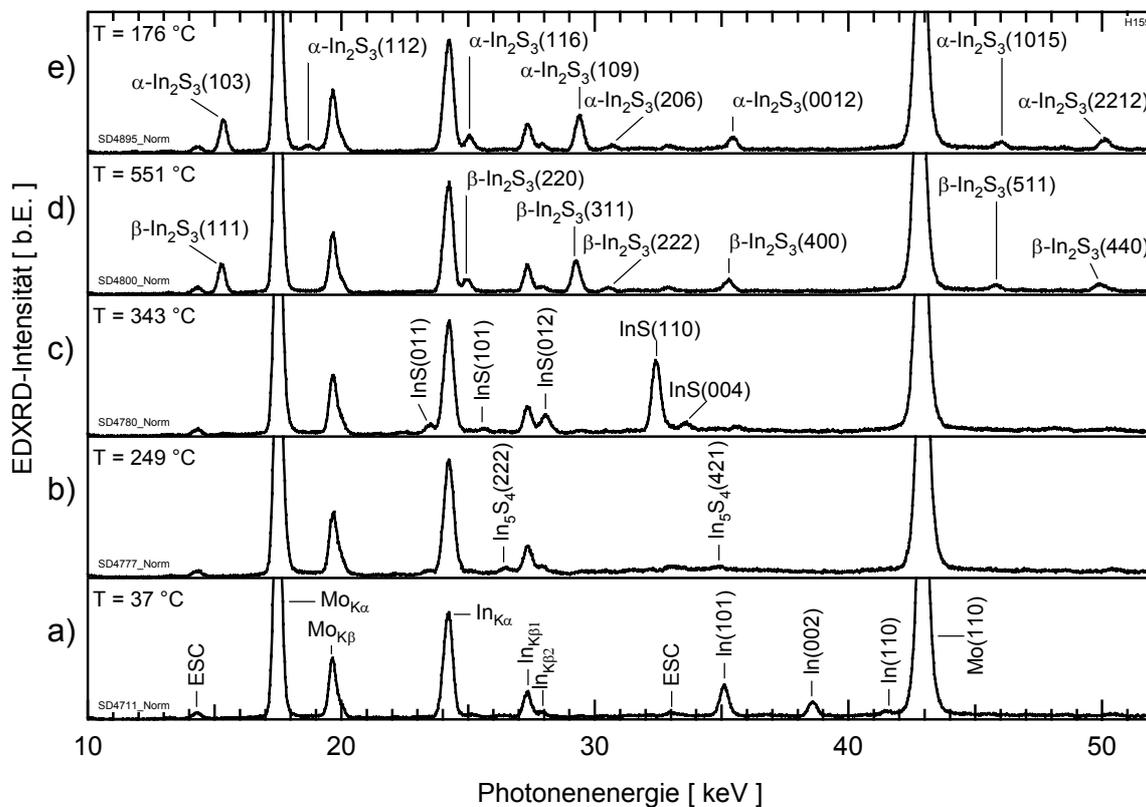
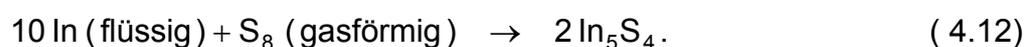


Abbildung 4-18: Charakteristische Spektren, die bei verschiedenen Substrattemperaturen aufgenommen wurden, während der Sulfurisierung einer 648 nm dicken Indiumschicht.

Das Spektrum a zeigt die Probe bei Raumtemperatur. Es können Fluoreszenzlinien und Beugungslinien von kristallinem Molybdän und von kristallinem Indium beobachtet werden. Der Untergrund der Spektren ist gegenüber dem Experiment der Sulfurierung einer Kupferschicht deutlich reduziert. Das liegt daran, dass Photonen, die im Glas gestreut werden, nun in der darüber liegenden Molybdänschicht absorbiert werden. Es können in Spektrum a keine sulfidischen Phasen nachgewiesen werden. Im Spektrum b, das bei einer Temperatur von 249 °C aufgenommen wurde, kann man die beobachtbaren Reflexe mit geringer Intensität der Phase  $\text{In}_5\text{S}_4$  zuordnen. Der bei einer Temperatur von ca. 300 °C gemessene Gitterparameter  $a = 1.252 \text{ nm}$  würde bei einem linearen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha = 4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  den in Tabelle 2-3 angegebenen Wert  $a = 1.235 \text{ nm}$  ergeben. Er ist damit in guter Übereinstimmung und die Identifikation dieser Phase kann als gesichert angenommen werden. Das Spektrum c zeigt die Probe bei einer Temperatur von ca. 343 °C. Es können ausschließlich Beugungsreflexe von  $\text{InS}$  beobachtet werden. Das Spektrum d, das bei 551 °C aufgenommen wurde, weist nur Reflexe vom  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  auf. Bei einer Temperatur von 176 °C in der Abkühlperiode kann man dann die Beugungsreflexe von  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  erkennen. Die Unterscheidung zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation von  $\text{In}_2\text{S}_3$  erfolgt durch das zusätzliche Auftreten des  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3(112)$ -Reflexes bei tieferen Temperaturen. Ob tatsächlich reines  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  vorliegt, kann hier nicht genau bewiesen werden.

Das Existenzdiagramm dieses Experiments ist in Abbildung 4-19 dargestellt. Die Zeitachse beginnt dabei ab dem Zeitpunkt, an dem die Schwefelquelle ihre Operationstemperatur von 190 °C erreicht hat. Dieser Aufheizvorgang der Schwefelquelle dauert ca. 15 min. Da in dieser Zeit keine Veränderungen in den Spektren beobachtet werden konnten, ist der Abschnitt bis 15 min nicht dargestellt. Eine Zusammenfassung der aus Abbildung 4-19 gewonnenen Beobachtungen und Interpretationen zeigt Tabelle 4-7.

Bei einer Temperatur von ca. 170 °C verschwinden die Indiumreflexe. Diese Temperatur ist knapp oberhalb der Indiumschmelztemperatur. Auf Grund der hohen Heizrate von 112 K/min und der Tatsache, dass zu diesem Zeitpunkt noch keine sulfidischen Phasen beobachtbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass zum Zeitpunkt  $\beta$  das Indium aufschmilzt. Zwischen den Zeitpunkten  $\mu$  und  $\kappa$  kann ein linearer Anstieg der Intensitäten der Beugungsreflexe von  $\text{In}_5\text{S}_4$  festgestellt werden. Obwohl die Temperatur der Probe in diesem Zeitintervall linear ansteigt, liegt ein lineares Wachstum der  $\text{In}_5\text{S}_4$ -Schichtdicke vor. Es wird folgende Reaktionsgleichung vorgeschlagen:



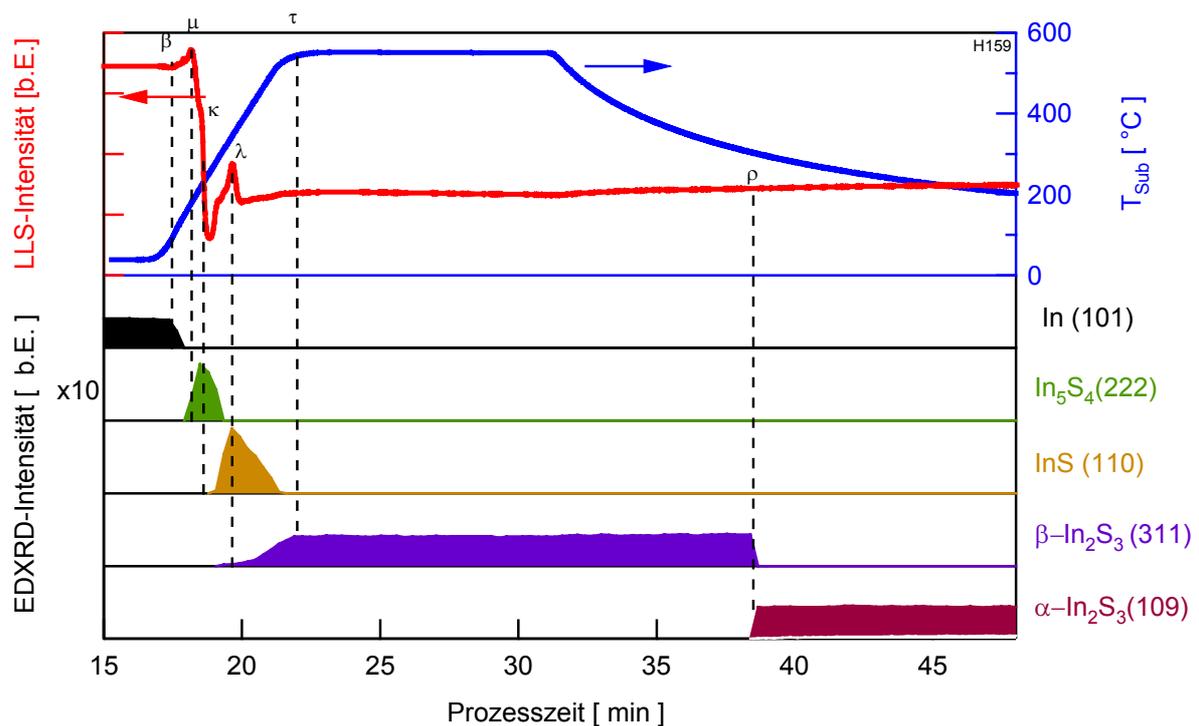


Abbildung 4-19: Existenzdiagramm der Sulfurisierung einer 648 nm Indiumschicht auf einem mit Molybdän beschichteten Glassubstrat. Die Prozessparameter lauten: 107 K/min Heizrate, 550 °C Toptemperatur, 10 min Haltezeit, passive Abkühlung und  $p_s \leq 10^{-2}$  Pa.

Ob die gesamte oder nur Teile der Indiummenge zum Zeitpunkt  $\kappa$  bereits sulfurisiert ist, kann aus den durchgeführten Untersuchungen nicht geschlossen werden, da elementares Indium bei diesen Temperaturen nicht mehr beobachtet werden kann. Da jedoch ab dem Zeitpunkt  $\kappa$  die Reflexintensitäten der Phase  $\text{In}_5\text{S}_4$  geringer werden und die Intensitäten der Reflexe von  $\text{InS}$  nahezu gleichzeitig linear ansteigen, kann man vermuten, dass bereits die komplette Indiumschicht zum Zeitpunkt maximaler  $\text{In}_5\text{S}_4$ -Schichtdicke sulfurisiert ist. Das Maximum in der Intensität der  $\text{In}_5\text{S}_4$ -Phase ist gegenüber dem Beginn des Anwachsens der Intensität der  $\text{InS}$ -Phase um ein Spektrum ( 17 Sekunden ) verschoben. Diese Abweichung liegt damit innerhalb der zeitlichen Auflösung der EDXRD-Messung. Daraus, dass die Intensitäten der Indiumfluoreszenzlinien während des Experiments im Rahmen der Genauigkeit der Methode nahezu konstant bleiben, kann man schließen, dass die Indiumstoffmenge nicht über flüchtige Phasen abnimmt. Eine Reaktion von  $\text{In}_5\text{S}_4$  zu  $\text{InS}$  muss daher durch eine weitere Sulfurisierung der Sulfidschicht hervorgerufen werden. Es wird folgende Reaktion vorgeschlagen:

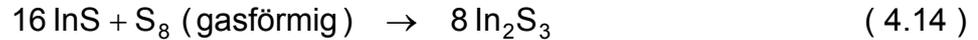


## 4 Experimente und Ergebnisse

Zeitpunkt	T <sub>Sub</sub>	Methode	Kennzeichen	Interpretation
0	(40±10)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	hohe Streulichtintensität Beugungsreflexe von Indium beobachtbar	Es findet keine Sulfurisierung bei Raumtemperatur statt
β	(170±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Anstieg der Streulichtintensität Verschwinden der In-Reflexe	Schmelzpunkt von Indium
μ	(210±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Abfall der Streulichtintensität Erscheinen von Beugungsreflexen von In <sub>5</sub> S <sub>4</sub>	Beginn der Sulfurisierung gemäß ( 4.12)
μ-κ	210-275°C	<b>EDXRD:</b>	linearer Anstieg der Intensitäten der Beugungsreflexintensitäten von In <sub>5</sub> S <sub>4</sub> .	In <sub>5</sub> S <sub>4</sub> wächst stress- induziert
κ	(275±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Minimum in der Streulichtintensität Maximum der Intensität der In <sub>5</sub> S <sub>4</sub> - Beugungsreflexe und Reflexe von InS erscheinen	Vollendung der Reaktion zu In <sub>5</sub> S <sub>4</sub> und Beginn einer weiteren Reaktion zu InS gemäß ( 4.13 )
κ-λ	310-380°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Anstieg in der Streulichtintensität lineares Ansteigen der InS-Reflex- intensitäten und gleichzeitige lineare Abnahme der Intensität von In <sub>5</sub> S <sub>4</sub>	InS wächst stress- induziert aus In <sub>5</sub> S <sub>4</sub>
λ	(410±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Maximum in der Streulichtintensität Maximum der Reflexintensität von InS und Erscheinen der Reflexe von β- In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Vollendung der Reaktion zu InS und Beginn einer weiteren Reaktion zu In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> gemäß ( 4.14 )
λ-τ	435-555°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Abnahme der Streulichtintensität Ansteigen der β-In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Reflexinten- sitäten und gleichzeitige lineare Ab- nahme der Intensität von InS	Bildung von β-In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> aus InS durch weitere Sulfurisierung der Schicht
τ	(555±20)°C	<b>EDXRD:</b>	Maximum der Reflexintensität von β- In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> mit Erreichen der Toptemperatur	Vollendung der Reaktion zu β-In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
ρ	(330±20)°C	<b>EDXRD:</b>	Auftreten eines zusätzlichen Reflexes bei 21.0 keV	Übergang von der kubi- schen Struktur des β-In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> zur tetragonalen Struktur des α-In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> nach ( 4.15 )

*Tabelle 4-7: Charakteristische Signaturen im Verlauf der Laserlichttransienten (LLS) und der Reflexintensitäten (EDXRD) während des reaktiven Anlassens einer 648 nm dicken Indiumsicht in elementarem Schwefel. Die bezeichneten Zeitpunkte beziehen sich auf die Abbildung 4-19. Zur Erläuterung der Interpretationen siehe auch den Diskussionsteil.*

Die Intensität der Beugungslinien von InS wachsen bis zum Zeitpunkt  $\lambda$  an und fallen danach linear ab. Mit dem Abfall der InS-Reflexe ist wiederum ein Ansteigen der Reflexe der  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Phase verbunden. Man kann davon ausgehen, dass zwischen 410 °C und 555 °C eine weitere Reaktion mit dem Schwefel der Gasphase stattfindet. Die Gleichung dieser Reaktion lautet:



Nach Erreichen der Toptemperatur sind die Intensitäten der  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Reflexe konstant. Die Sulfurisierung der kompletten Indiumschiicht ist demnach spätestens zu diesem Zeitpunkt vollendet. Beim Abkühlen der Probe konnte der Phasenübergang von  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nach  $\alpha$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bei einer Temperatur von 330 °C nachgewiesen werden.



Diese Temperatur ist um ca. 90 K unterhalb der Übergangstemperatur dieses Phasenüberganges im Phasendiagramm. Wie im Abschnitt 2.1.2.3 bereits erläutert, ist die Übergangstemperatur von der Zusammensetzung der Probe abhängig. Die gemessene Übergangstemperatur würde einer Zusammensetzung von 59.6 at.% Schwefel entsprechen. Ob dieser Phasenübergang vollständig ist oder noch Anteile an ungeordneten In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> vorhanden sind, kann nicht eindeutig bewiesen werden. Da die Reflexe des kubischen Gitters mit dem des tetragonalen Gitters überlagern und sich die Intensitäten vor dem Übergang vorhandener Reflexe nicht ändern, kann auch kein Zusammenhang hergeleitet werden.

In Abbildung 4-20 ist die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur von  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> für den Temperaturbereich zwischen 300 °C und 550 °C ( obere Abbildung ) und der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  der tetragonalen innenzentrierten Gitterstruktur von  $\alpha$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( untere und mittlere Abbildung ) dargestellt. Die Phase  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kann sowohl in der Aufheiz- also auch in der Abkühlperiode beobachtet werden. Der Unterschied des Gitterparameters zwischen der Aufheiz- und Abkühlperiode könnte durch einen weiteren Schwefeleinbau bedingt sein. Während des Wachstums der In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Schicht könnten Schwefelleerstellen eingebaut werden, wenn mehr Indium durch die Schicht gelangt als Schwefel an der Oberfläche zur Verfügung steht, um In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> zu bilden. Dieses Schwefeldefizit wird in der Haltephase durch Eindiffusion von Schwefel über diese Schwefelleerstellen ausgeglichen. Da Schwefelleerstellen eine Verkleinerung des Gitterparameters verursachen, ist der Gitterparameter, der in der Abkühlperiode gemessen wurde, kleiner als der Gitterparameter, der in der Aufheizperiode gemessen wurde. Die Eindiffusion von Schwefel scheint am Ende der Halteperiode noch nicht abgeschlossen zu sein, da die Temperatur des  $\alpha$ - $\beta$ -Übergangs in der Abkühlperiode

ebenfalls noch auf ein Schwefeldefizit hinweist.

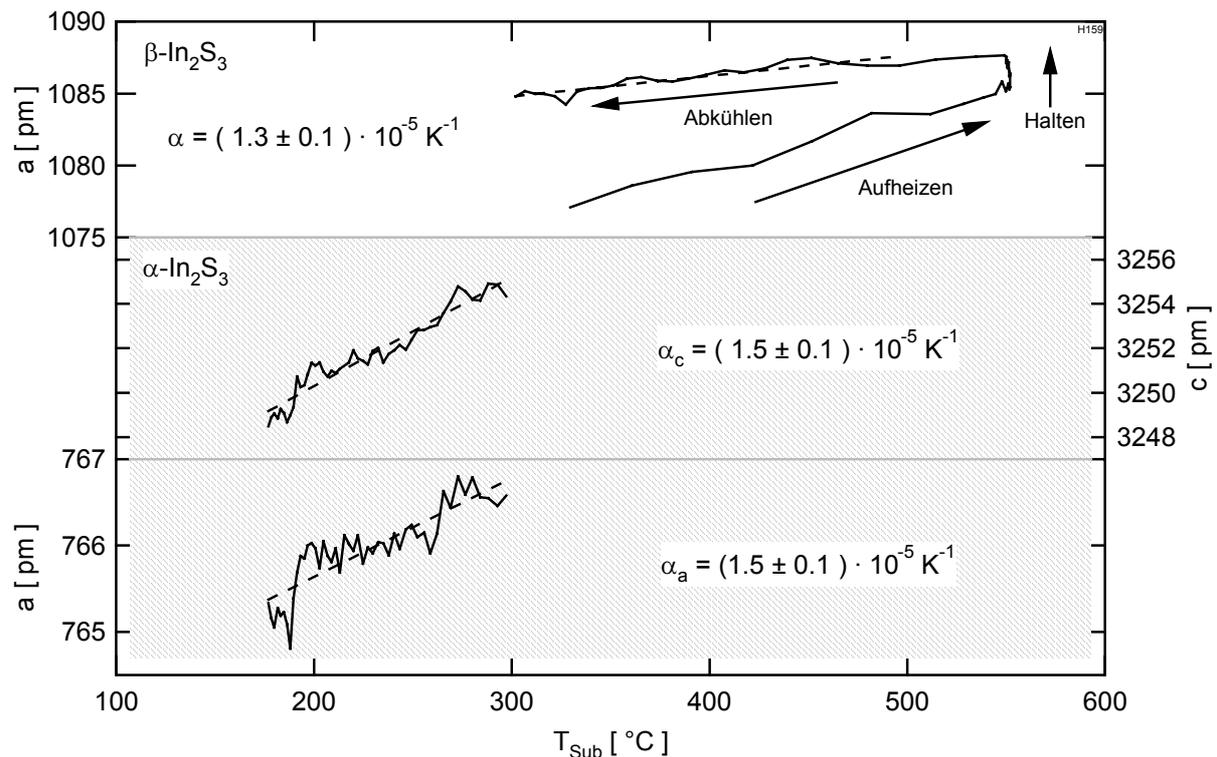


Abbildung 4-20: Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  des primitiv kubischen Gitters von  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  und der beiden Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  von  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  (schraffiert). Angegeben sind die Ausdehnungskoeffizienten, die aus der linearen Anpassung der Gitterparameter in der Abkühlperiode gewonnen wurden.

Zur Berechnung des linearen Ausdehnungskoeffizienten wurde nur die Abkühlperiode im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 500 °C benutzt, da die Diffusionskonstante exponentiell mit der Temperatur abnimmt und somit eine weitere Diffusion von Schwefel in die Sulfidschicht vernachlässigt werden kann. Es wurde ein linearer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha = (1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  der Gitterkonstante  $a$  der  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ -Phase bestimmt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von KUNDRA et al. [59] angegebenen Wert von  $\alpha = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  für Temperaturen über 500 °C, bei der die  $\beta$ -Phase stabil ist. Die Autoren unterscheiden in dieser Arbeit allerdings nicht zwischen der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phase. Es wurde dort im gesamten Temperaturbereich eine tetragonale Kristallstruktur angepasst. Für Temperaturen unterhalb von 460 °C wurden für die thermische Ausdehnung die Koeffizienten  $\alpha_a = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  entlang der  $a$ -Achse und  $\alpha_c = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  entlang der  $c$ -Achse der  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ -Phase angegeben. Die eigenen Messungen ergaben lineare Ausdehnungskoeffizienten der  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ -Phase von  $\alpha_a = \alpha_c = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , wobei der von KUNDRA et al. beobachtete Rückgang des linearen Ausdehnungskoeffizienten

entlang der a-Achse bei 500 °C nicht festgestellt wurde. Die etwas höheren absoluten Werte der Ausdehnungskoeffizienten könnten an einer höheren Schwefelstellenkonzentration in den untersuchten Proben liegen.

Der Verlauf der Streulichttransiente kann mit dem oben aufgeführten Phasenverhalten interpretiert werden. Zum Zeitpunkt  $\beta$ , an dem Indium schmilzt, kann man ein Ansteigen des Streulichtsignals beobachten. Dieser Anstieg könnte durch eine Erhöhung der Rauigkeit der Schicht hervorgerufen werden. Die Rauigkeit erhöht sich, weil flüssiges Indium eine hohe Oberflächenspannung besitzt und somit kleine Tröpfchen bildet. Der Beginn der Sulfurisierung ist durch einen starken Abfall in der Streulichttransiente gekennzeichnet. Wie im Abschnitt 3.1.6 beschrieben, sollte ein Metall-Halbleiter-Übergang durch eine Abnahme des Reflexionsvermögens der Probe verbunden sein. Im Experiment kann dieser Abfall während des Wachstums der  $\text{In}_5\text{S}_4$ -Phase beobachtet werden. Da InS eine hohe freie Elektronenkonzentration und damit auch ein hohes Reflexionsvermögen besitzt, kann zwischen den Zeitpunkten  $\kappa$  und  $\lambda$ , das heißt, während des Wachstums der InS-Schicht, ein Ansteigen der Streulichtintensität festgestellt werden. Zum Zeitpunkt  $\lambda$ , der mit der maximalen InS-Schichtdicke zusammenfällt, kann ein Maximum in der Streulichttransiente beobachtet werden. Auf Grund der geringeren Ladungsträgerkonzentration des  $\text{In}_2\text{S}_3$  gegenüber dem InS nimmt das Reflexionsvermögen der Probe beim Übergang InS- $\text{In}_2\text{S}_3$  ab. Die Streulichtintensität bleibt im weiteren Verlauf des Experiments konstant. Der Übergang zwischen  $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  und  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  kann in der Streulichttransiente nicht beobachtet werden. Bei diesem Phasenübergang handelt es sich um einen Übergang von einer ungeordneten Anordnung der Indiumleerstellen zu einer geordneten Anordnung. Er sollte einen geringen Einfluss auf die Bandstruktur und damit auf das Reflexionsvermögen der Probe besitzen. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse werden im Abschnitt 5.3 in einem Wachstumsmodell der Sulfurisierung von Indium zusammengefasst.

### 4.2.4 Sulfurisierung von Cu-In-Schichten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des reaktiven Anlassens von Cu-In-Vorläuferschichten in einer schwefelhaltigen Atmosphäre dargestellt. Dabei wird besonders der Einfluss der Zusammensetzung der Vorläuferschichten auf das Wachstum anhand zwei verschiedener Cu-In-Verhältnisse dargelegt. In offenen Messsystemen ist die Massenerhaltung nicht gewährleistet, so dass sich die Zusammensetzung während der Herstellung von  $\text{CuInS}_2$  ändern kann. Daher sind sowohl Präparationen mit negativen und positiven Werten der Molekularabweichung untersucht worden. Im Abschnitt 4.2.4.1 wird das Sulfurisierungsverhalten von Vorläuferschichten mit einem Cu-In-Verhältnis von 0.8, also einer Molekular-

abweichung von  $\Delta m = -0.2$ , dargestellt. Als Beispiel für den Sulfurierungsverlauf von Cu-reichen Vorläuferschichten erfolgt im Abschnitt 4.2.4.2 eine Darstellung der Ergebnisse der Sulfurisierung von Vorläuferschichten mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8 ( $\Delta m = 0.8$ ). Dieses Cu-In-Verhältnis wurde gewählt, da die bisher besten Solarzellen auf der Basis von  $\text{CuInS}_2$  mit diesem Cu-In-Verhältnis hergestellt wurden. Im Anschluss wird die Kinetik der Sulfurisierung von Cu-reichen Vorläuferschichten (4.2.4.3) näher betrachtet. Im Kapitel 5.4 werden für beide Zusammensetzungen Wachstumsmodelle erarbeitet.

### 4.2.4.1 Sulfurisierung von Cu-armen Vorläuferschichten

Um die Sulfurisierung von Cu-In-Vorläuferschichten unter Kupferdefizit zu untersuchen, wurde ein Schichtpaket aus 834 nm Indium und 300 nm Kupfer auf ein mit Molybdän beschichtetes Glassubstrat präpariert. Wie im 4.2.1 bereits beschrieben, bildet sich aus diesem Schichtpaket durch Diffusion von Kupfer in die Indiumschicht die metastabile Phase  $\text{CuIn}_2$  unter Verbleib des restlichen Kupfers. Dieses Schichtpaket wurde mit einem maximalen Schwefelpartialdruck von  $p_S = 1 \cdot 10^{-2}$  Pa und einer Heizrate von 102 K/min bei 500 °C angelassen. Es konnte kein Unterschied im Wachstumsverhalten bei Heizraten von 16-102 K/min gefunden werden. Nach der Haltezeit von 10 Minuten wurde die Probe passiv wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Da die Messungen mit langsameren Heizraten die gleichen Ergebnisse lieferten, wird hier ein Experiment mit einer schnelleren Heizrate gezeigt. Es wurden *in-situ* Röntgenbeugungsspektren und die Laserlichttransiente aufgenommen. In Abbildung 4-21 sind die Spektren, die bei verschiedenen Substrattemperaturen während des Experiments aufgenommen wurden, dargestellt.

Das Spektrum a zeigt exemplarisch den Anfangszustand des Experiments. Die charakteristischen Reflexe von  $\text{CuIn}_2$  und Kupfer können beobachtet werden, jedoch kein elementares Indium. Die Existenz der beiden intermetallischen Phasen  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  wird in den Spektren b und c bei Temperaturen von 165 °C bzw. 362 °C nachgewiesen. Die Unterscheidung der beiden Phasen erfolgte anhand der Reflexe bei 34.8 keV und 43.2 keV, die nur bei der Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  auftreten (siehe Abschnitt 4.2.1).

Zusätzlich kann man im Spektrum c bereits den (112)-Reflex vom  $\text{CuInS}_2$  beobachten. Im Spektrum d, aufgenommen bei 416 °C, sind die beobachteten Beugungsreflexe von InS hervorgehoben. Es konnte dabei eine andere Textur der InS-Schicht als während der Sulfurisierung von reinem Indium festgestellt werden. Im Gegensatz zu der bevorzugten (101)-Orientierung der Kristallite während der Sulfurisierung der Indiumschicht tritt während der Sulfurisierung von Cu-In-Vorläuferschichten eine bevorzugte (004)-Orientierung auf. Die Veränderung der Texturierung könnte an der

unterschiedlichen Unterlage liegen, auf dem die InS-Schicht wächst. Im Falle der Indiumsulfurisierung wächst das InS auf einer Schicht aus  $\text{In}_5\text{S}_4$ , dagegen in Anwesenheit von Kupfer auf einer  $\text{CuInS}_2$ -Schicht. Das Spektrum e wurde während der Abkühlphase des Anlassexperiments aufgenommen. Es zeigt Beugungsreflexe von  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . Dabei kann die tetragonale Aufspaltung der Reflexe (200) und (004) bzw. (220) und (204) der Chalkopyritstruktur nicht aufgelöst werden. Da auch die Reflexe der Gruppe III der Chalkopyritstruktur nicht gemessen werden konnten, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht zwischen der Sphalerit- und Chalkopyritstruktur des  $\text{CuInS}_2$  unterschieden werden. Es wird daher im Folgenden nur noch von  $\text{CuInS}_2$  gesprochen.

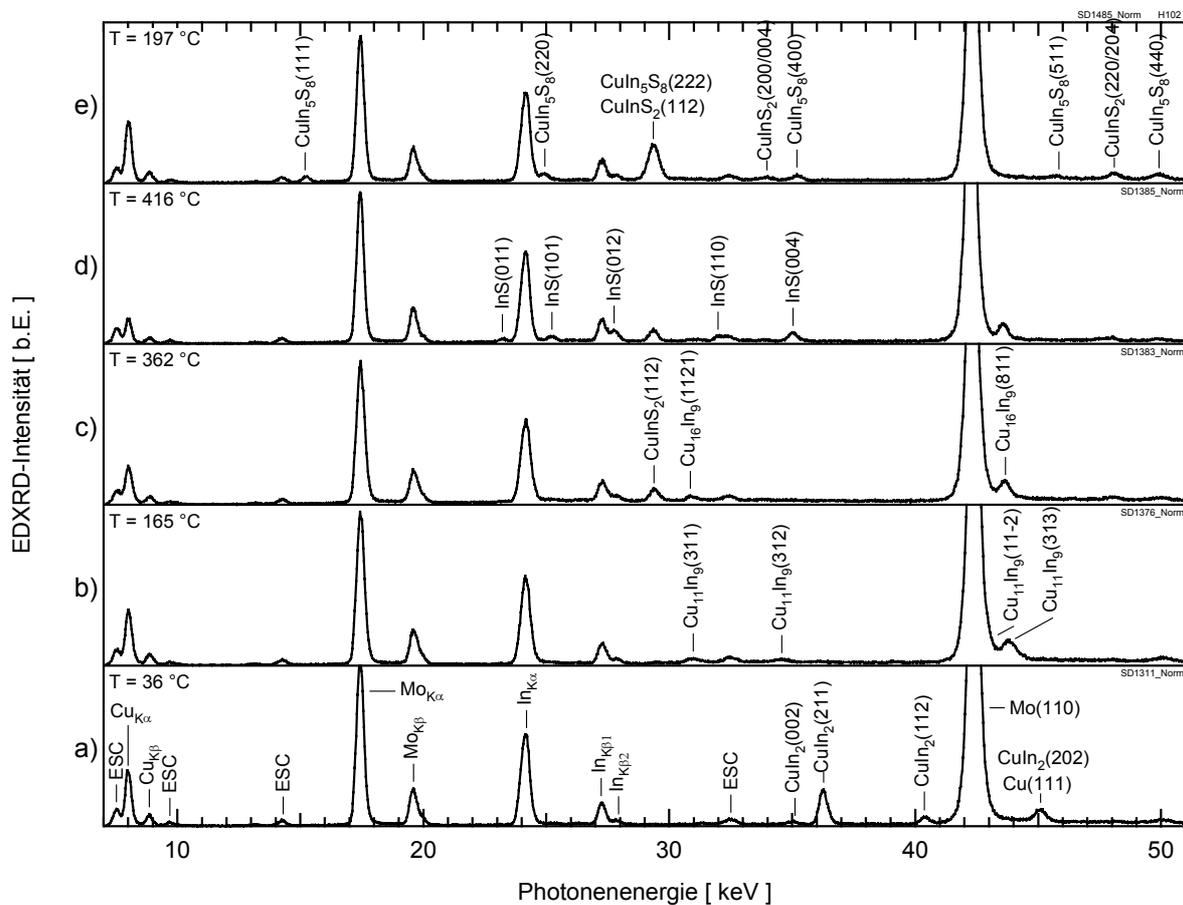


Abbildung 4-21: Zur Phasenidentifikation während der Sulfurisierung einer Cu-In-Vorläuferschicht aufgenommene Spektren. Prozessparameter: Cu-In-Verhältnis: 0.8, Heizrate 100 K/min,  $T_{\text{Top}} = 500 \text{ °C}$ ,  $t_{\text{top}} = 10 \text{ min}$ .

Die zeitliche Abfolge der Sulfurisierung von Cu-armen Cu-In-Vorläuferschichten soll anhand des Existenzdiagramms, dargestellt in Abbildung 4-22, erläutert werden. Es sind darin die Substrattemperatur, das Streulichtsignal, die Intensitäten der stärksten Reflexe aller auftretenden Phasen und das Verhältnis der Intensitäten der  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ - und  $\text{In}_{\text{K}\alpha}$ -Fluoreszenzlinien in ihren zeitlichen Verläufen dargestellt. Eine Zusammenstellung der Beobachtungen und deren Interpretation befindet sich in Tabelle 4-8.

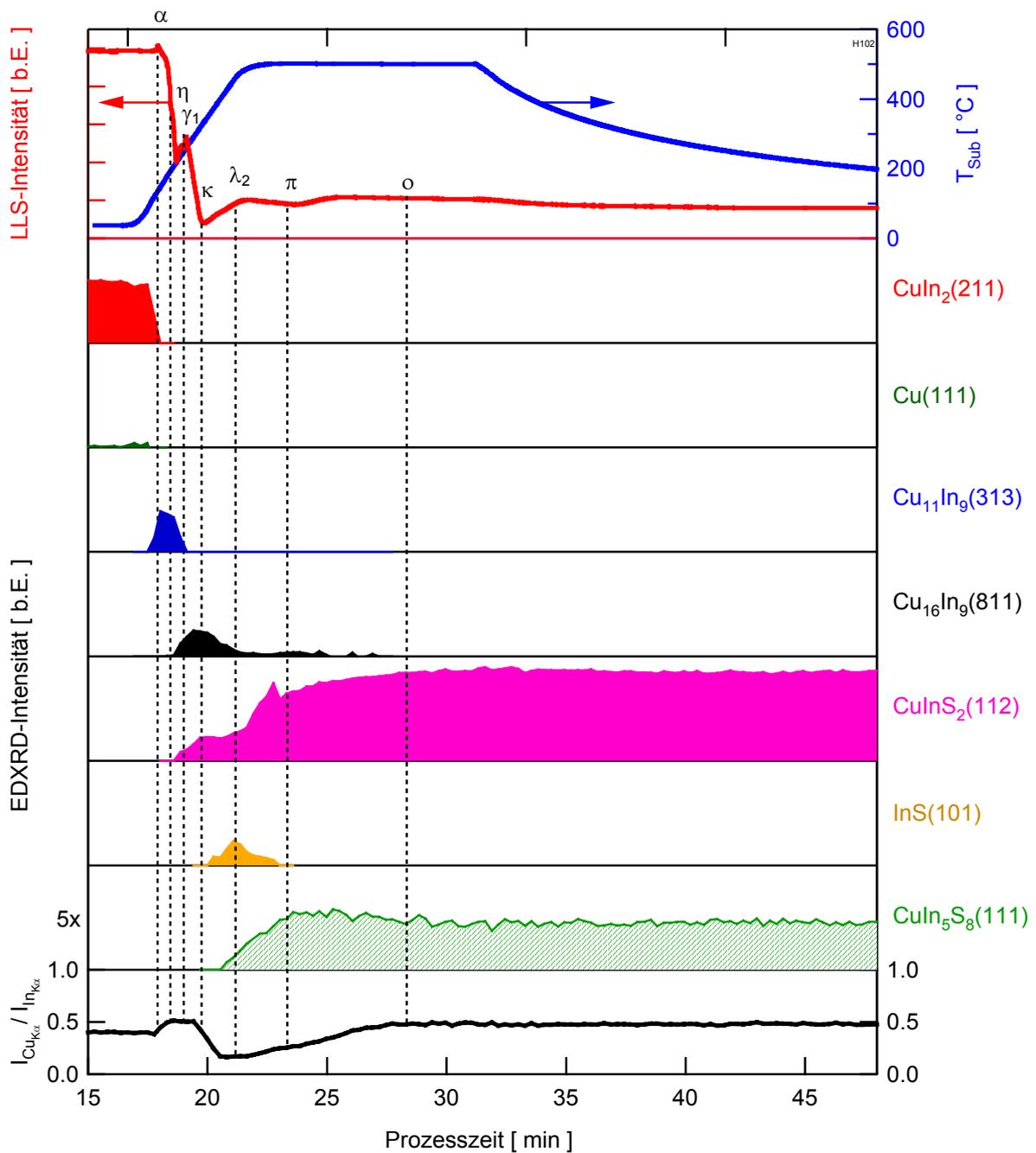


Abbildung 4-22: Existenzdiagramm der Sulfurisierung einer Cu-arm präparierten Cu-In-Schicht. Dargestellt sind die Substrattemperatur (blau), das Streulichtsignal (rot), Intensitäten der stärksten Beugungsreflexe aller auftretenden Phasen und das Verhältnis der normierten  $\text{Cu}_{K\alpha}$ - und  $\text{In}_{K\alpha}$ -Fluoreszenzlinienintensitäten (XRF).

## 4.2 Wachstumsuntersuchungen mittels Beugung und Lichtstreuung

Zeitpunkt	$T_{\text{Sub}}$	Methode	Kennzeichen	Interpretation
0	$(40 \pm 10)^\circ\text{C}$	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b> <b>XRF:</b>	hohe Streulichtintensität CuIn <sub>2</sub> - und Cu-Reflexe beobachtbar Cu-In-Fluoreszenzverhältnis ( FV ) ist 0.4	Bildung eines Schichtpakets aus CuIn <sub>2</sub> und Kupfer bei Raumtemperatur nach [81]
$\alpha$	$(150 \pm 20)^\circ\text{C}$	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b> <b>XRF:</b>	Maximum der Streulichtintensität CuIn <sub>2</sub> - und Cu-Reflexe verschwin- den und Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub> -Reflexe erscheinen Beginn des Anstiegs des FV	Freiwerden von Indium durch intermetallischen Phasen- übergang gemäß ( 4.7 )
$\eta$	$(260 \pm 20)^\circ\text{C}$	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b> <b>XRF:</b>	Abfall der Streulichtintensität Erscheinen der CuInS <sub>2</sub> -Reflexe FV erreicht ein Plateau bei 0.5	Beginn der Sulfurisierung unter Bildung von CuInS <sub>2</sub> gemäß ( 4.16 )
$\gamma_1$	$(320 \pm 20)^\circ\text{C}$	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Anstieg der Streulichtintensität Reflexe von Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub> verschwinden	Freiwerden von Indium durch intermetallischen Phasen- übergang Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub> → Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub>
$\kappa$	$(370 \pm 20)^\circ\text{C}$	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b> <b>XRF:</b>	Abfall der Streulichtintensität InS-Reflexe erscheinen und CuInS <sub>2</sub> - Reflexintensitäten erreichen ein Plateau FV fällt ab	ungebundenes Indium diffun- diert zur Oberfläche und rea- giert dort unter Bildung von InS gemäß ( 4.13 ) mit Schwefel aus der Gasphase.
$\lambda_2$	$(460 \pm 20)^\circ\text{C}$	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b> <b>XRF:</b>	Maximum in der Streulichtintensität InS-Reflexintensität erreicht Maximum Spinellreflexe <sup>7</sup> (CuIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub> ) erscheinen und Intensität der CuInS <sub>2</sub> -Reflexe steigt wieder an FV erreicht Minimum bei 0.17 und steigt dann wieder an	Indium wurde an der Ober- fläche komplett sulfurisiert. Es folgt eine weitere Reaktion gemäß ( 4.17 )
$\pi$	$(550 \pm 20)^\circ\text{C}$	<b>EDXRD:</b>	InS-Reflexe sind verschwunden und Maximum der CuIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub> -Reflex- intensität ist erreicht	Reaktion von InS zu CuIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub> abgeschlossen
o	$(550 \pm 20)^\circ\text{C}$	<b>EDXRD:</b> <b>XRF:</b>	Alle Reflexe haben ihre endgültige Intensität erreicht FV erreicht Endwert von 0.47	Endpunkt aller Reaktionen

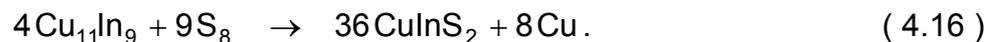
*Tabelle 4-8: Charakteristische Signaturen im Verlauf der Laserlichttransienten (LLS) und der Reflexintensitäten (EDXRD) während des reaktiven Anlassens einer Cu-In-Schicht mit einem Cu-In-Verhältnis von 0.8 in elementarem Schwefel. Die bezeichneten Zeitpunkte beziehen sich auf Abbildung 4-22. Zur Erläuterung der Interpretationen siehe auch den Diskussionsteil.*

<sup>7</sup> Die Spinellreflexe werden in Anwesenheit von Kupfer der Phase CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> zugeordnet.

Zu Beginn des Experiments besteht die Probe aus  $\text{CuIn}_2$  und Kupfer. Es kann dabei nur eine geringe Intensität des Kupferreflexes auf Grund der geringen Schichtdicke von ca. 85 nm, die aus den eingestellten Schichtdicken von Kupfer und Indium berechnet wurde, beobachtet werden. Der Rest des Kupfers ist in der  $\text{CuIn}_2$ -Phase gebunden. Diese Phase  $\text{CuIn}_2$  zerfällt zum Zeitpunkt  $\alpha$  bei einer Temperatur von 148 °C unter Bildung von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ . Nahezu gleichzeitig verschwinden auch die Reflexe von Kupfer und das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten von Kupfer und Indium steigt von 0.4 auf den Wert 0.5 an.

Aus Kapitel 4.2.1 ist bereits bekannt, dass  $\text{CuIn}_2$  in  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und zunächst festes und später flüssiges Indium zerfällt. Der Zerfall der Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  gemäß ( 4.10 ) in  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und flüssiges Indium erfolgt zum Zeitpunkt  $\gamma_1$  bei einer Temperatur von ca. 316 °C.

Ab dem Zeitpunkt  $\eta$  können die Reflexe von  $\text{CuInS}_2$  festgestellt werden, deren Intensitäten linear bis zum Zeitpunkt  $\kappa$  ansteigen. Damit beginnt die Sulfurisierung von Cu-In-Vorläuferschichten mit Indiumüberschuss bei einer Temperatur von ca. 260 °C direkt aus der Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ . Da keine binären sulfidischen Phasen nachgewiesen werden konnten, wird folgende Reaktionsgleichung vorgeschlagen:



Das in ( 4.16 ) auf der rechten Seite auftauchende überschüssige Kupfer wird durch das beim Zerfall von  $\text{CuIn}_2$  frei gewordene Indium gebunden. Dabei kann nicht eindeutig unterschieden werden, ob sich dabei  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ ,  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  oder  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  bildet. Denkbar ist die Reaktion von Kupfer zu  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  über  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  und  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ . Zwischen den Zeitpunkten  $\kappa$  und  $\lambda_2$  kann man die Reflexe von InS beobachten. Während des Ansteigens der InS-Reflexe bleiben die Intensitäten des  $\text{CuInS}_2$  konstant und das Verhältnis der Kupfer- und Indiumfluoreszenzintensitäten fällt auf den Wert 0.17 ab. Die 3 zuletzt genannten Beobachtungen legen den Schluss nahe, dass das beim Zerfall von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  frei werdende Indium zur Oberfläche diffundiert und dort mit dem Schwefel reagiert. Die zeitliche Differenz zwischen dem Freiwerden von Indium zum Zeitpunkt  $\gamma_1$  und dem Beginn der InS-Bildung zum Zeitpunkt  $\kappa$  kann durch eine zwischenzeitliche Sulfurisierung zu  $\text{In}_5\text{S}_4$  erklärt werden, wobei die metastabile Phase  $\text{In}_5\text{S}_4$  im Gegensatz zum im Kapitel 4.2.3 vorgestellten Experiment hier nicht beobachtet werden kann. Die Ursache dafür könnte in der Anwesenheit von Kupfer liegen, die die Kristallisation von  $\text{In}_5\text{S}_4$  stört, so dass der Schwefel im Indium gelöst ist.

Zum Zeitpunkt  $\lambda_2$  bei 440 °C können die Reflexe von InS,  $\text{CuInS}_2$  und einem Spinell mit der Gitterkonstante von  $a = 1.077$  nm beobachtet werden. Diese Gitterkonstante ist unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung ( siehe Tabelle 2-4 ) in sehr guter Übereinstimmung mit dem von KISTIAIH et al. [78] gemessenen Gitter-

parameter von  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . Deshalb erfolgt die Zuordnung der Spinellreflexe zu  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . Bereits bei der Sulfurisierung von Indium konnte gezeigt werden, dass sich aus InS der Spinell  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  durch eine weitere Sulfurisierung an der Oberfläche bildet. In Anwesenheit von Kupfer bildet sich jedoch  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . Gleichzeitig mit dem Anwachsen der  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ -Reflexintensitäten steigen auch die Reflexintensitäten von  $\text{CuInS}_2$  wieder an. Es wird daher folgende Reaktionsgleichung vorgeschlagen:



Zwischen den Zeitpunkten  $\lambda_2$  und  $\pi$  kann die Abnahme der InS-Reflexintensitäten und eine Zunahme der Reflexintensitäten von  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  sowie ein Ansteigen des Cu-In-Fluoreszenzverhältnisses festgestellt werden. Wie bei der Sulfurisierung einer Indiumschiicht ist die Bildung des Spinells abgeschlossen, wenn die Reflexe von InS zum Zeitpunkt  $\pi$  nicht mehr beobachtet werden können. Das Cu-In-Fluoreszenzverhältnis und die Intensität der  $\text{CuInS}_2$ -Reflexe steigen danach weiter an, während die Intensitäten der  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  zugeordneten Reflexe wieder leicht abnehmen. Die Reaktion ist zum Zeitpunkt  $\sigma$  beendet, so dass die Probe nur noch aus  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  besteht, wobei man ein Cu-In-Fluoreszenzverhältnis von 0.47 beobachten kann.

In Abbildung 4-23 sind die Gitterkonstanten von  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  (+),  $\text{CuInS}_2$  (x) und den intermetallischen Phasen  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  (□) sowie  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  (■) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur dargestellt. Dabei sind die Datenpunkte, welche in der Aufheizperiode gemessen wurden, durch eine Umrandung gekennzeichnet. Für die beiden intermetallischen Verbindungen wurden die linearen Ausdehnungskoeffizienten in der Aufheizperiode bestimmt. Die ermittelten Werte  $\alpha = (1.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  für  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und  $\alpha = (2.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  für  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  sind um  $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  kleiner als die im Abschnitt 4.2.1 bestimmten Werte. Der Unterschied kann an einer Verspannung der Schicht durch die aufwachsenden Sulfide liegen. Die linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha = (1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  für  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  und  $\alpha = (1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  für  $\text{CuInS}_2$  wurden in der Abkühlperiode bestimmt und sind in sehr guter Übereinstimmung mit den in Tabelle 2-4 angegebenen Werten aus der Literatur. Wie oben beschrieben, konnte die tetragonale Aufspaltung von  $\text{CuInS}_2$  nicht aufgelöst werden, so dass die Reflexe des  $\text{CuInS}_2$  mit einem kubischen Gitter angepasst wurden. Bei dem so bestimmten Ausdehnungskoeffizienten handelt es sich somit um einen Mittelwert aus den Ausdehnungskoeffizienten der Gitterkonstanten  $a$  und  $c/2$ . Der ermittelte Ausdehnungskoeffizient liegt auch genau zwischen den beiden von BODNAR et al. [79] bestimmten Koeffizienten von  $\alpha_a = 1.145 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  und  $\alpha_c = 0.930 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

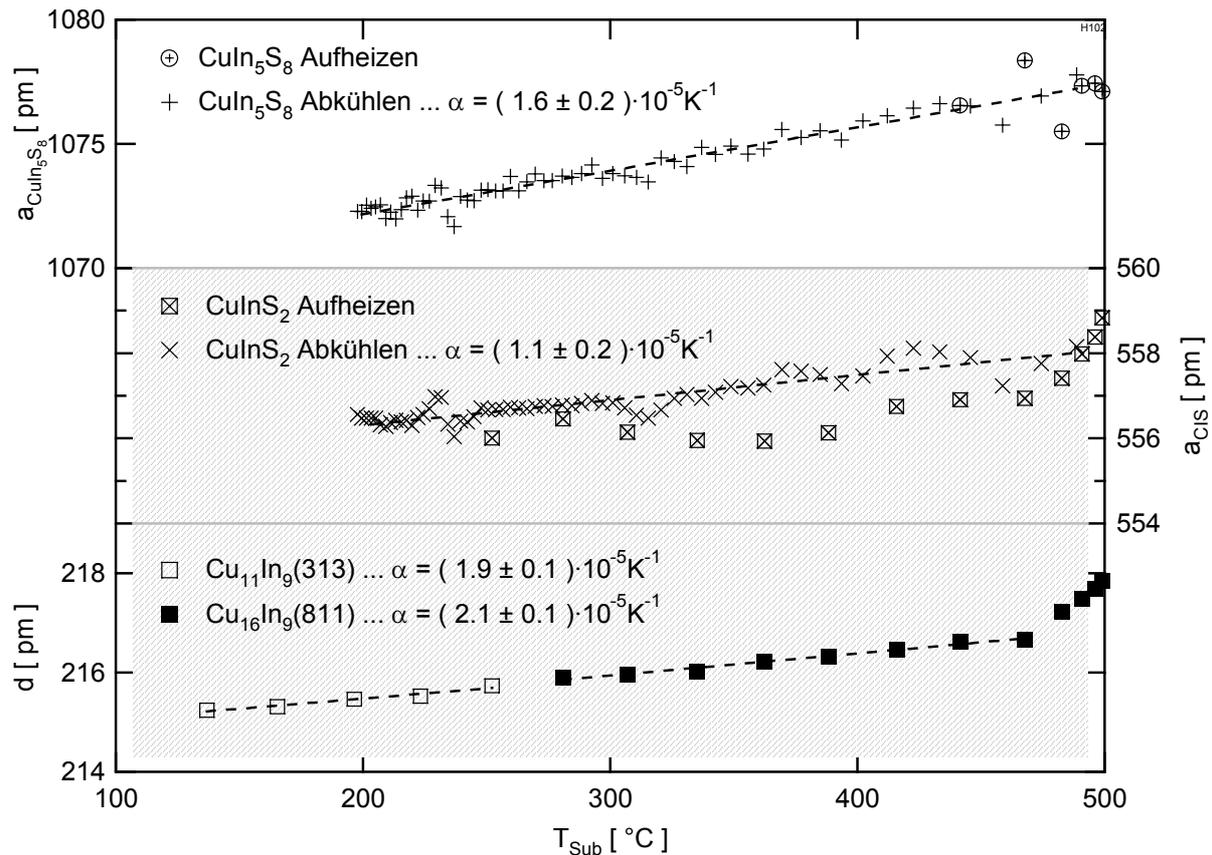


Abbildung 4-23: Thermische Veränderung der Gitterkonstanten von  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  (Oben),  $\text{CuInS}_2$  (Mitte) und  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  sowie  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  (Unten) beim reaktiven Anlassen von Cu-In-Vorläuferschichten mit einem Cu-In-Verhältnis von 0.7 in einer schwefelhaltigen Atmosphäre.

Die oben dargestellten Phasenumwandlungen und Diffusionsprozesse, die mit *in-situ* EDXRD-Messungen gewonnen wurden, können charakteristischen Veränderungen in der Intensität des gestreuten Lichts zugeordnet werden. So wird das Maximum der Streulichtransiente zum Zeitpunkt  $\alpha$  durch den Zerfall von  $\text{CuIn}_2$  und die Bildung von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und Indium hervorgerufen. Mit dem Beginn der Sulfurisierung der Cu-In-Vorläuferschicht zum Zeitpunkt  $\eta$  unter Bildung von  $\text{CuInS}_2$  tritt ein starker Abfall in der Streulichtransiente auf. Dieser Abfall ist auf die Abnahme des Reflexionsvermögens der Schicht bei einer Reaktion von einem Metall zu einem Halbleiter zurückzuführen. Die Diffusion von Indium zur Oberfläche führt zu einem Anstieg des Reflexionsvermögens der Probe bis zum Zeitpunkt  $\gamma_1$ . Der folgende Abfall bis zum Zeitpunkt  $\kappa$  wird von der Sulfurisierung der Indiumschicht ausgelöst. Die Bildung von  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  ist mit einem leichten Anstieg der Streulichintensität verbunden.

Es existiert eine geringe Zeitdifferenz zwischen den Merkmalen der Streulichtransienten und den beobachteten Phasenumwandlungen. So tritt der Zerfall vom  $\text{CuIn}_2$  in den EDXRD-Spektren eher als in der Streulichtransienten auf. Das ist nicht weiter verwunderlich, da die Probe von der Rückseite beheizt wird und sich deshalb ein

Temperaturgradient in Wachstumsrichtung ausbildet, wobei die Oberfläche kühler als die Rückseite der Probe sein wird. Ein Hinweis darauf, dass die Reaktion der Schicht mit dem Schwefel an der Oberfläche stattfindet, liegt in der Tatsache, dass die Phasenbildung von Sulfiden eher im Streulicht als in den EDXRD-Spektren beobachtet werden kann. Im Kapitel 5.4.1 werden die hier dargestellten Messergebnisse in einem Wachstumsmodell zusammengefasst.

### 4.2.4.2 Sulfurisierung von Cu-reichen Vorläuferschichten

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum reaktiven Anlassen von Cu-In-Vorläuferschichten mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8 dargestellt. Um ein solches Cu-In-Verhältnis zu erhalten, wurde ein Schichtpaket aus 529 nm Kupfer und 647 nm Indium durch Kathodenzerstäuben auf ein mit Molybdän beschichtetes Glas abgeschieden. Dieses Schichtpaket wurde mit einer Heizrate von 24 K/min auf 500 °C aufgeheizt und dann 10 Minuten auf der Toptemperatur gehalten. Der maximale Schwefelpartialdruck betrug  $p_S = 2 \cdot 10^{-2}$  Pa. Danach wurde die Probe passiv abgekühlt. In Abbildung 4-24 sind charakteristische Spektren dieses Experiments dargestellt.

Die Spektren a und b, aufgenommen bei 41 °C und 174 °C, zeigen die Beugungsreflexe der bisher bereits mehrmals vorgestellten intermetallischen Phasen  $\text{CuIn}_2$ , Cu und  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ . Bei einer Temperatur von 373 °C wurde das Spektrum c aufgenommen, das die Existenz von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und  $\text{CuInS}_2$  verdeutlicht. Im Spektrum d, aufgenommen in der Haltephase bei 500 °C, sind die Reflexe von  $\text{Cu}_2\text{S}$  nach einem kubisch flächenzentrierten Gitter indiziert. Die Reflexe der Digenite-Phase besitzen nur geringe Intensitäten und liegen auf Grund der ähnlichen Gitterkonstanten sehr nahe denen von  $\text{CuInS}_2$ .

Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Phasen können beide Phasen bei Temperaturen oberhalb von 300°C aufgelöst werden. Das Spektrum e zeigt zusätzlich zu den Reflexen von  $\text{CuInS}_2$  auch Reflexe von CuS (Covellite).

In Abbildung 4-25 sind die Änderungen der Gitterparameter der beobachteten Phasen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur dargestellt.  $\text{CuInS}_2$  wurde wieder mit einem kubischen Modell angepasst, da die tetragonale Aufspaltung nicht aufgelöst werden konnte. Es wurden die thermischen Ausdehnungskoeffizienten für die Metalle in der Aufheizperiode und für die sulfidischen Phasen in der Abkühlperiode durch eine lineare Anpassung bestimmt. Die Ausdehnungskoeffizienten von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  betragen  $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  und  $3.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Sie sind damit wiederum etwas kleiner als die im Abschnitt 4.2.1.1 bestimmten. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die metallischen Phasen in Anwesenheit von sulfidischen Phasen an der Oberfläche

während der Aufheizperiode leicht unter Druckspannung stehen. Eine weitere Diskussion der Schichtspannung erfolgt in Abschnitt 5.4.2.

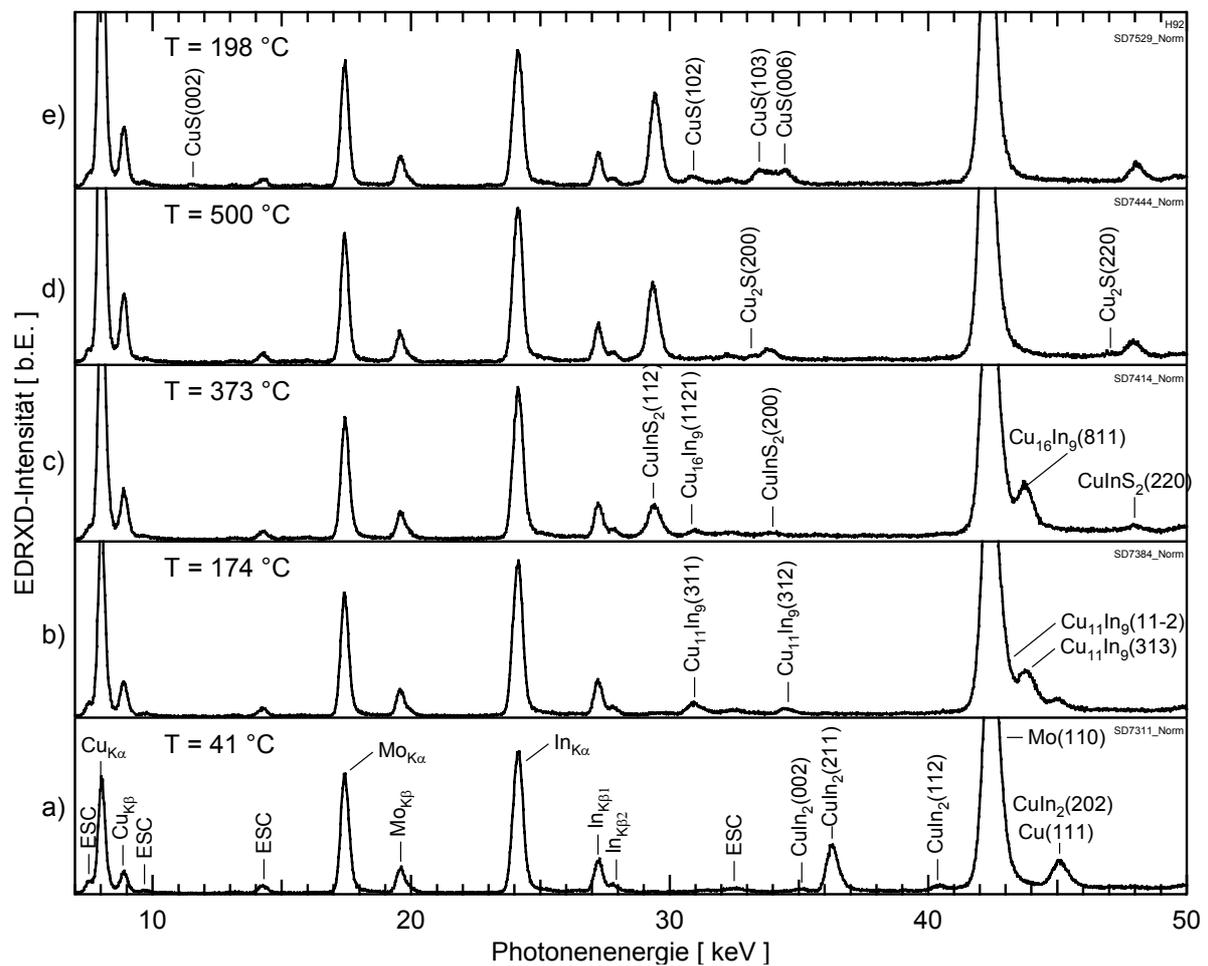


Abbildung 4-24: Zur Phasenidentifikation während der Sulfurisierung einer Cu-In-Vorläuferschicht aufgenommene Spektren. Prozessparameter: Cu-In-Verhältnis: 1.8, Heizrate 24 K/min,  $T_{Top} = 500 \text{ °C}$ ,  $t_{top} = 10 \text{ min}$ .

Der ermittelte Wert der linearen Ausdehnung für  $\text{CuInS}_2$   $\alpha = 0.9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  ist in guter Übereinstimmung mit den von BODNAR et al. [79] publizierten Werten und dem im Abschnitt 4.2.4.1 für eine Cu-arme Präparation bestimmten Wert. Die Gitterkonstante der Digenite-Phase besitzt einen Ausdehnungskoeffizienten von  $9.9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , der höher als der von  $\text{CuInS}_2$  ist. Der Ausdehnungskoeffizient ist damit in guter Übereinstimmung mit dem im Abschnitt 4.2.4.1 ermittelten Wert. Durch diese große thermische Ausdehnung ist es möglich die Phasen  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{CuInS}_2$  bei Temperaturen über  $300 \text{ °C}$  zu unterscheiden. Beim Covellite wurde darauf verzichtet, einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu bestimmen, da keine lineare Abhängigkeit beobachtet werden konnte. Die Ursache könnte zum Einen in einer nicht vollständigen Sulfurisierung beim Digenite-Covellite-Übergang oder zum Anderen im Einfluss der  $\text{CuInS}_2$ -Schicht liegen.

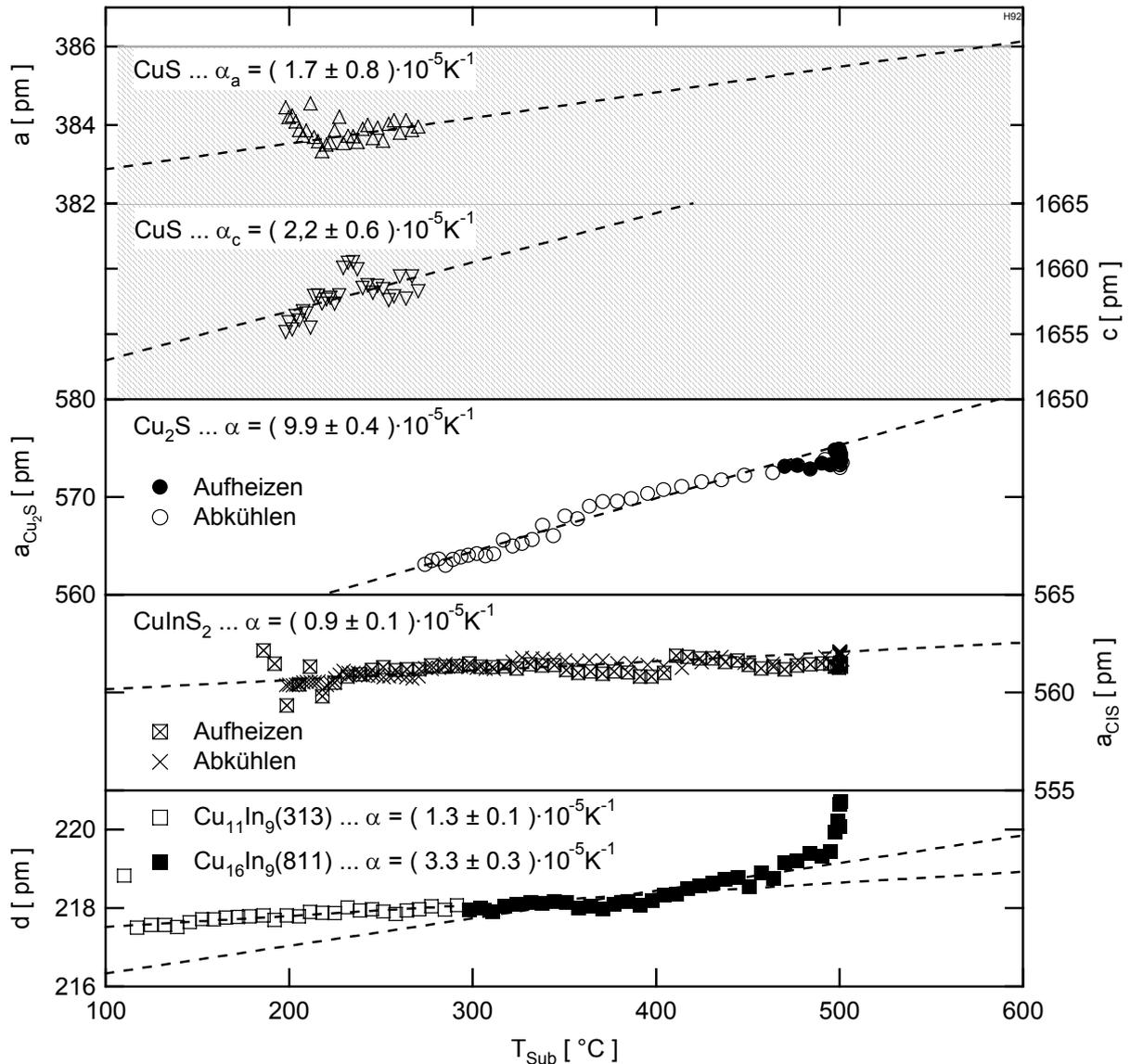


Abbildung 4-25: Änderung der Gitterparameter während der Sulfurisierung von Cu-In-Vorläuferschichten mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8. Die metallischen Phasen können lediglich in der Aufheizperiode und das  $\text{Cu}_2\text{S}$  in der Abkühlperiode beobachtet werden. Für das  $\text{Cu}_2\text{S}$  bzw.  $\text{CuInS}_2$  sind die Datenpunkte der Aufheizperiode mit  $\bullet$  bzw.  $\boxtimes$  und die der Abkühlperiode mit  $\circ$  und  $\times$  gekennzeichnet.

Über die zeitliche Entwicklung der Intensitäten der einzelnen Phasen gibt das Existenzdiagramm dieses Experiments Auskunft. Es ist in Abbildung 4-26 dargestellt. Eine Zusammenfassung der aus Abbildung 4-26 gewonnenen Beobachtungen und deren Interpretationen befindet sich in Tabelle 4-9.

Bis zum Zeitpunkt  $\alpha$  bei einer Temperatur von ca. 150 °C kann man die Phasen Kupfer und  $\text{CuIn}_2$  beobachten, wobei die Intensität des Kupfers aus dem Reflex bei 45.3 keV gemäß dem Verfahren aus Kapitel 4.2.1.1 extrahiert worden ist. Zum Zeit-

punkt  $\alpha$  verschwinden die  $\text{CuIn}_2$ -Reflexe und die von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  erscheinen.

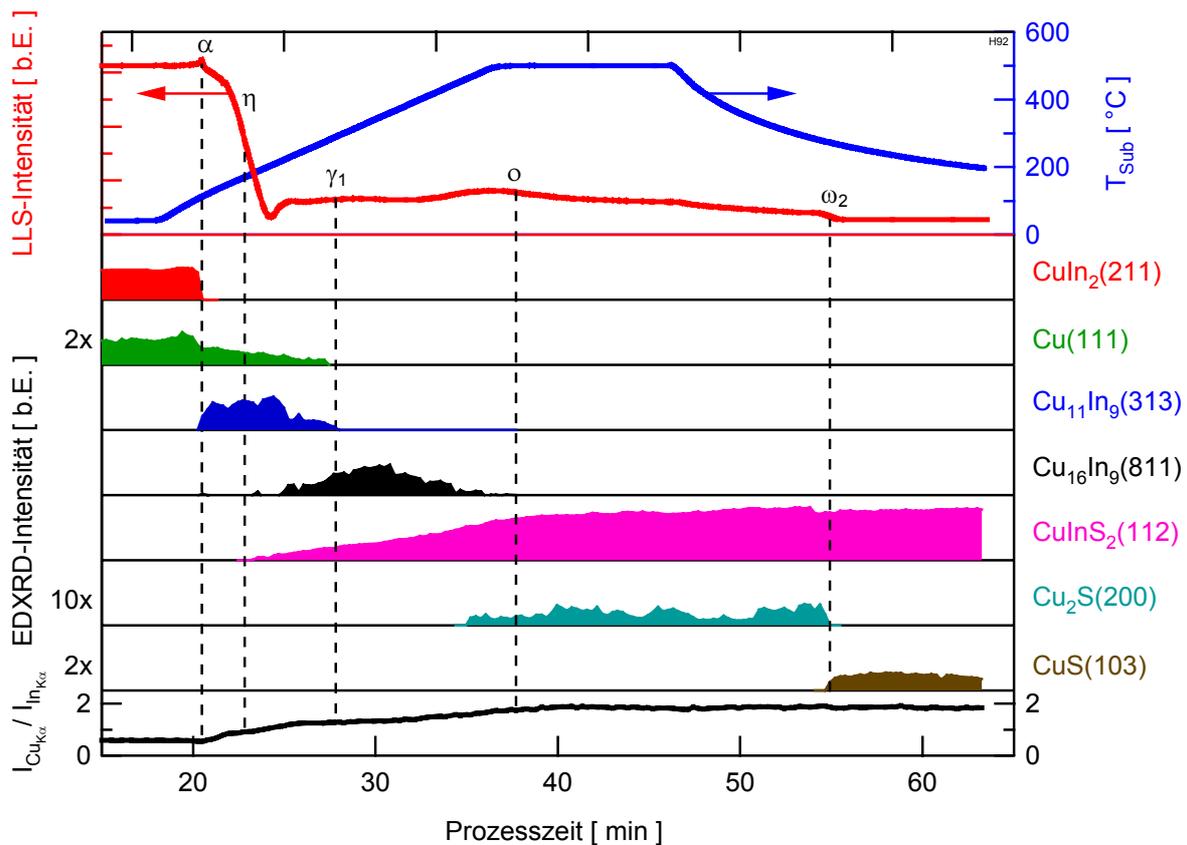


Abbildung 4-26: Existenzdiagramm der Sulfurisierung einer Cu-reich präparierten Cu-In-Schicht. Dargestellt sind Substrattemperatur (blau), Streulichtsignal (rot), Intensitäten der stärksten Beugungsreflexe aller auftretenden Phasen und das Verhältnis der normierten  $\text{Cu}_{K\alpha}$ - und  $\text{In}_{K\alpha}$ -Fluoreszenzlinienintensitäten.

Im Folgenden nimmt die Reflexintensität von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  leicht zu und die vom Kupfer ab. Dieses Verhalten wurde im Kapitel 4.2.1 der reaktiven Diffusion von Indium, das beim Zerfall von  $\text{CuIn}_2$  gemäß ( 4.7 ) freigeworden ist, unter Bildung von  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  bzw.  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  gemäß ( 4.8 ) bzw. ( 4.9 ) in die Kupferschicht zugeschrieben. Jedoch beginnt zum Zeitpunkt  $\eta$  gemäß ( 4.16 ) bereits die Bildung von  $\text{CuInS}_2$  aus  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ , so dass zum Zeitpunkt  $\gamma$ , der dem Zerfall von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  entspricht, bereits  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  die einzige metallische Phase bildet. Es kann man ein lineares Wachstum der  $\text{CuInS}_2$ -Reflexintensität sowohl aus der Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  als auch aus  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  beobachten. Das Cu-In-Fluoreszenzverhältnis bleibt, nachdem es in Folge der Bildung von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  von 0,5 auf 1,0 gestiegen ist, konstant. Erst nach dem Verbrauch von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  kann man ein weiteres Anwachsen Cu-In-Verhältnisses feststellen. Am Ende der Aufheizrampe zum Zeitpunkt  $\omega$  haben das Cu-In-Verhältnis und die Reflexintensität vom  $\text{CuInS}_2$  ihr Maximum erreicht und bleiben im Folgenden konstant. Da die Reflexintensitäten der Digenite-Phase sehr gering sind, ist nur eine Aussage bezüglich der Existenz dieser

Phase möglich. Eine quantitative Analyse der Reflexintensitäten erscheint auf Grund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses nicht angebracht.

Zeitpunkt	T <sub>Sub</sub>	Methode	Kennzeichen	Interpretation
0	(40±10)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b> <b>XRF:</b>	hohe Streulichtintensität CuIn <sub>2</sub> - und Cu-Reflexe beobachtbar Cu-In-Fluoreszenzverhältnis (FV) ist 0.4	Bildung eines Schichtpakets aus CuIn <sub>2</sub> und Kupfer bei Raumtemperatur nach [81]
α	(150±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b> <b>XRF:</b>	Maximum der Streulichtintensität CuIn <sub>2</sub> - und Cu-Reflexe verschwinden und Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub> -Reflexe erscheinen Beginn des Anstiegs des FV	Freiwerden von Indium durch intermetallischen Phasenübergang gemäß ( 4.7 )
α-γ <sub>1</sub>	150-320°C	<b>EDXRD</b>	Intensität der Cu-Reflexe nimmt ab	Bildung einer Cu-reichen Cu-In-Verbindung <sup>8</sup> unter Bindung von Indium
η	(200±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b>	Abfall der Streulichtintensität Erscheinen der CuInS <sub>2</sub> -Reflexe	Beginn der Sulfurisierung unter Bildung von CuInS <sub>2</sub> gemäß ( 4.16 )
γ <sub>1</sub>	(320±20)°C	<b>EDXRD:</b>	Reflexe von Cu <sub>11</sub> In <sub>9</sub> verschwinden	Beginn des CuInS <sub>2</sub> – Wachstums aus der Phase Cu <sub>16</sub> In <sub>9</sub>
ο	(550±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD:</b> <b>XRF:</b>	Maximum in der Streulichtintensität CuInS <sub>2</sub> - und Digenite-Reflexe <sup>9</sup> haben ihre endgültige Intensität erreicht FV erreicht Endwert von 1.8	Vollständiger Verbrauch des metallischen Precursors am Ende der Aufheizperiode
ω <sub>2</sub>	(250±20)°C	<b>LLS:</b> <b>EDXRD</b>	Abfall der Streulichtintensität Verschwinden der Digenite-Reflexe und erscheinen der Covellite-Reflexe	Beobachtung des Phasenübergangs Digenite nach Covellite

*Tabelle 4-9: Charakteristische Signaturen im Verlauf der Laserlichttransienten (LLS) und der Reflexintensitäten (EDXRD) während des reaktiven Anlassens einer Cu-In-Schicht mit einem Cu-In-Verhältnis von 1.8 in elementarem Schwefel. Die bezeichneten Zeitpunkte beziehen sich auf Abbildung 4-26. Zur Erläuterung der Interpretationen siehe auch den Diskussionsteil.*

In der Abkühlphase können ab einer Temperatur von ca. 250 °C Reflexe von

<sup>8</sup> Vergleiche Abschnitt 4.2.1

<sup>9</sup> Der Beginn der Cu<sub>2</sub>S-Bildung kann auf Grund der geringen Intensitäten der Reflexe dieser Phase nicht eindeutig bestimmt werden. Der Beginn wird jedoch zum Zeitpunkt γ<sub>1</sub> vermutet.

Covellite beobachtet werden. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Sulfurisierung von Kupfer, bei denen der Digenite-Covellite-Übergang bei der gleichen Temperatur beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass es sich beim Erscheinen der Covellite-Reflexe um den vorgenannten Phasenübergang handelt.

In der Streulichttransiente kann man neben dem Zerfall von  $\text{CuIn}_2$  zum Zeitpunkt  $\alpha$  auch die Abnahme des Reflexionsvermögens der Schicht durch die Bildung des Halbleiters  $\text{CuInS}_2$  zum Zeitpunkt  $\eta$  beobachten. Nach dem Erreichen des Minimums in der Streulichtintensität steigt die diffuse Reflexion bis zum Ende der Aufheizrampe wieder leicht an. Das Ansteigen der Streulichtintensität wird einem Wachstum der Kristallitgröße zugeschrieben. Dadurch wird die Rauigkeit der Schicht erhöht und die diffus gestreute Reflexion nimmt zu. Die Streulichttransiente erreicht mit Beginn der Halteperiode ein Maximum, das mit dem Maximum im Cu-In-Fluoreszenzverhältnisses und der Intensität der  $\text{CuInS}_2$ -Reflexe zusammenfällt. Das ist Grund der Annahme, dass die Sulfurisierung zum Zeitpunkt  $\sigma$  beendet ist.

Etwas überraschend ist das lineare Ansteigen der  $\text{CuInS}_2$ -Reflexe während der Aufheizperiode. Im Abschnitt 4.2.4.3 wird deshalb die Kinetik der Bildung von  $\text{CuInS}_2$  anhand von Experimenten mit verschiedenen Heizraten und verschiedenen isothermen Prozessführungen näher untersucht.

### 4.2.4.3 Kinetik der Sulfurisierung von Cu-reichen Vorläuferschichten

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Experimente zur Identifizierung des Wachstumsmechanismus während der Sulfurisierung von Cu-reichen Cu-In-Vorläuferschichten dargestellt. Dazu wurden die Vorläuferschichten wie im Abschnitt 4.2.4.2 beschrieben präpariert, wobei ein Teil der Proben 30 min bei 500 °C in einer schwefelfreien Atmosphäre angelassen wurden. Als Ergebnis dieses Anlassens konnte als intermetallische Phase nur  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  identifiziert werden. Durch das schwefelfreie Anlassen der Vorläuferschichten können Einflüsse durch die intermetallischen Phasenübergänge ausgeschlossen werden. Die unbehandelten Proben wurden reaktiv bei 500 °C angelassen, wobei die Heizrate variiert wurde.

In Abbildung 4-27 ist im unteren Teilbild die zeitliche Entwicklung des  $\text{CuInS}_2(112)$ -Reflexes für Heizraten von 115 K/min, 49 K/min sowie 24 K/min und im oberen Teilbild die entsprechenden Verläufe der Substrattemperatur für das Anlassen von unbehandelten Vorläuferschichten dargestellt. Die 3 dargestellten Intensitäten zeigen den gleichen prinzipiellen Verlauf. In der Aufheizperiode kann man einen linearen Anstieg der  $\text{CuInS}_2$ -Intensitäten beobachten, welche zu den Zeitpunkten des Erreichens der Toptemperatur einen nahezu konstanten Wert einnehmen. Das starke Rauschen der Messwerte in der Halteperiode und die unterschiedlichen maximalen Intensitäten sind auf die manuelle Justage der Proben im aktiven Volumen zurück-

zuführen. Die Bildung der Phase  $\text{CuInS}_2$  ist also bei diesen unbehandelten Proben mit dem Erreichen der Toptemperatur abgeschlossen. Da die Substrattemperatur linear mit der Zeit anwächst, ist aus diesen Ergebnissen eine Entkopplung der Zeit von der Temperatur nicht möglich. Es wurden deshalb im Folgenden reine  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ -Vorläuferschichten isotherm bei Temperaturen von  $375\text{ °C}$  bis  $500\text{ °C}$  in einer schwefelhaltigen Atmosphäre angelassen.

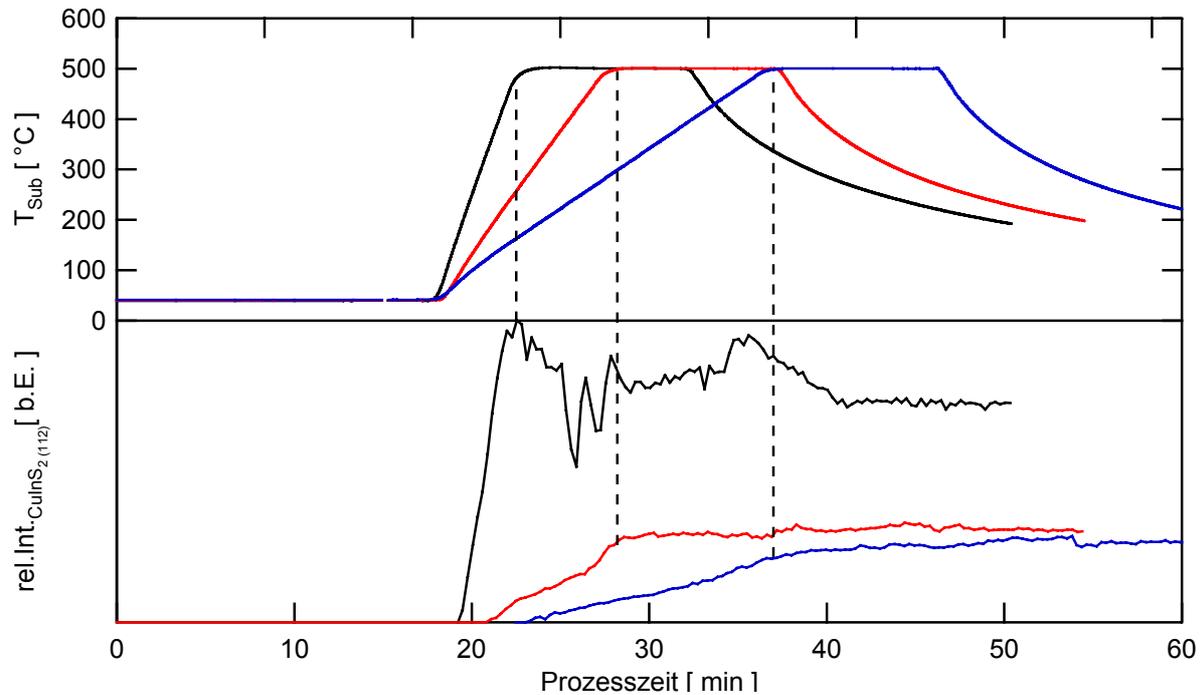


Abbildung 4-27: Intensität des  $\text{CuInS}_2(112)$ -Beugungsreflexes für verschiedene Heizraten während des reaktiven Anlassens von  $\text{Cu-In}$ -Vorläuferschichten mit einem  $\text{Cu-In}$ -Verhältnis von 1.8 in elementarem Schwefel.

In Abbildung 4-28 sind im unteren Bild die Reflexintensitäten von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  als Funktion der Zeit dargestellt. Exemplarisch ist der Temperaturverlauf für die Anlasstemperatur von  $375\text{ °C}$  im oberen Teilbild gezeigt. Deutlich ist zu erkennen, dass ein Verbrauch von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  nur in der Aufheizperiode auftritt, während in der Halteperiode kein Stoffumsatz festgestellt werden kann. Erst dann, wenn das Substrat weiter erwärmt wird, findet ein weiterer Verbrauch an  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  statt. Für die Bildung von  $\text{CuInS}_2$  gilt entsprechendes, wenn man statt Verbrauch an  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  die Zunahme an  $\text{CuInS}_2$  betrachtet (hier nicht gezeigt). Im eingeschobenen Bild ist der Temperaturverlauf des Stoffumsatzes bei einer Anlasstemperatur von  $500\text{ °C}$  dargestellt. Zusätzlich sind die Stoffumsätze für verschiedene Anlasstemperaturen kleiner als  $500\text{ °C}$  eingezeichnet. Wie man erkennen kann, sind die Datenpunkte, die aus den Anlassexperimenten bei verschiedenen Temperaturen gewonnen wurden, in sehr guter Übereinstimmung mit den Datenpunkten, die während der Aufheizperiode

## 4 Experimente und Ergebnisse

gewonnen wurden. Es wird daher folgende mathematische Beschreibung der Kinetik der Sulfurisierung von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  vorgeschlagen:

$$\alpha_{\text{CIS}} = 1 - \alpha_{\text{Cu}_{16}\text{In}_9} = K(T) + f(t). \quad (4.18)$$

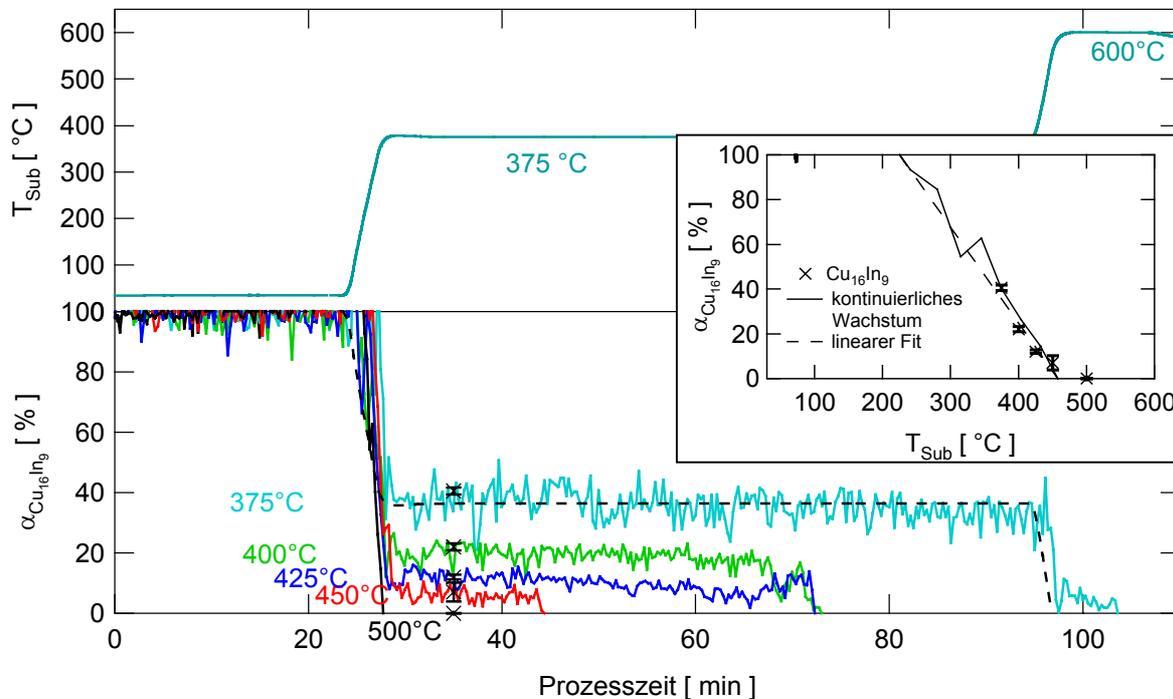


Abbildung 4-28: Verlauf der Reaktionsvariablen von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  beim Wachstum von  $\text{CuInS}_2$  in einer schwefelhaltigen Atmosphäre unter isothermen Versuchsbedingungen bei verschiedenen Temperaturen und einem Vergleich der ermittelten Reaktionsvariablen von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  bei verschiedenen Temperaturen mit den Ergebnissen nicht isothermer Prozessführung (eingeschobene Abbildung). Exemplarisch ist oben der Verlauf der Substrattemperatur gezeigt. Eine lineare Anpassung der Reaktionsvariablen von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  für 375 °C ist dargestellt. Die Temperaturen 400 °C, 425 °C, 450 °C und 500 °C wurden mit einer Heizrate von 102 K/min erreicht.

In ( 4.18 ) bezeichnen  $K$  die temperaturabhängige Reaktionsrate,  $T$  die Temperatur,  $f(t)$  eine Funktion der Zeit sowie  $\alpha_{\text{CIS}}$  und  $\alpha_{\text{Cu}_{16}\text{In}_9}$  die Reaktionsvariablen von  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ . Die Reaktionsvariablen wurden aus den Intensitäten der Beugungsreflexe bestimmt. Verändert sich die Temperatur, so überwiegt der Term  $K(T)$ , das heißt, die Änderung der Reaktionsrate auf Grund der Änderung der Temperatur überwiegt gegenüber der Änderung durch das Fortschreiten der Zeit. Es kann ein linearer Abfall der Reaktionsvariablen mit der Temperatur beobachtet werden:

$$K(T) = \text{konst.} \cdot T. \quad (4.19)$$

In der Halteperiode geht die temperaturabhängige Reaktionsrate  $K(T)$  dann auf Null zurück und der zweite Summand in ( 4.18 ) überwiegt. Die Funktion  $f(t)$  kann nicht näher angegeben werden, da, wie man Abbildung 4-28 entnehmen kann, die Abnahme der Reaktionsvariablen nach einer Haltezeit von 1 Stunde noch innerhalb der Streuung der Messwerte liegt. Es kann aber angenommen werden, dass es sich hier um eine diffusionsbedingte Abnahme der Reaktionsvariablen handelt, wobei die Diffusionskonstante sehr klein ist. Ein physikalisches Modell zur Erklärung der oben beschriebenen Wachstumskinetik wird im Abschnitt 5.4.2 gegeben.

## 5 Diskussion

### 5.1 Zusammenfassende Diskussion des Systems Cu-In

Die Experimente zu Phasenumwandlungen beim Anlassen von sequentiell erzeugten Cu-In-Filmen mit unterschiedlichen Cu-In-Verhältnissen werden in diesem Abschnitt zusammengefasst. Prinzipiell verlaufen die festkörperchemischen Reaktionen für verschiedene Cu-In-Verhältnisse nach einem ähnlichen Reaktionsschema ab. Dieses Reaktionsschema wird im Folgenden näher beschrieben.

Die Vorläuferschicht besteht 24 Stunden nach der Abscheidung der Kupfer- und Indiumschiicht aus einem Phasengemisch von  $\text{CuIn}_2$  und Cu. Die Entstehung dieses Phasengemisches erfolgt nach KEPPNER et al. [7, 21] und DZIONK et al. [8] über eine reaktive Diffusion von Kupfer in die Indiumschiicht. Da  $\text{CuIn}_2$  nur in dünnen Filmen auftritt und die Gibb'sche Phasenregel durch das Phasengemisch  $\text{CuIn}_2$  und Cu verletzt wird, handelt es sich hier um einen metastabilen Zustand.

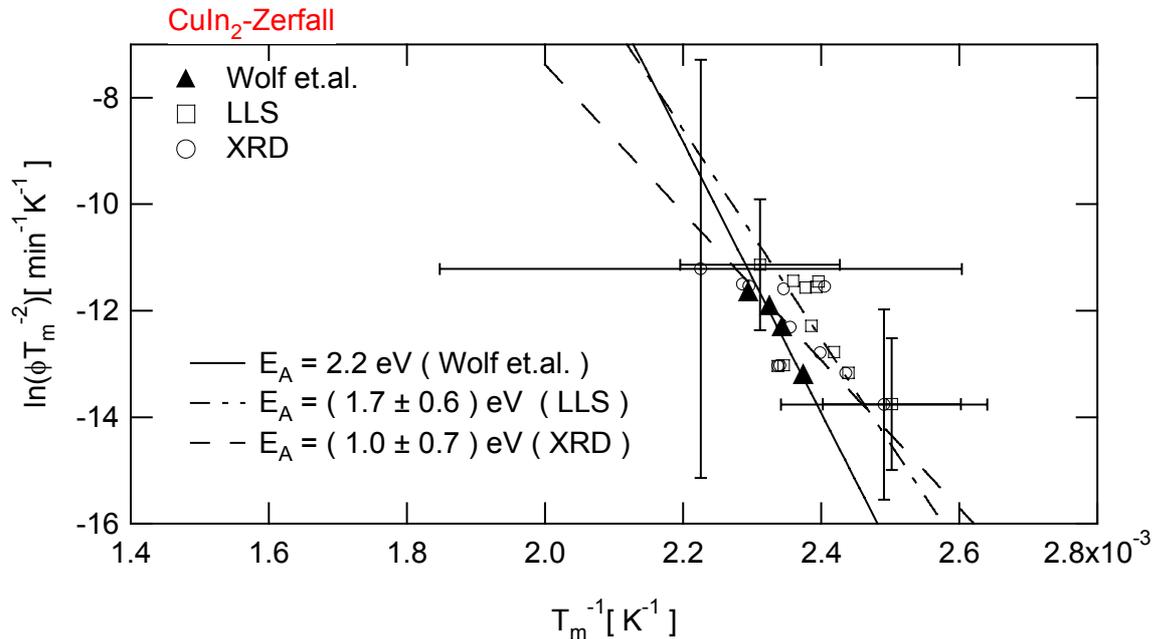
Die metastabile Phase  $\text{CuIn}_2$  zerfällt bei einer Temperatur knapp unterhalb der Indiumschmelztemperatur unter der Bildung von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und Indium. Die Identifikation der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase erfolgt dabei über die Reflexe (312), (403) und (11-2). Diese Reflexe treten bei allen Experimenten zwischen ca. 150 °C und ca. 300 °C in der Aufheizphase und bei den Experimenten mit einem Cu-In-Verhältnis kleiner als 1.8 bei Temperaturen unterhalb von 300 °C in der Abkühlphase auf. Unter Annahme der Richtigkeit des Cu-In-Phasendiagramms von BOLVACAGE et al. [4], in dem  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  zwischen Raumtemperatur und 307 °C stabil ist, kann somit auf das Vorliegen der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase geschlossen werden.

Aus den Experimenten, bei denen die Heizrampe variiert wurde, kann gemäss KISSINGER [101, 102] die Aktivierungsenergie eines thermisch aktivierten Phasenüberganges bestimmt werden. Dabei wird aus der Abhängigkeit der ermittelten Übergangstemperatur  $T_m$  eines Phasenüberganges von der Heizrate  $\phi$  auf die Aktivierungsenergie des Phasenüberganges geschlossen. Die physikalischen Grundlagen wurden im Abschnitt 2.1.3.2 besprochen.

In Abbildung 5-1 ist eine Auftragung nach KISSINGER gewählt worden. Es ist der natürliche Logarithmus des Quotienten aus der Heizrate und dem Quadrat der Zerfallstemperatur des  $\text{CuIn}_2$ -Zerfalls in Abhängigkeit von der inversen Zerfallstemperatur dargestellt. Die gemessenen Referenztemperaturen wurden dabei gemäß den Messungen in 4.1.2.5 korrigiert, dabei der Referenztemperatur die entsprechende PT100-Temperatur zugeordnet wurde. Die Kreise und die Quadrate kennzeichnen die Messdaten, die aus den EDXRD- und LLS-Datenserien extrahiert wurden.

Aus dem linearen Verlauf der Messdaten in der Kissinger-Auftragung wurden Aktivierungsenergien von  $(1.7 \pm 0.6)$  eV für die aus der Lasertransiente bestimmten Zer-

fallstemperaturen von  $\text{CuIn}_2$  ( Markierung  $\alpha$  ) und  $( 1.0 \pm 0.7 )$  eV für die aus den EDXRD-Spektren ermittelten Übergangstemperaturen berechnet.



*Abbildung 5-1: Darstellung nach KISSINGER zur Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  des  $\text{CuIn}_2$ -Zerfalls durch eine lineare Anpassung der Messdaten.  $\phi$  bezeichnet die Heizrate und  $T_m$  die Zerfallstemperaturen von  $\text{CuIn}_2$ , welche aus den EDXRD-Messungen ( $\circ$ ) und aus den LLS-Transienten ( $\square$ ) in einer schwefelhaltigen Atmosphäre ( $p_S = 1 \cdot 10^{-2}$  Pa) extrahiert wurden. Es wurden exemplarisch jeweils für die LLS- und EDXRD-Messung sowie für die niedrigste ( $17^\circ\text{K}/\text{min}$ ) und höchste ( $163 \text{ K}/\text{min}$ ) Heizrate die Fehlerbalken eingezeichnet. Die mit  $\blacktriangle$  gekennzeichneten Punkte wurden aus der Abbildung 3 in Ref. [148] entnommen.*

Die größere Streuung der Messwerte der EDXRD-Messung liegt an der geringeren zeitlichen Auflösung der EDXRD-Spektren und der damit verbundenen höheren Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung. Zusätzlich wurden 4 Messpunkte ( ausgefüllte Dreiecke ) aus der Abbildung 3 der Arbeit von WOLF et al. [148] in die Abbildung 5-1 eingezeichnet. Diese waren aus kalorimetrischen Untersuchungen an dünnen Cu-In-Se-Filmen erhalten worden. Man erkennt, dass die Datenpunkte von WOLF et al. nahe den eigenen bestimmten Werten liegen. WOLF et al. ermittelten aus der Steigung eine Aktivierungsenergie von 2.2 eV. Dieser Wert liegt innerhalb der Fehlergrenzen der aus eigenen Messungen berechneten Energie. Von einer weiteren Verwendung der hier vorgestellten Aktivierungsenergie wurde auf Grund des Fehlers der Temperaturmessung abgesehen. Es sollte hier jedoch die prinzipielle Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeiten von WOLF et al. geprüft werden.

Nach dem Zerfall von  $\text{CuIn}_2$  und dem Freiwerden von zunächst kristallinem und später flüssigem Indium kann ein Verbrauch von Kupfer beobachtet werden. Dieser Verbrauch kann durch das Modell der reaktiven Diffusion beschrieben werden. Die Reaktionsrate ist dabei im Regime einer diffusionskontrollierten Reaktion proportional zur Diffusionslänge der schnellsten diffundierenden Spezies. Dabei ist zunächst noch keine Festlegung bezüglich der diffundierenden Spezies gemacht. In Abbildung 5-2 ist die eingestellte Kupferschichtdicke gegen die Zeitdifferenz zwischen den Zeitpunkten  $\alpha$ , dem Zeitpunkt des Zerfalls von  $\text{CuIn}_2$  bzw. dem Freiwerden von elementarem Indium, und  $\delta$ , dem Zeitpunkt, an dem die Kupferschicht verbraucht worden ist, aufgetragen. Diese Zeitdifferenz wird benötigt, um die Kupferschicht vollständig umzusetzen. Unter Vernachlässigung der Volumenausdehnung bei den Reaktionen ( 4.8 ) und ( 4.9 ) muss dann die Diffusionslänge der diffundierenden Spezies gleich der eingestellten Cu-Schichtdicke sein.

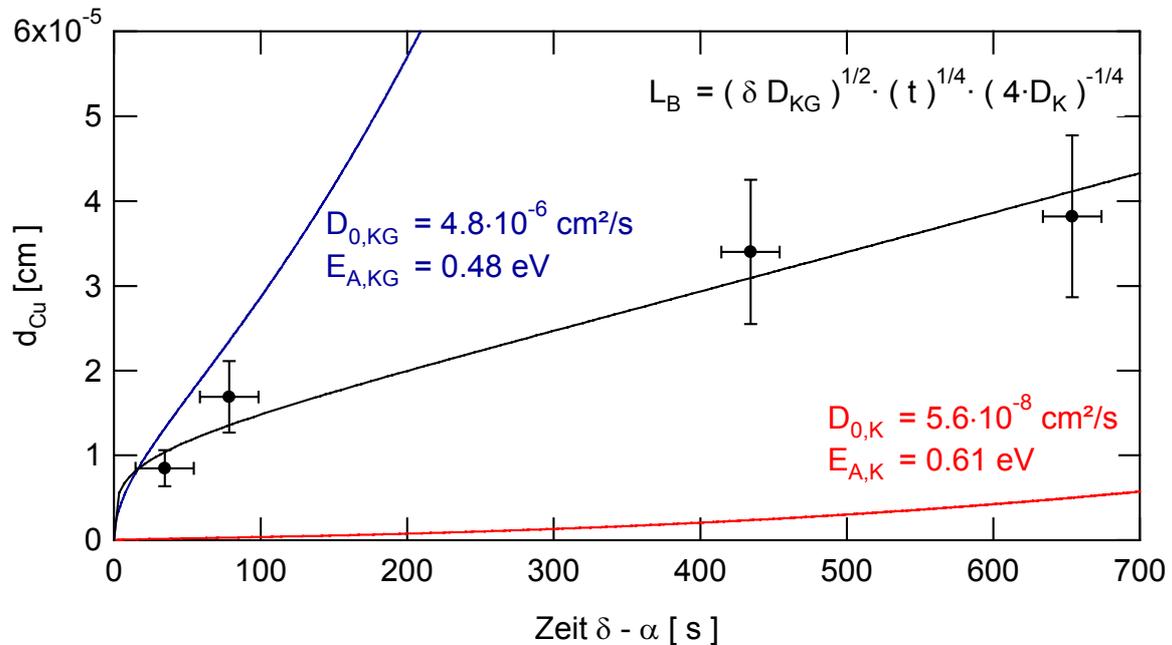


Abbildung 5-2 Experimentell bestimmte Diffusionslängen als Funktion der Zeit ( schwarze Kreise ) und nach verschiedenen Modellen abgeleitete theoretische Verläufe. Die blaue Kurve beschreibt die Diffusion entlang der Korngrenzen, die rote Kurve die Diffusion innerhalb eines Kristallites und die schwarze Kurve die effektive Diffusionslänge gemäß ( 2.42 ) unter Verwendung der eingetragenen Parameter der Korngrenzen- und Volumendiffusion.

Der wurzelförmige Verlauf, der durch die Datenpunkte angezeigt ist, lässt sich nur mit einem kombinierten Korngrenzen- und Volumendiffusionsmodell beschreiben. Aus den Modellen der Korngrenzendiffusion aus 2.2.4 ergibt sich für das Regime B gemäss ( 2.42 ) eine  $t^{1/4}$  Abhängigkeit der effektiven Diffusionslänge. Durch eine

Variation der Diffusionskonstanten und Aktivierungsenergien für Korngrenzen- und Volumendiffusion können die Messwerte sehr gut durch ( 2.42 ) angepasst werden. Es wurden der Korngrenzenfrequenzfaktor  $D_{0,KG} = (4.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  mit einer Aktivierungsenergie  $E_{A,KG} = (0.5 \pm 0.1) \text{ eV}$  und ein Volumenfrequenzfaktor  $D_{0,K} = (5.6 \pm 1.4) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  mit einer Aktivierungsenergie von  $(0.6 \pm 0.1) \text{ eV}$  bestimmt.

Die Röntgenbeugungsexperimente mit einer Variation des Cu-In-Verhältnis ergaben, dass sich durch reaktive Diffusion die Phasen  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  bzw.  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  bilden ( Gleichungen ( 4.8 ) und ( 4.9 ) ). Hier wird davon ausgegangen, dass der in Abbildung 5-2 behandelte Transportprozess als Diffusion von Indium interpretiert werden kann. Die Diffusionskonstante bei Raumtemperatur für den Transport innerhalb der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ - bzw.  $\text{Cu}_7\text{In}_3$ -Kristallite ( $D_K(\text{RT}) = 1.4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) ist um 4 Größenordnungen kleiner als die Diffusionskonstante entlang der Korngrenzen ( $D_{KG}(\text{RT}) = 2.2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ). Die hier ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie von Korngrenzen- und Volumendiffusion liegen nahe bei den in den Referenzen [26, 20] angegebenen Werten 0.3 eV - 0.5 eV, sind jedoch wesentlich kleiner als der in der Arbeit von PARETTA et al. [24] genannte Wert von 2.2 eV. Dies unterstützt die These, dass in der Arbeit von PARETTA et al. tatsächlich die Aktivierung der Festkörperreaktion untersucht wurde. Die Aktivierungsenergie für die Indiumdiffusion in der  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ - bzw.  $\text{Cu}_7\text{In}_3$ -Phase mit ca. 0.5-0.6 eV ist erheblich kleiner als die für die Diffusion von Indium in Kupfer. Dies steht im Einklang mit der Vorstellung einer Diffusion über Indiumleerstellen.

Bei Temperaturen über 300°C können nur Reflexe beobachtet werden, die dem  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  zugeordnet werden. Die Phase  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  liegt in mehreren Modifikationen vor. Insbesondere bei Cu-armen Schichten konnte in dieser Arbeit jedoch keine eindeutige Zuordnung zu bekannten Modifikationen von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  gemacht werden.

Bei 500°C liegt dann ein Phasengemisch gemäß dem Phasendiagramm von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und flüssigem Indium vor. Aus diesem Gemisch bildet sich, je nach Cu-In-Verhältnis, ein dem Phasendiagramm und der Gibb'schen Phasenregel bei Raumtemperatur genügendes Phasengemisch aus  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  bei einem Cu-In-Verhältnis von 1.8, aus  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  bei einem Cu-In Verhältnis zwischen 1.8 und 1.2 bzw. aus  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und Indium bei einem Cu-In-Verhältnis kleiner als 1.2. Es können dabei jedoch verschiedene Texturen für unterschiedliche Anlasszeiten und Cu-In-Verhältnisse entstehen. Die Phase  $\text{CuIn}_2$  konnte nach dem Anlassen bei keiner Probe nachgewiesen werden. Das bekräftigt die in der Literatur vorherrschende Meinung, dass diese Phase einen metastabilen Charakter besitzt. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind schematisch in Abbildung 5-3 dargestellt.

Ausgehend von einem Cu+ $\text{CuIn}_2$  Phasengemisch bei Raumtemperatur ( Teilbild a in Abbildung 5-3 ) bildet sich ein Cu+In+ $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  Phasengemisch bei 150°C ( Teilbild b )

durch den Zerfall von  $\text{CuIn}_2$ . Dabei entstehen diffusionslos durch Reorganisation der atomaren Struktur Kristallite von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und Indium. Entlang der Korngrenzen von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  diffundiert Indium an die Oberfläche bzw. an die Grenzfläche zur Kupferschicht ( Teilbild c ). An der Grenzfläche reagieren Kupfer und Indium zu einer Cu-reichen Phase, wobei zwischen  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  nicht unterschieden werden konnte. Denkbar ist zunächst eine Reaktion zu  $\text{Cu}_7\text{In}_3$ , anschließend zu  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und, sobald der Indiumüberschuss groß genug ist, zu  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ .

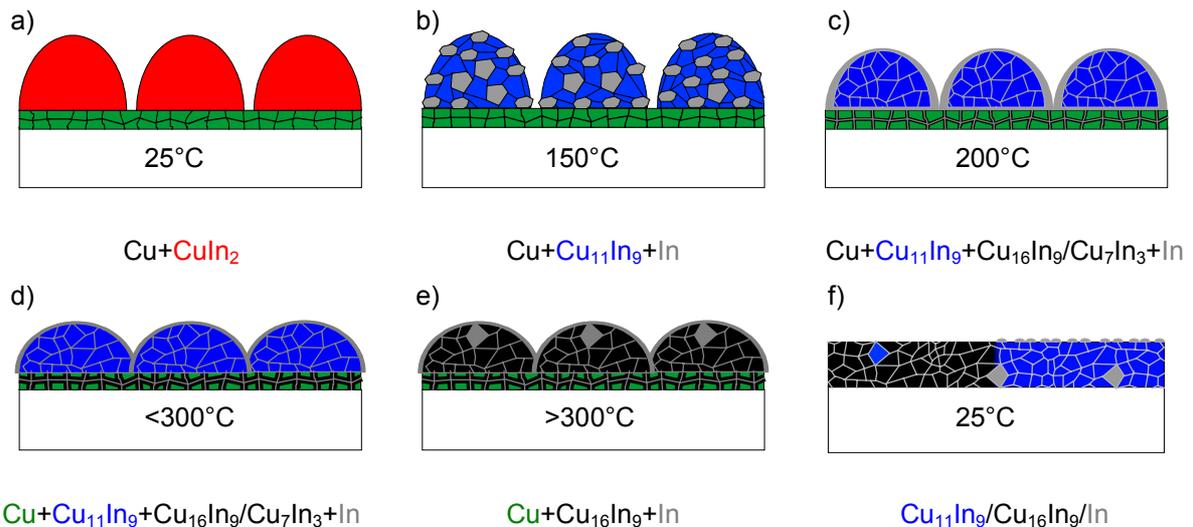


Abbildung 5-3: Wachstumsmodell des Anlassens von Cu-In-Filmen in schwefelfreier Atmosphäre

Der Reaktionsmechanismus ist dabei die reaktive Diffusion von Indium entlang der Korngrenzen von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ ,  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und Kupfer. Die Reaktion  $16 \text{Cu} + 9 \text{In} \rightarrow \text{Cu}_{16}\text{In}_9$  findet dabei von allen Korngrenzen aus statt, da die Korngrenzendiffusion um ca. 4 Größenordnungen größer als die Diffusion innerhalb der Kristallite ( Teilbild d ) ist. Je nach Cu-In-Verhältnis ist die Kupferschicht zu unterschiedlichen Zeitpunkten verbraucht und ein möglicher Überschuss an Indium liegt als Flüssigkeit zwischen den Kristalliten vor. Nach dem Zerfall des  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  liegt dann ein Phasengemisch aus Cu,  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und In ( Teilbild e ) vor. Die Analyse der Röntgenspektren legt den Schluss nahe, dass die Phase  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  in mehreren Modifikationen existiert. Es treten unterschiedliche Modifikationen bei unterschiedlichen Cu-In-Verhältnissen auf. Das Verhalten der Cu-In-Filme beim Abkühlen steht im Einklang mit dem Gleichgewichtsphasendiagramm. Es bilden sich bei Raumtemperatur, je nach Cu-In-Verhältnis, Phasengemische aus  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  bzw.  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und Indium ( Teilbild f ). Die Ergebnisse aus dem Vergleich der LLS-Messungen und EDXRD-Messungen der durchgeführten Anlasseexperimente sind in der Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Es wurden darin die Bezeichnung von charakteristischen Punkten der Lasertransiente mit Phasenumwandlungen in Verbindung gebracht. Insbesondere kann man aus der Tabelle 5-1 erkennen, dass man Phasenumwandlungen mit der

LLS-Methode beobachten kann. Eine Zuordnung zu einer bestimmten Phasenumwandlung ist nur in Verbindung mit röntgenspektroskopischen Untersuchungen möglich. Jedoch ist es möglich, die Methode der Laserlichtstreuung als *in-situ* Messmethode zu benutzen.

LLS	Kennzeichen	Phasenumwandlung	Temperatur	Bemerkung
$\alpha$	Maximum	$\text{CuIn}_2 \rightarrow \text{Cu}_{11}\text{In}_9 + \text{In}$	ca. 150 °C	nur in der Aufheizperiode
$\beta$	Abfall auf konstanten Wert	$\text{In (fest)} \rightarrow \text{In (flüssig)}$	ca. 160 °C	in der Aufheizperiode
$\gamma_1$	Abfall/Anstieg je nach Cu-In-Verhältnis	$\text{Cu}_{11}\text{In}_9 \rightarrow \text{Cu}_{16}\text{In}_9 + \text{In}$	ca. 310 °C	in der Aufheizperiode
$\gamma_2$	Abfall auf konstanten Wert	$\text{Cu}_{16}\text{In}_9 + \text{In} \rightarrow \text{Cu}_{11}\text{In}_9$	ca. 300 °C	in der Abkühlperiode
$\delta$	Anstieg auf Maximum	$\text{Cu}_{16}\text{In}_9 \rightarrow \text{Cu}_{16}\text{In}_9'$	ca. 400 °C	in der Aufheizperiode Cu-In-Verhältnis = 1.8
$\chi$	Anstieg auf lokales Maximum	$\text{Cu}_{16}\text{In}_9 \rightarrow \text{Cu}_{16}\text{In}_9(\text{metastabil})$	ca. 500 °C	in der Aufheizperiode Cu-In-Verhältnis < 1.8
$\varepsilon$	Abfall auf konstanten Wert	$\text{In (flüssig)} \rightarrow \text{In (fest)}$	ca. 160 °C	in der Abkühlperiode Cu-In-Verhältnis < 1.8

*Tabelle 5-1: Zuordnung von charakteristischen Punkten der Laserlichtstreuung (LLS) zu Phasenumwandlungen beim Anlassen von Cu-In-Filmen in einer schwefelfreien Atmosphäre mit der Angabe der Temperatur, des Zeitpunktes und den Randbedingungen des Auftretens.*

## 5.2 Wachstumsmodell der Sulfurisierung einer Kupferschicht

Zusammenfassend kann man die Sulfurisierung einer dünnen Kupferschicht bei einem Schwefelpartialdruck bis maximal  $10^{-2}$  Pa aus Abschnitt 4.2.2 mit dem folgenden Modell beschreiben. Bei Raumtemperatur und einem Schwefelpartialdruck kleiner als  $10^{-2}$  Pa bildet sich an der Oberfläche eine kupferreiche Sulfidphase. Durch den zunächst niedrigen Schwefelpartialdruck wächst unter diesen Bedingungen die Gleichgewichtsphase Anilite. Mit zunehmendem Schwefelpartialdruck bildet sich die neue Phase Djurleite. Das Wachstum der Djurleite-Phase erfolgt nach einem parabolischen Wachstumsgesetz. Somit besteht die Probe aus einem Phasengemisch aus mindestens 2 Phasen, Anilite und Djurleite. Dieses Phasengemisch bildet bei einem Schwefelpartialdruck von ca.  $10^{-2}$  Pa einen Nichtgleichgewichtszustand. Mit steigendem Schwefelpartialdruck sollte sich die

Phase Covellite bilden. Jedoch ist für die Bildung dieser Phase eine Eindiffusion von Schwefel in die vorhandene Sulfidschicht nötig. Die Diffusion von Schwefel in der Sulfidsschicht ist jedoch um Größenordnungen langsamer als die Kupferdiffusion. Es bildet sich somit der oben beschriebene Nichtgleichgewichtszustand. Erst durch eine weitere Energiezufuhr kann dieser Zustand verlassen werden und die Phase Covellite wird gebildet. Die Bildung dieser Phase ist mit einem raschen Verbrauch von Kupfer verbunden, so dass die komplette Kupferschicht bereits bei einer Temperatur von ca. 100 °C verbraucht ist. Die Phase Covellite wandelt sich bei einer Temperatur von ca. 220 °C in die Phase Digenite um. Dabei wird teilweise überschüssiger Schwefel in die Digenite-Phase eingebaut, der in der Halteperiode durch Desorption von der Oberfläche aus der Schicht abdampft. Der letztere Zusammenhang wird hier jedoch lediglich postuliert und bedarf noch eines weiteren experimentellen Beleges. In der Abkühlperiode findet dann die Rückreaktion von Digenite zu Covellite statt. Die Umwandlung von Digenite in Covellite ist mit einem Konsum an Schwefel aus der Gasphase verbunden und kann durch eine Änderung im Reflexionsvermögen der Probe mit der Laserlichtstreuung beobachtet werden.

### **5.3 Wachstumsmodell der Sulfurisierung einer Indiumschicht**

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Sulfurisierung einer dünnen Indiumschicht aus Abschnitt 4.2.3 in einem Wachstumsmodell zusammengefasst werden. Die Sulfurisierung der Indiumschicht beginnt bei einer Temperatur von 210 °C. Diese Temperatur liegt oberhalb der Schmelztemperatur von Indium, so dass dieses bereits flüssig ist. Da im Phasendiagramm mehrere sulfidische Phasen bei Raumtemperatur auftreten, stellt sich die Frage, warum man bei Raumtemperatur im Unterschied zur Sulfurisierung von Kupfer keine Indiumsulfidphasen beobachten kann? Die Antwort auf diese Frage liegt im Wachstumsmechanismus an der Oberfläche der Metallschicht. Wie in 2.1 bereits beschrieben, kann man den Sulfurisierungsprozess von Metallen mit Hilfe des Modells der reaktiven Diffusion beschreiben. Durch interne und externe elektrische Felder kann dabei die Kinetik der Sulfurisierung von einem parabolischen Zeitgesetz abweichen. So tritt zum Beispiel bei der Oxidation von Aluminium ein logarithmisches Zeitgesetz auf, so dass die Oxidation bereits nach der Bildung von wenigen Nanometer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht mehr voranschreitet. Ursache für die Bildung einer solchen Schutzschicht könnte die Ausbildung eines Oberflächenfeldes oder der Aufbau von Verspannungen sein, welche eine weitere Diffusion behindern. Ein weiteres Wachstum ist nur möglich, wenn die Schutzschicht „undicht“ wird, das heißt, wenn durch thermische Ausdehnung und dem Abbau von Verspannungen kleine Mikrorisse gebildet werden, entlang derer dann ein Materialtransport erfolgen kann oder die Verspannungen abgebaut werden können. Das Wachstum der

Schichtdicke einer Sulfidschicht eines stress-induzierten Wachstumsprozesses erfolgt gemäß ( 4.18 ) proportional zur Temperatur. An dieser Stelle soll das Postulat eines solchen genügen. Eine detaillierte Beschreibung dieses Wachstumsprozesses erfolgt in 5.4.2.

Mit Hilfe dieses stress-induzierten Wachstumsprozesses kann man die Sulfurisierung einer Indiumschicht mit dem folgenden Modell beschreiben. Es ist in der Abbildung 5-4 schematisch dargestellt. Die angegebenen Temperaturen der Teilbilder b, d und e in Abbildung 5-4 entsprechen den Temperaturen, an denen die Intensitäten der entsprechenden Phasen ihr Maximum besitzen. Die angegebenen Temperaturintervalle ergeben sich aus den Temperaturbereichen zwischen maximalen Intensitäten und Verschwinden der Ausgangsphasen. Die Unterschiede zwischen den gemessenen Temperaturen zweier abhängiger Beobachtungen sind jeweils bedingt durch die zeitliche Auflösung der EDXRD-Spektren.

Bei Raumtemperatur wird die Bildung einer dünnen röntgenspektroskopisch und mit der Streulichtmessung nicht nachweisbaren Schutzschicht, die eine weitere Sulfurisierung verhindert, postuliert. Ab einer Temperatur von 210 °C setzt dann eine weitere Reaktion zwischen Indium und Schwefel ein. Da die Kationen auf Grund ihrer geringeren Ionenradien eine höhere Beweglichkeit ( Diffusionskonstante ) als die Anionen besitzen, befindet sich die Wachstumsfront an der Oberfläche der Probe.

Wie in Abbildung 5-4a dargestellt, wächst zunächst eine  $\text{In}_5\text{S}_4$ -Schicht an der Oberfläche der Probe durch Diffusion von Indium durch die wachsende Sulfidschicht. Dabei verdeutlicht die Pfeilbreite in Abbildung 5-4 die Größe der Diffusionskonstante. Die Richtung des Pfeils wird durch den Konzentrationsgradienten der jeweiligen Spezies vorgegeben. Bei 275 °C ist die Bildung von  $\text{In}_5\text{S}_4$  abgeschlossen ( Abbildung 5-4b ) und es folgen nacheinander zwei weitere Sulfurierungen der Schicht unter Bildung von zunächst  $\text{InS}$  und später  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Dabei beginnt das Wachstum an der Oberfläche und es werden als Wachstumsmechanismen wiederum die induzierte Diffusion von Indium durch die neu gebildete Sulfidschicht zur Oberfläche, die eine Reaktion an der Oberfläche verursacht ( Abbildung 5-4c und Abbildung 5-4e ), postuliert.

Auf Grund eines Wachstums der Sulfidschichtdicke proportional zur Temperatur wird hier ein Wachstumsmechanismus über thermisch induzierte Mikrorisse in der Sulfidschicht postuliert. Dieser stress-induzierte Wachstumsmechanismus wird im Abschnitt 5.4.2 für die Sulfurisierung von Cu-In-Vorläuferschichten erläutert.

Die Reaktion zu  $\text{InS}$  ist bei 410 °C abgeschlossen ( Abbildung 5-4d ), während die Reaktion zu  $\text{In}_2\text{S}_3$  mit dem Erreichen der Toptemperatur beendet ( Abbildung 5-4f ) ist.  $\text{In}_2\text{S}_3$  liegt auf Grund der hohen Temperaturen in der  $\beta$ -Phase vor. Es hat sich für den gegebenen Schwefelüberschuss somit die thermodynamisch günstigste Phase gebildet. Jedoch zeigt die Analyse der Gitterparameter, dass bei dieser Reaktion

Schwefelfehlstellen mit eingebaut worden sind, die in der Halteperiode durch eine Eindiffusion von Schwefel abgebaut werden.

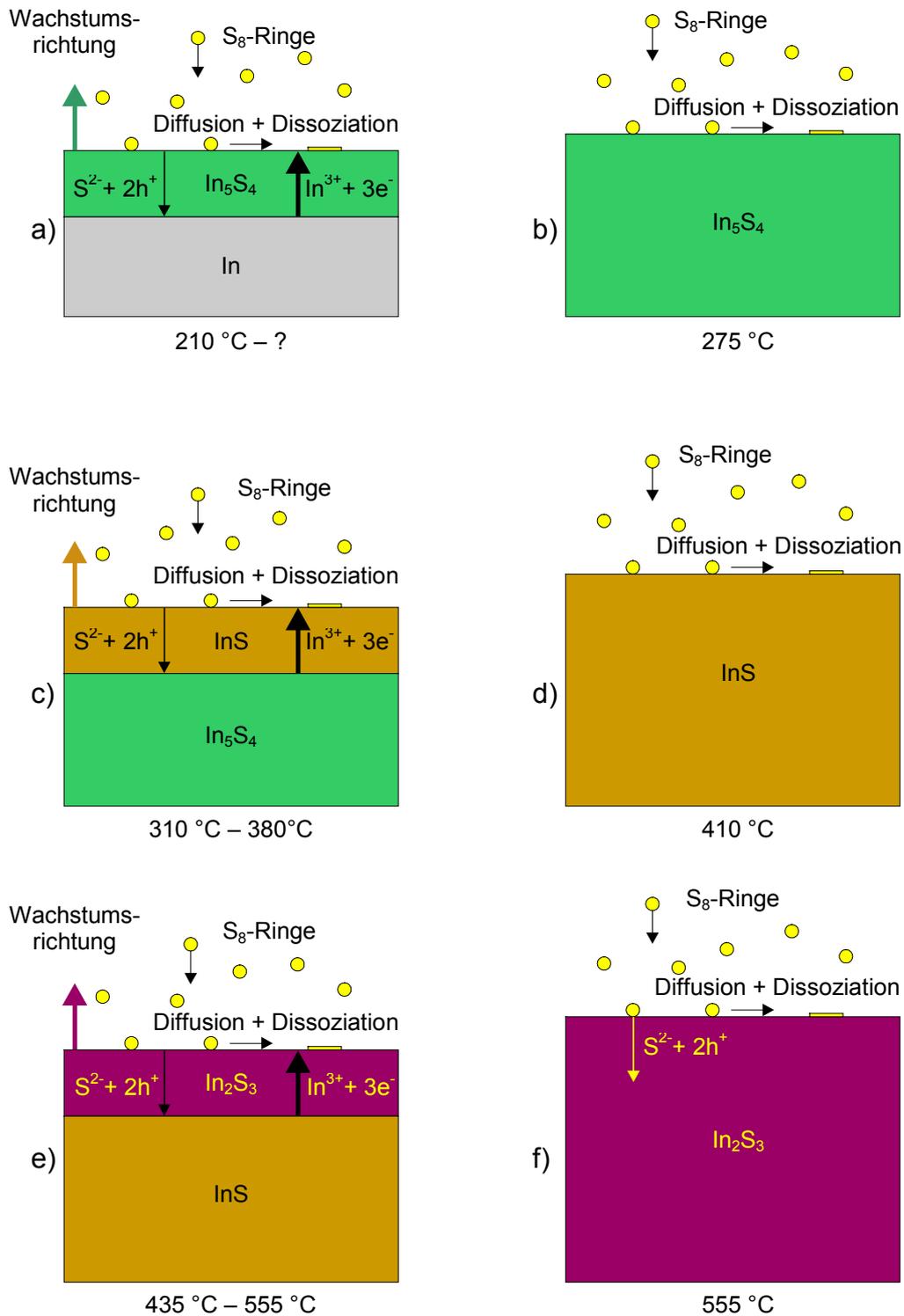


Abbildung 5-4: Schematische Darstellung des Wachstumsmodells der Sulfurisierung einer 648 nm dicken Indiumschicht.

Beim Abkühlen kann dann der Übergang zur  $\alpha$ -Phase bei 330 °C beobachtet

werden. Dieser Übergang ist ein Übergang von einer ungeordneten in eine geordnete Anordnung der Leerstellen der Defektspinellstruktur von  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Die gemessene Übergangstemperatur lässt den Schluss zu, dass die Eindiffusion von Schwefel während der Halteperiode in die Schicht noch nicht vollständig abgeschlossen war.

### 5.4 Wachstumsmodelle beim reaktiven Anlassen von Cu-In-Vorläuferschichten

#### 5.4.1 Phasensequenzen beim reaktiven Anlassen

##### 5.4.1.1 Cu-In-Vorläuferschichten mit Kupfermangel

In diesem Abschnitt sollen ausgehend von den Ergebnissen der Sulfurisierung von Cu-In-Vorläuferschichten mit einem Cu-In-Verhältnis von 0.8 die relevanten Wachstumsmechanismen diskutiert werden. In Abbildung 5-5 ist die Sulfurierungssequenz schematisch dargestellt. Diese Wachstumssequenz wurde für Heizraten von 16 K/min bis 100K/min gefunden. Die Sulfurisierung der Cu-In-Vorläuferschichten beginnt bei einer Temperatur von ca. 260 °C, dargestellt in Abbildung 5-5a, direkt aus der Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ . Die Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  hatte sich bei ca. 148 °C durch den Zerfall von  $\text{CuIn}_2$  gebildet. Das bei diesem Zerfall frei werdende Indium reagiert teilweise mit dem Kupfer, wahrscheinlich über  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  und  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  ebenfalls zu  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ . Das überschüssige Indium bildet eigene kleine Agglomerate innerhalb der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ -Phase.  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  besitzt gemäß dem Cu-In-Phasendiagramm nur eine geringe Phasenbreite und somit nur eine geringe Löslichkeit von Indium. An der Oberfläche befindet sich das Indium jedoch auch nicht, da es dort, wie später gezeigt wird, zu  $\text{InS}$  reagieren würde.

Bei der Temperatur von ca. 316 °C zerfällt dann  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  in  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und flüssiges Indium ( Abbildung 5-5b ). Wie bereits im Abschnitt 4.2.1 erläutert, ist  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  in Anwesenheit eines hohen Indiumüberschusses, wie bei einem Cu-In-Verhältnis von 0.8 zu erwarten, thermodynamisch nicht stabil und es findet daher eine Separation zwischen  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und Indium statt. Das Indium diffundiert, wie in Abbildung 5-5c dargestellt, zur Oberfläche und reagiert dort zu  $\text{InS}$  ( Abbildung 5-5d ). Dieses Verhalten ist im Einklang mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.3, wenn man beachtet, dass Indium bei der Sulfurisierung von elementarem Indium bereits bei ca. 160 °C im flüssigen Aggregatzustand vorliegt.

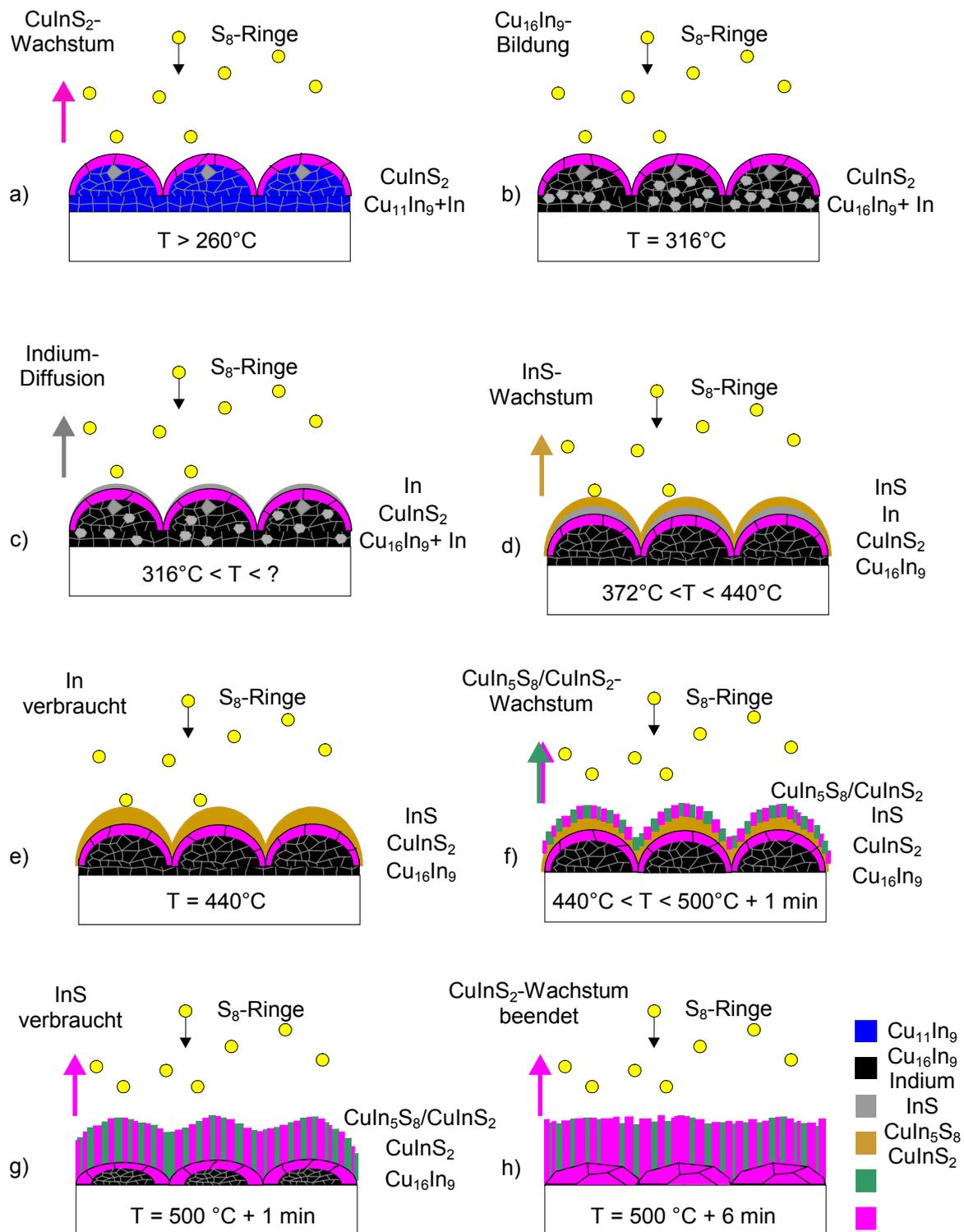


Abbildung 5-5: Schema des Wachstums während des reaktiven Anlassens von Cu-In-Vorläuferschichten mit einem Cu-In-Verhältnis von 0.7 in einer schwefelhaltigen Atmosphäre. Die farbigen Pfeile geben die Orientierungen der Wachstumsfronten an.

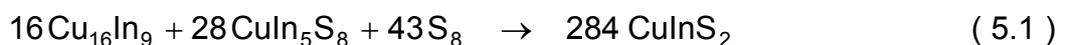
Die große Zeitdifferenz zwischen dem Freiwerden des Indiums und dem Beginn der Beobachtung von InS legt den Schluss nahe, dass sich hier wie im Falle der Indiumsulfurisierung die metastabile Phase  $\text{In}_5\text{S}_4$  bildet, die jedoch nicht nachgewiesen

werden konnte. Eine mögliche Ursache könnte in der gestörten Kristallisation dieser Phase in Anwesenheit von Kupfer liegen. Trotz dieser Lücken in der Sulfurierungssequenz kann man unter Berücksichtigung des Abfalls des Cu-In-Fluoreszenzverhältnisses schließen, dass Indium an die Oberfläche diffundiert und dort sulfuriert wird. Während dieser Sulfurierung findet keine weitere Bildung von  $\text{CuInS}_2$  statt. Das könnte daran liegen, dass das metallische Indium zum Teil in flüssiger Form vorliegt, während das metallische Kupfer in der Phase  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  gebunden ist. Es ist anzunehmen, dass sich Atome auf Grund der geringen Bindungsenergien in Flüssigkeiten schneller in Flüssigkeiten diffundieren könnten als in einem Festkörper.

Erst wenn das Indium, welches nicht im  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  gebunden ist, bei einer Temperatur von  $440\text{ }^\circ\text{C}$  vollständig mit dem Schwefel reagiert hat ( Abbildung 5-5e ), findet eine weitere Reaktion zu  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , dargestellt in Abbildung 5-5f, statt.  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  bildet sich dabei gemäß ( 4.14 ) aus der Phase  $\text{InS}$ . Es handelt sich hierbei um die Reaktion von  $\text{InS}$  zum Spinell  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  aus Abschnitt 5.3, das in Anwesenheit von Kupfer zu  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  reagiert. Für diese Reaktion wird zusätzlicher Schwefel benötigt, deshalb findet sie an der Oberfläche statt. Auch die Reaktion zu  $\text{CuInS}_2$  muss an der Oberfläche stattfinden, da sie zeitgleich mit der Reaktion zu  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  verläuft. Es wäre auch eine Reaktion an der  $\text{CuInS}_2\text{-InS}$ -Grenzfläche möglich, jedoch wird auch für die Bildung von  $\text{CuInS}_2$  aus  $\text{InS}$  weiterer Schwefel benötigt. Im Abschnitt 5.3 wurde bereits gezeigt, dass Indium im  $\text{InS}$  schneller diffundiert als Schwefel und eine Sulfurierung an der Oberfläche stattfindet. Es würde daher eine Reaktion an der  $\text{CuInS}_2\text{-InS}$ -Grenzfläche sehr bald zum Erliegen kommen, da nicht genügend Schwefel vorhanden ist. Daher befindet sich auch die Reaktionsfront von  $\text{CuInS}_2$  an der Oberfläche.

Das Wachstum von  $\text{CuInS}_2$  findet in der indiumreichen Umgebung von  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  statt. Dieses gemeinsame Wachstum führt zu säulenartigen Kristallitformen. Anhand von Sekundärelektronenbildern ist bekannt, zum Beispiel in [135], dass das Anlassen von Cu-In-Vorläuferschichten mit Indiumüberschuss zu einem Zweischichtpaket führt, wobei die obere Schicht ein säulenartiges Wachstum aufweist. Dieses Wachstum kann nun als die Bildung von  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  und  $\text{CuInS}_2$  aus  $\text{InS}$  identifiziert werden. Dabei müssen Kupfer und Indium an die Oberfläche diffundieren.

Nachdem die komplette  $\text{InS}$ -Schicht zu  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  und  $\text{CuInS}_2$  umgesetzt ist ( Abbildung 5-5g ), reagiert der noch verbleibende Rest an  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  mit  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  gemäß ( 5.1 ) unter der Bildung von  $\text{CuInS}_2$ .



Als Reaktionsfront wird die  $\text{CuIn}_5\text{S}_8\text{-CuInS}_2$ -Grenzfläche angenommen. Aus Abschnitt 5.3 ist bekannt, dass die Bildung der Spinell-Phase mit dem Einbau von Schwefelfehlstellen verbunden ist. Diese führten bei der Sulfurierung von Indium zu

einer abfallenden Gitterkonstante der  $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ -Phase während der Halteperiode. Dieses Verhalten wurde mit der Diffusion von Schwefel in die Spinell-Phase interpretiert. Ein ähnliches Verhalten ist auch für die Bildung von  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  zu erwarten. Jedoch tritt diesmal keine Verringerung der Gitterkonstante auf, so dass kein Schwefel in der Schicht akkumuliert wird. Es ist vielmehr denkbar, dass der Schwefel durch die  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ -Schicht diffundiert und an der  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ - $\text{CuInS}_2$ -Grenzfläche mit den durch die untere  $\text{CuInS}_2$ -Schicht diffundierenden Metallen reagiert. Somit wird der  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ -Schicht wieder Schwefel entzogen, was zu keiner Änderung des Gitterparameters führt. Dadurch kann, im Gegensatz zum Wachstum unter Kupferüberschuss (vergleiche Abschnitt 5.4.1.2), ein weiteres Wachstum der  $\text{CuInS}_2$ -Schicht in der Halteperiode erfolgen. Hierbei kann die in der zwischen  $260^\circ\text{C}$  und  $316^\circ\text{C}$  gebildete untere  $\text{CuInS}_2$ -Schicht als Keim dienen, so dass das Wachstum zu größeren Kristalliten in der unteren Schicht führt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem von LUCK et al. [135] publizierten Schichtaufbau, die für die untere Schicht große Kristallite fanden.

Die Sulfurisierung der Schicht ist nach 6 Minuten Haltezeit beendet und es hat sich ein Gemisch aus  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  gebildet. Die Koexistenz dieser Phasen konnte gemäß dem Phasendreieck unter Berücksichtigung des Cu-In-Verhältnisses erwartet werden.

### 5.4.1.2 Cu-In-Vorläuferschichten mit Kupferüberschuss

In Abbildung 5-6 findet man eine schematische Darstellung der Phasensequenz. Diese Sequenz ist gültig für Heizraten von  $16\text{ K/min}$  bis  $100\text{ K/min}$ . Die Sulfurisierung der Cu-In-Vorläuferschichten beginnt, wie in Abbildung 5-6a dargestellt, bei ca.  $200^\circ\text{C}$ . Zu diesem Zeitpunkt besteht die Probe aus einem Zweischichtsystem. Die obere Schicht besteht aus der Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ , die bei einer Temperatur von ca.  $150^\circ\text{C}$  aus dem Zerfall von  $\text{CuIn}_2$  gemäß ( 4.7 ) zusammen mit Indium entstanden ist. Das Indium reagiert, wie in Abschnitt 5.1 gezeigt, über reaktive Diffusion entlang von Korngrenzen mit dem Kupfer zu  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  bzw.  $\text{Cu}_7\text{In}_3$ . Damit besteht die untere Schicht aus einem Gemisch aus Kupfer, Indium und  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  bzw.  $\text{Cu}_7\text{In}_3$ . Das Kupfer ist bei einer Temperatur von  $310^\circ\text{C}$ , wie in Abbildung 5-6b dargestellt, aufgebraucht. Es finden somit zwei parallele Reaktionen zwischen  $200^\circ\text{C}$  und  $310^\circ\text{C}$  statt. Die Eine führt gemäß ( 4.16 ) zur Bildung von  $\text{CuInS}_2$  und die Andere bindet gemäß ( 4.8 ) und ( 4.9 ) das überschüssige Indium in einer Cu-reichen intermetallischen Phase. Damit entfällt der Reaktionspfad über  $\text{InS}$  zu  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . Stattdessen konnte erstmals bei Temperaturen oberhalb von  $420^\circ\text{C}$  die Phase  $\text{Cu}_2\text{S}$  mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur ( Digenite ) beobachtet werden. Da die Reflexintensitäten auf Grund der hohen Defektdichte dieses Materials sehr gering sind und

die energetische Lage mit denen vom  $\text{CuInS}_2$  überlappen, ist es nicht möglich, den genauen Wachstumsbeginn dieser Phase festzustellen. Denkbar wäre ein Beginn zusammen mit dem  $\text{CuInS}_2$  bereits aus der  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  Phase gemäß

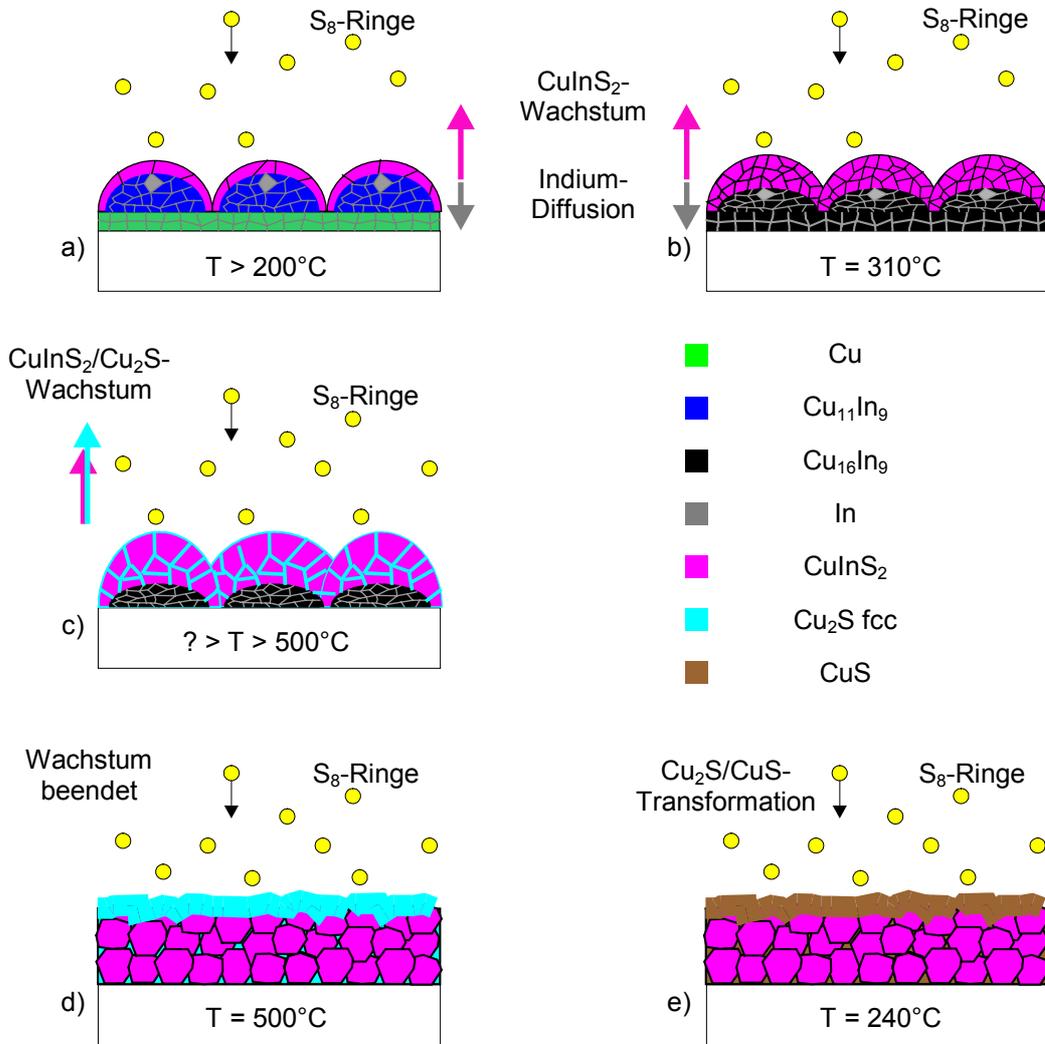
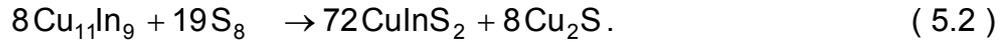
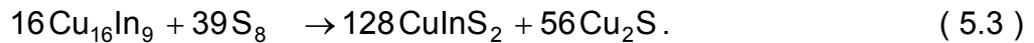


Abbildung 5-6: Modell des Wachstums von  $\text{CuInS}_2$  beim reaktiven Anlassen von  $\text{Cu-In}$ -Vorläuferschichten mit einem  $\text{Cu-In}$ -Verhältnis von 1.8 in einer Atmosphäre aus elementarem Schwefel. Die farbigen Pfeile geben die Orientierungen der Wachstumsfronten an.

Jedoch sieht man in ( 5.2 ), dass das gebildete Stoffmengenverhältnis  $\text{Cu}_2\text{S}$  zu  $\text{CuInS}_2$  ( 1 : 9 ) sehr gering ist. Wenn man zusätzlich beachtet, dass die EDXRD-Intensitäten beider Phasen im Verhältnis von 1 : 25 stehen, liegt die Stoffmenge an gebildeten  $\text{Cu}_2\text{S}$  bei Temperaturen unterhalb von  $420^\circ\text{C}$ , falls vorhanden, noch unterhalb der Detektionsgrenze. Ab einer Temperatur von  $310^\circ\text{C}$  besteht der

metallische Anteil der Probe jedoch ausschließlich aus  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  und es kann ein Wachstum, dargestellt in Abbildung 5-5c, mit nachfolgender Reaktionsgleichung erfolgen:



Dadurch wird nun mehr  $\text{Cu}_2\text{S}$  produziert, das ab einer Temperatur von  $410\text{ }^\circ\text{C}$  nachgewiesen werden konnte. Das Vorhandensein von Digenite beim reaktiven Anlassen von Cu-reichen Cu-In-Vorläuferschichten wurde bereits von NEISSER [81] postuliert. Dabei wirkt die Existenz dieser Phase als Förderer des Wachstums größerer Kristallite von  $\text{CuInS}_2$ . Es können damit Kristallite mit einem Durchmesser von  $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$  erreicht werden. Obwohl die Auflösung der EDXRD-Messung nicht ausreicht, um die Kristallitgröße während des Wachstums zu bestimmen, kann mit der Existenz der  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Phase das Modell von NEISSER bestätigt werden.

Das Wachstum von  $\text{CuInS}_2$  ist mit dem Erreichen der Toptemperatur von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschlossen. Es hat sich somit ein Phasengemisch aus  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$  gemäß den thermodynamischen Betrachtungen aus Kapitel 2.1.2.4 gebildet (Abbildung 5-6d). Dabei findet eine Separation der beiden Phasen statt, da  $\text{CuInS}_2$  nur eine geringe Löslichkeit von  $\text{Cu}_2\text{S}$  aufweist. Das  $\text{Cu}_2\text{S}$  befindet sich an der Oberfläche, weil Kupfer eine höhere Diffusionskonstante in  $\text{CuInS}_2$  als Indium besitzt. Während der Abkühlperiode findet dann bei einer Temperatur von ca.  $240\text{ }^\circ\text{C}$  der Übergang von  $\text{Cu}_2\text{S}$  (Digenite) zu  $\text{CuS}$  (Covellite) unter zusätzlichem Verbrauch von Schwefel statt, der bereits im Abschnitt 5.2 vorgestellt wurde. Damit hat sich das von verschiedenen Autoren berichtete [81, 82, 91, 100] Phasengemisch aus  $\text{CuInS}_2$  und Covellite gebildet. Im folgenden Abschnitt wird nun näher auf das Modell des stress-induzierten Wachstums von  $\text{CuInS}_2$  eingegangen.

### 5.4.2 Das stress-induzierte Wachstum von $\text{CuInS}_2$

Im Abschnitt 4.2.4.3 wurden die Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich der Kinetik des Wachstum von  $\text{CuInS}_2$  aus  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  vorgestellt. Dabei wurde ein Wachstum gefunden, das mit der Änderung der Temperatur auftritt und nur wenig von der Zeit abhängt. Daher kann das Wachstum proportional zur Temperatur gemäß (4.19) beschrieben werden. Bleibt die Temperatur dagegen konstant, so kann nur ein geringes Fortschreiten der Reaktion beobachtet werden. In diesem Abschnitt soll ein physikalischer Mechanismus dargelegt werden, der dieses Wachstum verursachen könnte. Ein solcher Mechanismus ist die stress-induzierte Mikrorissbildung. Die Argumentation folgt dabei dem von EVANS [147] dargelegten Stressaufbau während der Oxidation von Metallen. Dieses Modell ist schematisch in Abbildung 5-5 dargestellt.

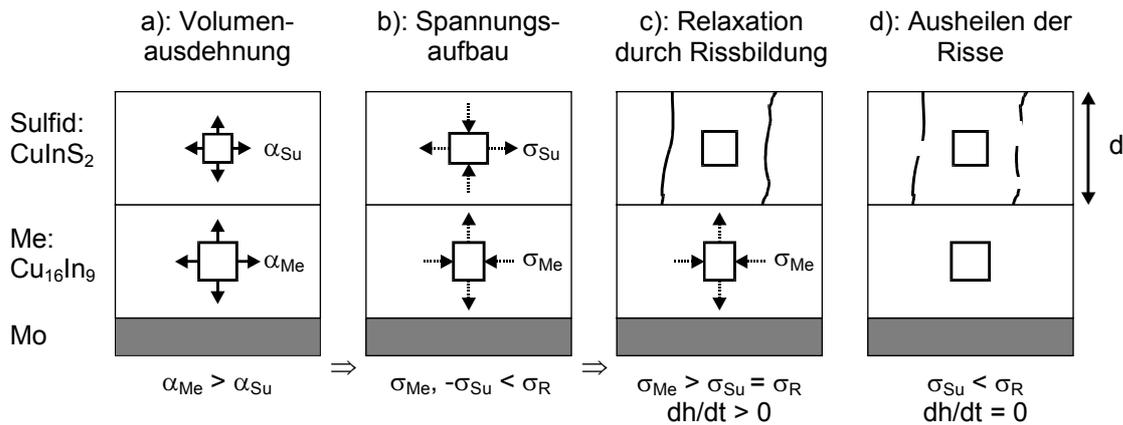


Abbildung 5-7: Verdeutlichung des Auftretens einer Verspannung in einem Sulfid-Metall-Schichtpaket auf Grund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten während einer Sulfurisierung nach EVANS [147].

Durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{\text{Me}}$  und  $\alpha_{\text{Su}}$  im Metall (Me: z.B.:  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ ) und Sulfid (Su: z.B.:  $\text{CuInS}_2$ ) (dargestellt in Abbildung 5-7a) werden die thermischen Spannungen  $\sigma_{\text{Me}}$  und  $\sigma_{\text{Su}}$  induziert (Abbildung 5-7b). Es handelt sich dabei um Tensoren, wobei bei den folgenden Ausführungen nur der Anteil in der Substratebene betrachtet wird. Die auftretenden Spannungen in oxidierenden Metallen sind nach EVANS [147] gegeben durch

$$\sigma_{\text{Su}} = + \frac{E_{\text{Su}} \Delta T (\alpha_{\text{Me}} - \alpha_{\text{Su}})}{(1-\nu) \left( 1 + \frac{E_{\text{Su}} d}{E_{\text{Me}} h} \right)} \quad (5.4)$$

$$\sigma_{\text{Me}} = - \frac{E_{\text{Me}} \Delta T (\alpha_{\text{Me}} - \alpha_{\text{Su}})}{(1-\nu) \left( 1 + \frac{E_{\text{Su}} d}{E_{\text{Me}} h} \right)} \quad (5.5)$$

$E_{\text{Su}}$  und  $E_{\text{Me}}$  bezeichnen YOUNG's Module,  $\nu$  das Poissonverhältnis,  $h$  die Hälfte der Dicke der gesamten Probe,  $d$  die Dicke der Sulfidschicht und  $\Delta T$  den Unterschied zwischen Wachstumstemperatur und einer Temperatur zu einem späteren Zeitpunkt, an dem die Verspannung auftritt. Das positive Vorzeichen bedeutet Zugspannung und das negative Druckspannung. Die über die Temperaturerhöhung eingetragene Zugspannung in der Substratebene steigt nun solange an, bis eine Spannung  $\sigma_{\text{R}}$  erreicht wird, bei der Risse in der Sulfidschicht entstehen können (Abbildung 5-7c). Diese Mikrorisse fungieren als schnelle Diffusionspfade, entlang derer der Materialtransport zur Oberfläche erfolgen kann. Ebenfalls von EVANS wurde berichtet, dass die Bildung von neuem Oxid bzw. Sulfid zum Blockieren dieser Diffusionspfade

führen kann. In Abbildung 5-7d ist dieses Verhalten schematisch dargestellt. Es kann somit nur ein schnelles Wachstum erfolgen, wenn sich die Temperatur ändert und stets Mikrorisse erzeugt werden. Bleibt die Temperatur dagegen konstant, dann heilen die schnellen Diffusionspfade aus und das Wachstum stoppt. Es erfolgt dann nur noch eine Diffusion innerhalb der Kristallite, die zu einer geringeren Reaktionsrate führt.

Das oben beschriebene Modell kann man auf das untersuchte System anwenden. Die dafür notwendige Voraussetzung, dass die metallische und die halbleitende Phase unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten besitzen, konnte in den Abschnitten 4.2.4.1 und 4.2.4.2 gezeigt werden. Dabei wurde im  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  ein um den Faktor 3-4 höherer Ausdehnungskoeffizient als im  $\text{CuInS}_2$  bestimmt.

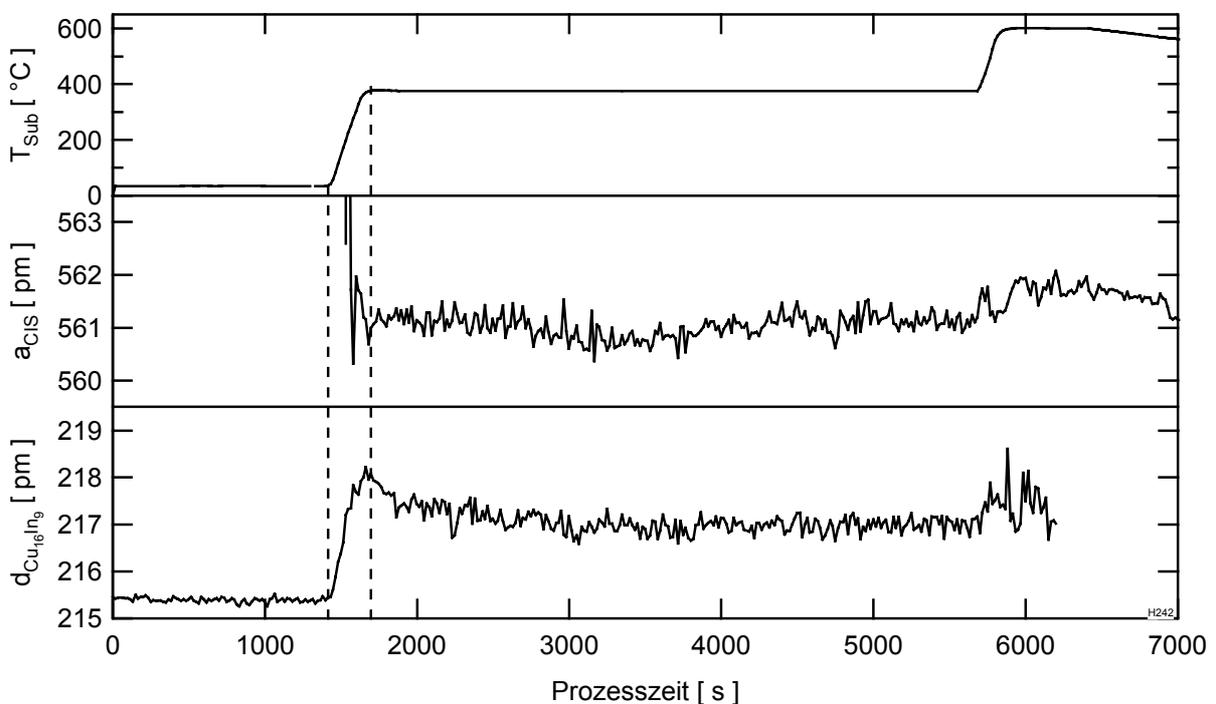


Abbildung 5-8: Gitterparameter  $a_{\text{CIS}}$  von  $\text{CuInS}_2$  und Abstand der (811)-Netzebenen von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  in Abhängigkeit von der Zeit während des reaktiven Anlassens mit dem im oberen Teilbild dargestellten Temperaturverlauf. Gekennzeichnet ist der Beginn und das Ende der Aufheizperiode.

Dass sich während des Wachstums des  $\text{CuInS}_2$  eine Verspannung aufbaut, ist in Abbildung 5-8 verdeutlicht. Dort ist die zeitliche Entwicklung des Gitterparameters von  $\text{CuInS}_2$  und des Abstandes der (811)-Netzebenen von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  während des reaktiven Anlassens von Cu-In-Vorläuferschichten dargestellt. Wie in 4.2.4.3 beschrieben, handelt es sich in diesem Experiment um eine Vorläuferschicht aus  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ . Dabei ist zu beachten, dass mit der benutzten Messmethode nur Gitterebenen erfasst werden, die parallel zur Oberfläche sind. Der beobachtete Abfall des

Abstandes der (811)-Netzebene von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  mit dem Erreichen der Anlasstemperatur kann mit dem Abbau einer Druckspannung in der Substratebene gedeutet werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich keine thermische Spannung in Richtung senkrecht zur Substratebene aufbaut, da sich die thermische Ausdehnung in den freien Raum erstreckt. Zusätzlich wurde angenommen, dass eine Zugspannung in der zu ihr senkrechten Richtung, eine Druckspannung auf Grund der Volumenerhaltung erzeugt. Diese Druckspannung im  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  ist über die Gleichungen ( 5.4 ) und ( 5.5 ) mit einer Zugspannung im  $\text{CuInS}_2$  verbunden. Das im  $\text{CuInS}_2$  eine Zugspannung in der Substratebene existiert, kann man ebenfalls aus der Tatsache ableiten, dass sich der Gitterabstand während der Aufheizperiode nicht ändert. Die durch die thermische Volumenausdehnung des  $\text{CuInS}_2$ -Gitters hervorgerufene Vergrößerung des Gitterparameters wird durch die Druckspannung in der Ebene senkrecht zum Substrat kompensiert. Übersteigt die Zugspannung in der Substratebene einen kritischen Wert, so werden Bindungen im  $\text{CuInS}_2$  gebrochen und Mikrorisse entstehen. Die Rate der Entstehung von Mikrorissen ist proportional zur erzeugten Spannung und diese wiederum ist proportional zur Temperatur. Das Wachstum von  $\text{CuInS}_2$  bzw. der Verbrauch von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  ist somit proportional zur Temperatur.

Das hier vorgestellte Modell hat die Voraussetzung, dass die Diffusion der einzelnen Spezies im Material klein gegen die Diffusion entlang von Rissen ist. Das ist für Indium in  $\text{CuInS}_2$  ( vergleiche die Diffusionskonstante aus Tabelle 2-6 im Abschnitt 2.1.2.4 ) erfüllt. Jedoch sollte die Kupferdiffusion in  $\text{CuInS}_2$  deutlich schneller als die Indiumdiffusion ablaufen. Es ist jedoch denkbar, dass die Kupferdiffusion an die Indiumdiffusion gekoppelt ist. Insbesondere kann der Austritt von Kupfer aus der Phase  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  in das  $\text{CuInS}_2$  erschwert sein.

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Phasenbeziehungen und Wachstumspfade dünner Schichten aus dem Cu-In-S-System während des reaktiven Anlassens von Metallvorläuferschichten in elementarem Schwefel untersucht. Es wurde hierbei ein Prozess verwendet, der in eine industriellen Produktion überführt werden kann. Zur Kontrolle dieses Prozesses wurde das Verfahren der Laserlichtstreuung (LLS) entwickelt. Mittels energiedispersiver Röntgenbeugung konnten Phasenübergänge und Wachstumsphänomene identifiziert und den charakteristischen Streulichtsignalen zugeordnet werden.

Das Phasensystem wurde zunächst auf den binären Verbindungslinien Cu-In, Cu-S und In-S untersucht. Zusammen mit den Untersuchungen von 2 unterschiedlichen Cu-In-Verhältnissen im ternären Cu-In-S-System, konnte aus diesen Untersuchungen ein allgemeines Wachstumsmodell formuliert werden.

Durch die sequentielle Abscheidung der Metalle Kupfer und Indium bildet sich durch Diffusion von Kupfer in die Indiumschicht ein metastabiles 2-Schicht-Paket, das aus  $\text{CuIn}_2$  und Kupfer besteht. Verursacht durch die thermodynamische Instabilität von  $\text{CuIn}_2$  wird bei einer Temperatur von ca. 150 °C ein Phasengemisch aus  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und Indium gebildet. Je nach Cu-In-Verhältnis kann das überschüssige Indium durch reaktive Diffusion entlang der Korngrenzen unter Bildung von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  bzw.  $\text{Cu}_7\text{In}_3$  mit dem Kupfer reagieren. Diese Reaktion findet an der Grenzfläche zwischen  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und Kupfer statt. Weiteres Indium wird beim Zerfall von  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  unter der Bildung von  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  bei einer Temperatur von ca. 310 °C freigesetzt. Bei einem Cu-In-Verhältnis von 1.8 kann das Indium wiederum in der Phase  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  gebunden werden. Für dieses Cu-In-Verhältnis konnten Hinweise auf 3 Modifikation der Phase  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  gefunden werden. Dieses Ergebnis ist zwar im Einklang mit älteren Phasendiagrammen, jedoch befindet es sich mit dem neuesten Phasendiagramm von BOLCAVAGE [4] im Widerspruch, das nur 2 Modifikationen aufweist.

Bei einem Cu-In-Verhältnis kleiner als 1.8 kann nicht die gesamte Menge an Indium in einer intermetallischen Phase gebunden werden. Es diffundiert daher an die Oberfläche, wo es mit dem Schwefel reagiert. Die Sulfurisierung von Indium oberhalb einer Temperatur von 200 °C in der Aufheizperiode führt in mehreren Einzelreaktionen über  $\text{In}_5\text{S}_4$  und  $\text{InS}$  zu  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ . Dabei nimmt der Schwefelgehalt von Reaktion zu Reaktion zu. Indium diffundiert durch die neugebildete Sulfidschicht, um an der Oberfläche mit dem Schwefel zu reagieren, die Reaktionsfront befindet sich somit an der Oberfläche. Das Abfallen der Gitterparameter von  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  in der Halteperiode wurde als eine Diffusion von Schwefel in die Sulfidschicht durch eine Auffüllung von Schwefelstellen interpretiert. In der Abkühlperiode wurde der Phasenübergang von  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  zu  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  bei einer Temperatur von ca. 330 °C beobachtet.

Diese Temperatur lässt den Schluss zu, dass noch nicht alle Leerstellen besetzt sind und die Eindiffusion von Schwefel noch nicht abgeschlossen ist.

Die Reaktion von Schwefel mit Kupfer beginnt bei Raumtemperatur. Es bildet sich zunächst Anillite und Djurleite bei höherem Schwefelpartialdrücken. Das Wachstum von Djurleite folgt einem parabolischen Zeitgesetz, das auf eine Diffusion innerhalb der Kristallite als dominierenden Diffusionsmechanismus schließen lässt. Bei einer Temperatur von ca. 100°C bildet sich mit der Phase Covellite die schwefelreichste Phase. Da mit der Bildung von Covellite das gesamte Kupfer verbraucht ist, kann man annehmen, dass zu diesem Zeitpunkt die Sulfurisierung von Kupfer bereits abgeschlossen ist. Danach kann man lediglich den Phasenübergang von Covellite zu Digenite bei einer Temperatur zwischen 220-250 °C beobachten. Diese Übergangstemperatur ist vom Schwefelpartialdruck abhängig und in guter Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen am Cu-S-System.

Die Phasensequenz während der Sulfurisierung im ternären System folgt den binären Systemen, wobei  $\text{CuInS}_2$  direkt aus der Phase  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  bei Temperaturen oberhalb von 200 °C gebildet wird. Das bei dem Zerfall der intermetallischen Phasen frei werdende Indium wird im Fall einer Cu-reichen Präparation in einer Cu-reichen intermetallischen Verbindung gebunden oder im Fall einer Cu-armen Präparation an der Oberfläche sulfurisiert. Die Sulfurierungssequenz von Indium im Falle Cu-armer Präparation folgt der von reinem Indium, wobei sich statt des Defektspinells  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  die ternäre Phase  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  bildet, bei der die Leerstellen der Kristallstruktur von  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  mit Kupfer besetzt sind.

Für die Cu-reiche Präparation konnte erstmals die Bildung der Digenite-Phase nachgewiesen werden. Dieser Phase wird in der Literatur eine Wachstumsförderung von  $\text{CuInS}_2$ -Kristalliten zugesprochen. In der Abkühlperiode kann man dann den Phasenübergang zum Covellite beobachten.

Die Reaktion zu  $\text{CuInS}_2$  und Digenite ist mit dem Erreichen der Toptemperatur abgeschlossen. Es konnte eine Wachstumskinetik linear proportional zur Temperatur gemessen werden. Dieses Wachstumsverhalten kann durch eine stress-induzierte Mikrorissbildung erklärt werden. Dabei wird durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten im Metall und  $\text{CuInS}_2$  in der Aufheizperiode eine Zugspannung im  $\text{CuInS}_2$  induziert, die bei Überschreiten einer Schwelle Mikrorisse erzeugt. Entlang dieser Mikrorisse erfolgt dann eine schnelle Diffusion von Kupfer und Indium, die an der Oberfläche  $\text{CuInS}_2$  und Digenite bilden. Bleibt die Temperatur dagegen konstant, heilen diese schnellen Diffusionspfades aus und das Wachstum stoppt.

Es konnte eine Zuordnung oben genannter Phasenumwandlungen und Wachstumsphänomene zu charakteristischen Signaturen der Laserlichtstreuung erfolgen. So kann die intermetallische Phasenumwandlung  $\text{CuIn}_2$  zu  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  und Indium im Streulichtsignal einem Maximum zugeordnet werden. Die Bildung von  $\text{CuInS}_2$  ist durch

einen steilen Abfall der Streulichtintensität identifiziert werden. Auch der Phasenübergang von Digenite nach Covellite ist durch einen Abfall in der Streulichtintensität gekennzeichnet.

## 7 Anhang

### 7.1 Literaturverzeichnis

- [1] C. N. R. Rao and K. J. Rao, *Phase Transitions in Solids*, McGraw-Hill Inc., New York, 1978.
- [2] O. Kubaschewski, *Materials Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1993.
- [3] H. Schmalzried, *Festkörperreaktionen-Chemie des festen Zustandes*, Chemie Verlag, Weinheim, 1971.
- [4] A. Bolcavage, S. W. Chen, C. R. Kao, Y. A. Chang and A. D. Roming-Jr., *Phase Equilibria of the Cu-In System I: Experimental Investigation*, Journal of Phase Equilibria, Vol. 14 No. 1 (1993), pp. 14-21.
- [5] C. R. Kao, A. Bolcavage, S.-L. Chen, S. W. Chen, Y. A. Chang and A. D. Roming-Jr., *Phase Equilibria of the Cu-In System II: Thermodynamic Assessment and Calculation of the Phase Diagram*, Journal of Phase Equilibria, Vol. 14 No. 1 (1993), pp. 22-30.
- [6] F. Weibke and H. Eggers, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, Vol. 220 (1934), pp. 273.
- [7] W. Keppner, T. Klas, W. Körner, R. Wesche and G. Schatz, *Compound Formation at Cu-In Thin-Film Interfaces Detected by Perturbed  $\gamma$ - $\gamma$  Angular Correlations*, Physical Review Letters, Vol. 54 No. 21 (1985), pp. 2371-2374.
- [8] C. Dzionk, H. Metzner, H. J. Lewerenz and H.-E. Mahnke, *Perturbed angular correlations study of thin Cu-In films*, Journal of Applied Physics, Vol. 78 No. 4 (1995), pp. 2392.
- [9] M. Gossila, H. Metzner and H.-E. Mahnke, *Coevaporated Cu-In-Films as Precursors for Solar Cells*, Journal of Applied Physics, Vol. 86 / 7 (1999), pp. 3624-3632.
- [10] W. Hume-Rothery, *Phase Stability in Metals and Alloys* (edited by P. S. Rudmann, J. Stringer and R. I. Jaffe ), McGraw-Hill, New York, 1967.
- [11] T. B. Massalski, *The electron phases*, in R. W. Cahn and P. Haasen, eds., *Physical Metallurgy*, North-Holland, Amsterdam, 1996, pp. 166ff.
- [12] J. Hafner, *The Electronic and Statistical-Mechanical Theory of sp-Bonded Metals and Alloys*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1987.
- [13] C. S. Barrett and T. B. Massalski, *Structure of Metals* (edited by M. B. Bever, A. S. Micheals, M. E. Shank, C. A. Wert and R. F. Mehl ), McGraw-Hill, New York, 1966.
- [14] T. B. Massalski and U. Mizutani, *Electronic Structure of Hume-Rothery Phases* (edited by B. Chalmers, J. W. Christian and T. B. Massalski ), Pergamon

- Press, Oxford, 1978.
- [15] F. Laves and H. J. Wallbaum, *Über einige neue Vertreter des NiAs-Typs und ihre kristall-chemische Bedeutung*, Zeitschrift für angewandte Mineralogie, Vol. 4 (1942), pp. 17.
- [16] K. C. Jain, M. Ellner and K. Schubert, *Über die Phasen in der Nähe der Zusammensetzung  $Cu_{64}In_{36}$* , Z. Metallkde., Vol. 63 H.8 No. (1972), pp. 456-461.
- [17] H. Metzner, M. Brüssler, K.-D. Husemann and H. J. Lewerenz, *Characterization of phases and determination of phase relations in the Cu-In-S system by  $\gamma$ - $\gamma$  perturbed angular correlations*, Physical Review B, Vol. 44 No. 21 (1991), pp. 11614.
- [18] V. Simic and Z. Marinkovic, *Room temperature interactions in copper-metal film couples*, Journal of the Less-Common Metals, Vol. 72 (1980), pp. 133.
- [19] Z. Marinkovic and V. Simic, *Comparative analysis of interdiffusion in some thin film metal couples at room temperature*, Thin Solid Films, Vol. 217 (1992), pp. 26-30.
- [20] R. Roy, S. K. Sen and S. Sen, *The formation of intermetallics in Cu/In thin films*, Journal of Materials Research, Vol. 7 No. 6 (1992), pp. 1377-1386.
- [21] W. Keppner, R. Wesche, T. Klas, J. Voigt and G. Schatz, *Studies of Compound Formation at Cu-In, Ag-In and Au-In Interfaces with Perturbed  $\gamma$ - $\gamma$  Angular Correlation*, Thin Solid Films, Vol. 143 (1986), pp. 201-215.
- [22] T. P. Rajasekharan and K. Schubert, *Kristallstruktur von  $Cu_{11}In_9$* , Zeitschrift für Metallkunde, Vol. 72 (1981), pp. 275-278.
- [23] D. Wolf and G. Müller, *In-situ investigation of Cu-In-Se reactions by thin film calorimetry*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 485 (1998), pp. 173.
- [24] A. Parretta and A. Rubino, *Kinetics of Intermetallic Transformation in sputtered Cu-In Alloys Studied by Electrical Resistance Measurements*, Solid State Communications, Vol. 96, No. 10 (1995), pp. 767-770.
- [25] W. Gust, C. Ostertag, B. Predel, U. Roll, A. Lodding and H. Odelius, *SIMS analysis of the impurity diffusion of In in Cu*, Philosophical Magazine A, Vol. 47 No. 3 (1983), pp. 395-406.
- [26] R. Roy and S. K. Sen, *The kinetics of formation of intermetallics in Ag/In thin film couples*, Thin Solid Films, Vol. 197 (1991), pp. 303-318.
- [27] G. C. Che and M. Ellner, *Powder Crystal Data for the High-Temperature Phases  $Cu_4In$ ,  $Cu_9In(h)$  and  $Cu_2In(h)$* , Powder Diffraction, Vol. 7 No. 2 (1992), pp. 107-108.
- [28] N. Orbey, G. A. Jones, R. W. Birkmire and T. W. F. Russel, *Copper-Indium Alloy Transformations*, Journal of Phase Equilibria, Vol. 21, No. 6 (2000).

- [29] M. Elding-Pontén, L. Stenberg and S. Lidin, *The  $\eta$ -phase field of the Cu-In system*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 261 No. 2 (1997), pp. 162-171.
- [30] A. S. Koster and L. R. Wolff, *Structure of Copper-Indium  $Cu_7In_3$* , Acta Crystallographica, Vol. B36 (1980), pp. 3094-3096.
- [31] S. Lidin, L. Stenberg and M. Elding-Pontén, *The B8 type structure of  $Cu_7In_3$* , Journal of Alloys and Compounds, Vol. 255 (1997), pp. 221-226.
- [32] P. Villars and L. D. Calvert, *Copper*, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1985, pp. 1992.
- [33] P. Villars and L. D. Calvert, *Indium*, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1985, pp. 2540.
- [34] D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin, *The Cu-S (Copper-Sulfur) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 4 No. 3 (1983), pp. 254.
- [35] P. K. Nair, M. T. S. Nair, H. M. K. K. Pathirana, R. A. Zingaro and E. A. Meyers, *Structure and Composition of Chemically Deposited Thin Films of Bismuth sulfide and Copper Sulfide*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140 No. 3 (1993), pp. 754-759.
- [36] O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances II*, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [37] P. B. Barton, Jr., *Solid Solutions in the System Cu-Fe-S*, Economic Geology, Vol. 68 (1973), pp. 455-465.
- [38] Y. Takéuchi, Y. Kudoh and G. Sato, *The crystal structure of covellite CuS under high pressure up to 33 kbar*, Zeitschrift für Kristallographie, Vol. 173 (1985), pp. 119-128.
- [39] W. Liang and M.-H. Whangbo, *Conductivity anisotropy and structural phase transition in Covellite CuS*, Solid State Communications, Vol. 85 No. 5 (1993), pp. 405-408.
- [40] H. Fjellvåg, F. Grønvold, S. Stølen, A. F. Andresen, R. Müller-Käfer and A. Simon, *Low-temperature distortion in CuS*, Zeitschrift für Kristallographie, Vol. 184 (1988), pp. 111-121.
- [41] R. T. Shuey, *Semiconducting Ore Minerals*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975.
- [42] M. T. S. Nair, L. Guerrero and P. K. Nair, *Conversion of chemically deposited CuS thin films to  $Cu_{1.8}S$  and  $Cu_{1.96}S$  by annealing*, Semicond. Sci. Technol., Vol. 13 (1998), pp. 1164-1169.
- [43] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, Springer, Berlin [u.a.], 1986.

- [44] M. Oliveria, R. K. McMullan and B. J. Wuensch, *Single crystal neutron diffraction analysis of cation distribution in the high-temperature phases  $\alpha$ -Cu<sub>2-x</sub>S,  $\alpha$ -Cu<sub>2-x</sub>Se and  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Se*, Solid State Ionics, Vol. 28 (1988), pp. 1332.
- [45] K. Koto and N. Morimoto, *The Crystal Structure of Anilite*, Acta Crystallographica, Vol. B 26 (1970), pp. 915.
- [46] H. T. Evans, Jr., *The crystal structures of low chalcocite and djurleite*, Zeitschrift für Kristallographie, Vol. 150 (1979), pp. 299-320.
- [47] R. J. Cava, F. Reidinger and B. J. Wuensch, *Mobile ion distribution and anharmonic thermal motion in fast ion conducting Cu<sub>2</sub>S*, Solid State Ionics, Vol. 5 (1981), pp. 501-504.
- [48] JCPDS-36-380, *Spionkopite*, R. Goble, Can. Mineral., Vol. 18, page 511, 1980
- [49] I. Bartkowicz and A. Stoklosa, *Kinetics of Copper Sulfidation at Temperatures 570-1123 K*, Oxidation of Metals, Vol. 25 No. 5/6 (1985), pp. 305-318.
- [50] Okamoto, *Indium-Sulfur*, Binary alloy Phase Diagrams (1983), pp. 2283-2285.
- [51] T. Nishino and Y. Hamakawa, *Preparation and Properties of InS Single Crystals*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 16 No. 8 (1977), pp. 1291-1300.
- [52] T. Nishino, K. Taniguchi and Y. Hamakawa, *Electroreflectance Measurements on Indium Sulfide from Indium Melt*, Solid State Communications, Vol. 19 (1976), pp. 635-637.
- [53] R. Diehl, C.-D. Carpentier and R. Nitsche, *The Crystall Structure of  $\gamma$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Stabilized by As and Sb*, Acta Crystallographica B, Vol. 32 (1976), pp. 1257-1260.
- [54] R. Diehl and R. Nitsche, *Vapour Growth of Three In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Modifications by Iodine Transport*, Journal of Crystal Growth, Vol. 28 (1975), pp. 306.
- [55] R. Diehl, R. Nitsche and C.-D. Carpentier, *Crystall data on  $\gamma$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> stabilized by As and Sb*, J.Appl.Cryst., Vol. 6 (1973), pp. 497-498.
- [56] M. Uhrmacher, L. Aldon, P. Schaaf, H. Metzner, J. Olivier-Fourcade and J.-C. Jumas, *Ionic and electronic transport in In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> studied via perturbed angular correlation spectroscopy*, Hyperfine Interactions, Vol. 120/121 (1999), pp. 371-375.
- [57] T. Wadsten, L. Arnberg and J. E. Berg, *The Structure of Pentaindium Tetrasulfide*, Acta Crystallographica, Vol. B36 No. (1980), pp. 2220-2223.
- [58] W. J. Duffin and J. H. Hogg, *Crystalline Phases in the System In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*, Acta Crystallographica, Vol. 20 (1966), pp. 566-569.
- [59] K. D. Kundra and S. Z. Ali, *X-Ray Study of Thermal Expansion and Phase Transformation in  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*, Physica Status Solidi (a), Vol. 36 (1976), pp. 517-525.
- [60] L. Aldon, M. Uhrmacher, C.Branci, L. Ziegler, J. Roth, P. Schaaf, H. Metzner,

- J. Olivier-Fourcade and J. C. Jumas, *Perturbed angular correlation study of the thiospinel  $\beta$ - $In_2S_3$* , Physical Review B, Vol. 48 No. 17 (1998), pp. 11303-11312.
- [61] W. Rehwald and G. Harbeke, *On the conduction mechanism in single crystal  $\beta$ -indium sulfide  $In_2S_3$* , Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 26 No. 8 (1965), pp. 1309-1318.
- [62] T. Gödecke and K. Schubert, *On the Phase Diagram  $InS$* , Z. Metallkde., Vol. 76 No. 5 (1985), pp. 358.
- [63] J. J. M. Binsma, L. J. Giling and J. Bloem, *Phase Relations in the system  $Cu_2S-In_2S_3$* , J. Crystal Growth, Vol. 50 (1980), pp. 429-436.
- [64] M. Brüssler, H. Metzner, K.-D. Husemann and H. J. Lewerenz, *Phase identification in the  $Cu-In-S$  system by  $\gamma$ - $\gamma$  perturbed angular correlation*, Phys.Rev.B, Vol. 38 No. 13 (1988), pp. 9268.
- [65] M. L. Fearheiley, N. Dietz, M. Birkholz and C. Höpfner, *Phase Relations in the system  $In-CuInS_2$* , J. Electron. Mat., Vol. 20 No. 2 (1991), pp. 175-177.
- [66] H. Migge, *Thermochemistry in the system  $Cu-In-S$  at 298 K*, Journal of Materials Research, Vol. 6 No. 11 (1991), pp. 2381.
- [67] H. Migge and J. Grzanna, *Thermochemistry in the System  $Cu-In-S$  at 723 K*, Journal of Materials Research, Vol. 9 No. 1 (1994), pp. 125.
- [68] M. L. Fearheiley, N. Dietz and H. J. Lewerenz, *Phase Relations in the  $Cu-In-S$  System and the Growth of Large  $CuInS_2$  Single Crystals*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 139 No. 2 (1992), pp. 512-517.
- [69] S. Fiechter, K. Diesner and Y. Tomm, *Phase behaviour and homogeneity ranges of chalcopyrite-type compound semiconductors*, Proc. of 11th Int. Conf. Tern. Mult. Comp. in Salford, UK, 1998, pp. 27
- [70] R. Nomura, Y. Seki and H. Matsuda, *Preparation of  $CuIn_5S_8$  thin films by single-source organometallic chemical vapour deposition*, Thin Solid Films, Vol. 209 (1992), pp. 145.
- [71] A. Usujima, S. Takeuchi, S. Endo and T. Irie, *Optical and Electrical Properties of  $CuIn_5S_8$  and  $AgIn_5S_8$  Single Crystals*, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 20 No. 7 (1981), pp. L505-L507.
- [72] L. L. Kazmerski and C. C. Shieh, *Photoconductivity effects in  $CuInS_2$ ,  $CuInSe_2$  and  $CuInTe_2$* , Thin Solid Films, Vol. 41 No. (1977), pp. 35.
- [73] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, Springer, Berlin, 1986.
- [74] J. L. Shay and J. H. Wernick, *Ternary Chalkopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [75] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, *Piezoelectric nonlinear optic  $CuGaS_2$  and  $CuInS_2$  crystal structure: Sublattice distortion in  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  and  $A^{II} B^{IV} C^V_2$*

- chalcopyrites*, The Journal of Chemical Physics, Vol. 59 No. 10 (1973), pp. 5415.
- [76] L. Gastaldi and L. Scaramuzza, *Single-Crystal Structure Analysis of the Spinel Copper Pentaindium Octasulphide*, Acta Crystallographica, Vol. B 36 (1980), pp. 2751.
- [77] P. Kistaiah, K. S. Muthy and K. V. K. Rao, *Thermal expansion of cupric thio spinel*, Journal of Materials Science Letters, Vol. 1 (1982), pp. 279-281.
- [78] P. Kistaiah, Y. C. Venudhar, K. S. Murthy, L. Iyengar and K. V. K. Rao, *X-ray studies on the thermal expansion of copper indium disulphide*, Pramana, Vol. 16 No. 4 (1981), pp. 281-6.
- [79] I. V. Bodnar and N. S. Orlova, *X-Ray Study of the Thermal Expansion in  $CuAlS_2$ ,  $CuGaS_2$ , and  $CuInS_2$  Compounds over the Temperature Range from 90 to 650 K*, Physica Status Solidi (a), Vol. 78 (1983), pp. K59-K63.
- [80] K.-J. Range, G. Engert and A. Weiss, *High pressure transformations of ternary chalcogenides with chalcopyrite structure - I. Indium-Containing Compounds*, Solid State Communications, Vol. 7 (1969), pp. 1749.
- [81] A. Neisser, *Galium as an Isovalent Substitution in  $CuInS_2$  absorber Layers for Photovoltaic Applications*, Dissertation, Fachbereich Physik, FU Berlin, 2001
- [82] R. Scheer, *Korrelation von Struktur und elektronischen Eigenschaften mehrphasiger Cu-In-S Schichten für die Photovoltaik*, rer. nat., TU Berlin, 1993
- [83] S. Fiechter, Y. Tomm, K. Diesner and T. Weiss, *Homogeneity Ranges, Defect Phases and Defect Formation Energies in  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  Chalcopyrites (  $A = Cu$ ;  $B = Ga, In$ ;  $C = S, Se$  )*, Proc. 12 th Int. Conf. Ternary and Multinary Compounds in Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 39 Suppl.39-1 (2000), pp. 123-126.
- [84] C. Rincón and C. Bellabarba, *Optical properties of Copper indium diselenide near the fundamental absorprtion edge*, Physical Review B, Vol. 33 No. 10 (1986), pp. 7160-7163.
- [85] A. Zunger, S. B. Zhang and S.-H. Wei, *Revisiting the defect physics in  $CuInSe_2$  and  $CuGaSe_2$* , Proc. of IEEE Photovoltaic Specialists Conference in Anaheim, CA, USA, 1997, pp. 313-318
- [86] H. J. Lewerenz and N. Dietz, *Brewster angle spectroscopy: A new method for characterization of defect levels in semiconductors*, Applied Physics Letters, Vol. 59 No. 12 (1991), pp. 1470.
- [87] J. J. M. Binsma, L. J. Giling and J. Bloem, *Luminescence of  $CuInS_2$ . I. The broad band emission and its dependence on the defect chemistry*, Journal of Luminescence, Vol. 27 (1982), pp. 35.
- [88] H. Y. Ueng and H. L. Hwang, *The defect structure of  $CuInS_2$ . Part I: Intrinsic defects*, J.Phys.Chem.Solids, Vol. 50 No. 12 (1989), pp. 1297.

- [89] J. J. M. Binsma, *Defect chemistry of  $\text{CuInS}_2$ , investigated by electrical measurements and Mössbauer spectroscopy*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 44 No. 3 (1983), pp. 237-244.
- [90] H. Y. Ueng and H. L. Hwang, *Defect identification in undoped and phosphorus-doped  $\text{CuInS}_2$  based on deviations from ideal chemical formula*, J.Appl.Phys., Vol. 62 No. 2 (1987), pp. 434.
- [91] K. Siemer, *Schichtwachstum und elektronische Defektstruktur von  $\text{CuInS}_2$ -Absorberschichten aus dem sequentiellen Prozeß*, Dissertation, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, 2000
- [92] C. Rincón and F. J. Ramírez, *Lattice vibrations of  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuGaSe}_2$  by Raman microspectrometry*, Journal of Applied Physics, Vol. 72 No. 9 (1992), pp. 4321.
- [93] H. Neumann, *Vacancy formation enthalpies in  $A^I B^{III} C^{VI}$  chalcopyrite semiconductors*, Crystal Research and Technology, Vol. 18 No. 7 (1983), pp. 901.
- [94] J. J. Binsma, L. J. Giling and J. Bloem, *Luminescence of  $\text{CuInS}_2$* , J. Luminesc., Vol. 27 (1982), pp. 35.
- [95] J. R. Tuttle, D. S. Albin and R. Noufi, *Thoughts on the microstructure of polycrystalline thin film  $\text{CuInSe}_2$  and its impact on material and device performance*, Solar Cells, Vol. 30 (1991), pp. 21.
- [96] M. Kleinfeld and H.-D. Wiemhöfer, *Chemical diffusion coefficients and stability of  $\text{CuInS}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$  from polarization measurements with point electrodes*, Solid State Ionics, Vol. 28 (1988), pp. 1111.
- [97] S. Wißmann and K. D. Becker, *Tracer diffusion of indium in  $\text{CuInS}_2$* , Solid State Ionics, Vol. 101-103 (1997), pp. 539-545.
- [98] H. J. v. Bardeleben, A. Goltzené and C. Schwab, *ESR assessment of sulphur diffusion in  $\text{CuGaS}_2$* , Institute of Physics Conference Series, Vol. 35 (1977), pp. 43-50.
- [99] H. J. v. Bardeleben, *Selenium self-diffusion study in the 1-3-6<sub>2</sub> semiconductor  $\text{CuInSe}_2$* , Journal of Applied Physics, Vol. 56 No. 2 (1984), pp. 321-326.
- [100] A. Werner, *Strukturelle und elektronische charakterisierung silberdotierter photoaktiver  $\text{CuInS}_2$ -Absorberschichten*, Dissertation, Physik, Freie Universität Berlin, 2001
- [101] H. E. Kissinger, *Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis*, Journal of Research of the National Bureau of standards, Vol. 54 No. 4 (1956), pp. 217-221.
- [102] H. E. Kissinger, *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*, Analytical Chemistry, Vol. 29 No. 11 (1957), pp. 1702-1706.
- [103] W. F. Hemminger and H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*,

- Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1989.
- [104] J. Šesták, V. Šatava and W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta*, Vol. 7 (1973), pp. 333-556.
- [105] E. Koch, *Zeitlineare Temperaturführung - der Weg zu einer neuen Reaktionskinetik*, *Angewandte Chemie*, Vol. 95 (1983), pp. 1985-201.
- [106] V. I. Dybkov, *Reaction Diffusion in Binary Solid-Solid, Solid-Liquid and Solid-Gas Systems: Common and Distinctive Features*, *Defect and Diffusion Forum*, Vol. 194-199 (2001), pp. 1503-1522.
- [107] V. I. Dybkov, *Reaction diffusion in heterogeneous binary systems - part1*, *Journal of Materials Science*, Vol. 21 (1986), pp. 3078-3084.
- [108] V. I. Dybkov, *Reaction diffusion in heterogeneous binary systems - part 2*, *Journal of Materials Science*, Vol. 21 (1986), pp. 3085-3090.
- [109] I. M. Ritchie, *A Logarithmic Law of Metal Oxidation which is Controlled by a Surface Reaction*, *Philosophical Magazine*, Vol. 19 No. 158 (1969), pp. 421-2.
- [110] I. Kaur, Y. Mishin and W. Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, Wiley, Chichester, 1995.
- [111] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York and London, 1972.
- [112] P. K. L. Drude, *Theorie of Optics*, Dover Publications Inc., New York, 1959.
- [113] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (edited by K.-H. Hellwege and J. L. Olson ), Springer, Berlin, 1985.
- [114] K.-H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer-Verlag, Berlin, 1976.
- [115] P. Beckmann and A. Spizzichino, *The Scattering of Electromagnetic Waves From Rough Surfaces*, ARTECH HOUSE INC., 1987.
- [116] K. A. O'Donnell and E. R. Mendez, *Experimental study of scattering characterized random surfaces*, *Journal Optical Society of America A*, Vol. 4 No. 7 (1987), pp. 1194-1205.
- [117] Y.-Q. Jin, *Multiple scattering from a randomly rough surface*, *Journal of Applied Physics*, Vol. 63 No. 5 (1987), pp. 1286-1292.
- [118] B. van Ginneken, M. Stavridi and J. J. Koenderink, *Diffuse and specular reflectance from rough surface*, *Applied Optics*, Vol. 37 No. 1 (1998), pp. 130-139.
- [119] A. Ishimaru and J. S. Chen, *Scattering from very rough metallic and dielectric surfaces: a theory based on the modified Kirchhoff approximation*, *Waves in Random Media*, Vol. 1 (1991), pp. 21-34.
- [120] X. D. He, K. E. Torrance, F. X. Sillion and D. P. Greenberg, *A Comprehensive Physical Model for Light Reflection*, *Computer Graphics*, Vol. 25 No. 4 (1991),

- pp. 175-185.
- [121] E. L. Church, H. A. Jenkinson and J. M. Zavada, *Relationship between Surface Scattering and Microtopographic Features*, Optical Engineering, Vol. 18 No. 2 (1979), pp. 125-136.
- [122] A. Ghader-Aziz, *Zum Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die elektromagnetischen Reflexions- und Transmissionseigenschaften von geschichteten Festkörpern*, Dissertation, Institut für Theoretische Physik, Technische Universität, 1996
- [123] E. Abbe, *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung*, Schulzes Arch. für mikroskopische Anat., Vol. IX (1873), pp. 413-468.
- [124] W. L. Bragg, Nature, Vol. 90 (1912), pp. 410.
- [125] W. Demtröder, *Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1996.
- [126] K. Debertin and R. G. Helmer, *Gamma-and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*, 1988.
- [127] A. J. C. Wilson, *International Tables For Crystallography*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1992.
- [128] N. G. Dhere, *Lighweight CIGS2 Thin-film Solar Cells on Stainless Steel Foil*, Proc. of 17th Photovoltaic Solar Energy Conference in München, 2001, pp. 2211-2214
- [129] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Álvarez-García, A. Pérez-Rodríguez, A. Romano-Rodríguez and D. Bräunig, *Growth monitoring of CuInS<sub>2</sub> absorber layers prepared by a Rapid Thermal Process (RTP)*, Proc. of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference<sup>1</sup> in Glasgow, 2000, pp. 895
- [130] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk and D. Bräunig, *Efficient CuInS<sub>2</sub> solar cells from a rapid thermal process (RTP)*, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 67 (2001), pp. 159-166.
- [131] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Siemer, R. Klenk, K. Ellmer and D. Bräunig, *Efficient CuInS<sub>2</sub> thin-film solar cells prepared by a sequential process*, Semiconductor Science and Technology, Vol. 13 No. 12 (1998), pp. 1456.
- [132] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Töpfer, R. Klenk, K. Ellmer and D. Bräunig, *A tolerant two step process for efficient CuInS<sub>2</sub> solar cells*, Proc. of 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion in Vienna, 1998, pp. 537
- [133] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, M. Weber, R. Klenk, K. Ellmer, R. Scheer and D. Bräunig, *CuInS<sub>2</sub> Solar Cells From Sputtered CuIn Precursors reacted in Sulphur Vapour*, Proc. of 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference in Barcelona, Spain, 1997, pp. 1307-1310

- [134] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, R. Klenk, K. Ellmer, R. Scheer and D. Bräunig, *CuInS<sub>2</sub> solar cells prepared by a sequential process using sulphur vapour*, Proc. of 11th International Conference on Ternary and Multinary Compound Materials in Salford, 1997, pp. 963-966
- [135] I. Luck, J. Álvarez-García, L. Calvo-Barrio, A. Werner, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante and D. Bräunig, *Growth monitoring of Cu-poor prepared CuInS<sub>2</sub> thin films*, Proc. of Materials Research Society-Symposium H in San Francisco, 2001, pp. 1.4.1
- [136] J. Klaer, I. Luck, A. Boden, R. Klenk, I. Gavilanez-Perez and R. Scheer, *Mini-Modules from a CuInS<sub>2</sub> Baseline Process*, Thin Solid Films, Vol. 431-432 (2003), pp. 534-537.
- [137] B. Elvers, S. Hawkins and W. Russey, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1994.
- [138] K. Ellmer, R. Mientus, V. Weiß and H. Rossner, *Setup for in situ X-Ray Diffraction Studies of the Growth of Thin Films by Magnetron Sputtering*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol. 467-468 (2001), pp. 1041-1044.
- [139] J. W. Otto, *A facility for high-pressure X-ray diffraction at HASYLAB*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Vol. 384 (1997), pp. 552-557.
- [140] G. F. Knoll, *Radiation detection and measurement*, Wiley, New York, 1989.
- [141] B. Buras and L. Gerward, *Application of X-ray energy-dispersive diffraction for characterization under high pressure*, Progress in Crystal Growth and Characterization, Vol. 18 (1989), pp. 93-138.
- [142] Hasylab, *Positron Beam Sizes and Divergences at DORIS III*, <http://www-hasylab.desy.de/facility/doris/beamsizes.htm>, Hamburg, 25.11.2002
- [143] H. M. Rietveld, *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*, J.Appl.Cryst., Vol. 2 (1969), pp. 65-71.
- [144] J. W. Otto, *On the Peak Profile in Energy-Dispersive Powder X-ray Diffraction with Synchrotron Radiation*, J.Appl.Cryst., Vol. 30 (1997), pp. 1008-1015.
- [145] G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West and D. N. E. Buchanan, *Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes*, Review of Scientific Instruments, Vol. 45 No. 11 (1974), pp. 1369-71.
- [146] L. H. Allen and E. Buhks, *Copper electromigration in polycrystalline copper sulfide*, Journal of Applied Physics, Vol. 56 No. 2 (1984), pp. 327-335.
- [147] H. E. Evans, *Stress Effects in high temperature oxidation of metals*, International Materials Review, Vol. 40 No. 1 (1995), pp. 1-40.
- [148] D. Wolf and G. Müller, *Kinetics of CIS-formation studied in situ by thin film calorimetry*, Thin Solid Films, Vol. 361-362 (2000), pp. 155-60.

## 7.2 Veröffentlichungsliste

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits veröffentlicht bzw. sind zur Veröffentlichung eingereicht:

C. Pietzker, R. Scheer and D. Bräunig, *Phasenbildung am System Cu-In-S; Optische und elektrische In-situ Untersuchungen*, DPG Tagung Fachverband DS in Hamburg, 2001, Vortrag DS 13.1

R. Scheer, C. Pietzker and D. Bräunig, *Laser light scattering in-situ studies on the growth of chalcopyrite thin films*, Material Research Society, Symposium Proceedings Vol. 668, 2001, pp. H7.3.1-5

C. Pietzker, E. Rudigier, D. Bräunig and R. Scheer, *Laser Light Scattering and Real-Time XRD Studies on the Sequential Formation of  $\text{CuInS}_2$  Films: Towards a Simple and Stable Process Control*, Proc. of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference in Munich, Germany, 2001, Editors: B. McNelis, W. Palz, H.A. Ossenbrink and P. Helm, Florence, pp. 1031-1034

C. Pietzker, E. Rudigier, J. Klaer, I. Luck and R. Scheer, HASYLAB Annual Report 2001, Hamburg, 2001.

E. Rudigier, C. Pietzker, M. Wimbor, I. Luck, J. Klaer, R. Scheer, B. Barcones, T. J. Colin, J. Alvarez-Garcia, A. Perez-Rodriguez and A. Romano-Rodríguez, *Real-time investigations of the influence of sodium on the properties of Cu-poor prepared  $\text{CuInS}_2$  thin films*, *Thin Solid Films*, Vol. 431-432 No. (2003), pp. 110-115.

R. Scheer and C. Pietzker, *Verfahren zur Herstellung einer Chalkogenid-Halbleiterschicht des Typs  $\text{ABC}_2$  mit optischer Prozesskontrolle*, Patennr.:10119436, Deutschland, 2003.

J. Djordjevic, C. Pietzker and R. Scheer, *In-Situ XRD Study of mixed  $\text{CuInSe}_2$ - $\text{CuInS}_2$  Formation*, erscheint in *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.

### 7.3 Thesen

zur Dissertation mit dem Thema

*In-situ* Wachstumsuntersuchungen beim reaktiven Anlassen von Cu, In Schichten in elementarem Schwefel

vorgelegt von CHRISTIAN PIETZKER

1. Durch Röntgenbeugung mittels Synchrotronstrahlung an dünnen Filmen ist eine zerstörungsfreie strukturelle Analyse während der Sulfurisierung von Cu-In-Vorläuferschichten möglich.
2. Die zeitliche Auflösung der Messmethode von 15 s genügt, um die Kinetik der auftretenden Festkörper-Gas-Reaktionen zu untersuchen.
3. Die Metalle bilden metastabile Zustände aus zwei Schichten, zwischen denen eine eingeschränkte Diffusion auftritt. Es treten dabei die Phasen  $\text{CuIn}_2$  und Kupfer bei Raumtemperatur auf.
4. Die metastabilen Zustände werden verlassen, wenn eine Phase thermodynamisch instabil wird. Es bildet sich dabei lokal ein Phasengemisch gemäß dem Cu-In-Phasendiagramm. Anschließend folgt eine reaktive Diffusion von Indium unter der Bildung einer kupferreichen Phase. Diese Diffusion erfolgt entlang der Korngrenzen.
5. Die Phase  $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$  konnte in mindestens 3 Modifikationen beobachtet werden. Eine eindeutige Strukturbestimmung der Modifikationen war nicht möglich. Unter Indiumüberschuss werden diese Modifikationen instabil.
6. Die intermetallischen Verbindungen dienen als Reservoir für die Kationen. Die intermetallische Phasenübergänge sind von geringer Bedeutung für die Kinetik der Sulfurisierung.
7. Der Sulfurisierung von Cu-In-Vorläuferschichten beginnt oberhalb einer Temperatur von 200 °C. Sie folgt einem Wachstumsgesetz linear zur Temperatur und logarithmisch zur Zeit. Die Reaktion ist mit Beendigung der Aufheizperiode abgeschlossen.
8. Das Wachstumsverhalten ist für Aufheizraten von 15 K/min bis 102 K/min identisch.
9. Ein stress-induziertes Wachstumsmodell erklärt dieses Verhalten. Während der Heizperiode wird Zugspannung im Sulfid durch die

unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Sulfid erzeugt. Bei genügend hoher Spannung entstehen Mikrorisse, entlang derer ein schneller Materialtransport möglich ist. Bei konstanter Temperatur heilen diese schnellen Diffusionspfade wieder aus und das Wachstum stoppt.

10. Die reaktive Diffusion von Kupfer mit Schwefel folgt einem parabolischen Wachstumsgesetz.
11. Der Phasenübergang  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{CuS}$  konnte in Übereinstimmung mit thermodynamischen Berechnungen bei einer Temperatur von  $250\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden.
12. Durch die simultane Beobachtung von Röntgensignalen und der Messung der diffusen Laserlichtstreuung konnte die Mehrzahl der oben genannten Phasenübergänge und Wachstumsphänomene charakteristischen Signaturen im Streulichtsignal zugeordnet werden. Das Verfahren der Lichtstreuung wurde damit für die kontaktfreie Prozesskontrolle etabliert und patentiert.

## 7.4 Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zur erfolgreichen Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. U. Pietsch, Herrn Prof. D. Bräunig und Frau Prof. M. Ch. Lux-Steiner möchte ich für die Betreuung, Durchsicht und Begutachtung der Arbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Roland Scheer, der mir die Anfertigung der Arbeit in seiner Arbeitsgruppe ermöglichte. Für die Einführung in die Eigenschaften von  $\text{CuInS}_2$ , die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen und die kollegiale Art der wissenschaftlichen Betreuung, die mir den Einstieg in das Wissenschaftlerleben erleichterte, bedanke ich mich recht herzlich.

Dr. Michael Kanis möchte ich für die Weitergabe seiner Erfahrung bei der Abscheidung von  $\text{CuInS}_2$ -Filmen und in der Vakuumtechnik danken.

Bei allen Mitarbeitern der Abteilung SE3 bedanke ich mich für das hervorragende Arbeitsklima. Insbesondere bei den Mitarbeitern der Technologie Kerstin Jacob, Klaus Tiedt und Ernst Müller für die Präparation der Vorläuferschichten sowie Jo Klaer für die Organisation der Technologie. Martin Wilhelm danke ich mich für die Erzeugung von Sekundärelektronenbilddaufnahmen meiner Schichten. Herrn Joachim Liebig gilt mein Dank für seine Unterstützung bei der Lösung von elektronischen Aufgaben und in Computerfragen. Bei Axel Boden bedanke ich für die gute Atmosphäre im gemeinsamen Büro. Den Doktoranden Eveline Rudigier, Jovana Djordjevic, Isabell Gavilanez-Perez, Dr. Kai Siemer, Dr. Axel Werner und Dr. Sven Neve danke ich für zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

Dr. Axel Neisser und Dr. Klaus Diesner gilt mein Dank für die Durchführung von XRD-Messungen.

Auch den Mitarbeitern von SE2 Karola Kelch, Michael Kirsch und Tim Müncheberg möchte ich danken, die dafür sorgten, dass aus den hergestellten Schichten auch Solarzellen wurden.

Allen Mitarbeitern des HMI, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, insbesondere den Mitarbeitern der Zentralwerkstatt möchte ich meinen Dank aussprechen.

Dr. Felix Porsch danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Beugungsexperimente am Messplatz F3 des Hasylab.

Meiner Familie gilt mein besonderer Dank, da sie mich immer unterstützt hat.

### 7.5 Lebenslauf

Geburt	04. Juli 1972 in Zossen
Eltern	Brigitte und Wolfgang Pietzker
Kinder	Katharina, geboren am 12.08.2003 in Berlin
Nationalität	deutsch
1979-1987	19. Polytechnische Oberschule Treptow "Dr. Richard Sorge" in Berlin
1997-1991	Erweiterte Oberschule Treptow „Klement Gottwald“ in Berlin
1991	Immatrikulation Technische Universität Berlin
1993	Vordiplom in Physik
1995-1998	Studentische Hilfskraft am Ferdinand-Braun-Institut für Höchstfrequenztechnik in Berlin
1996-1997	Diplomarbeit mit dem Thema: Untersuchungen zur Strahlcharakteristik und zum thermischen Verhalten v. Diodenlasern mit RISAS - Strukturen
1998	Abschluss Diplom-Physiker
1998-1999	Ableistung des Grundwehrdienstes beim Fernmeldebatallion 430 in Blankenfelde
1999-2002	Doktorand am Hahn-Meitner-Institut in Berlin
seit 2002	Vollendung der Dissertation
seit 2003	Projektleiter bei Sulfurcell Solartechnik GmbH