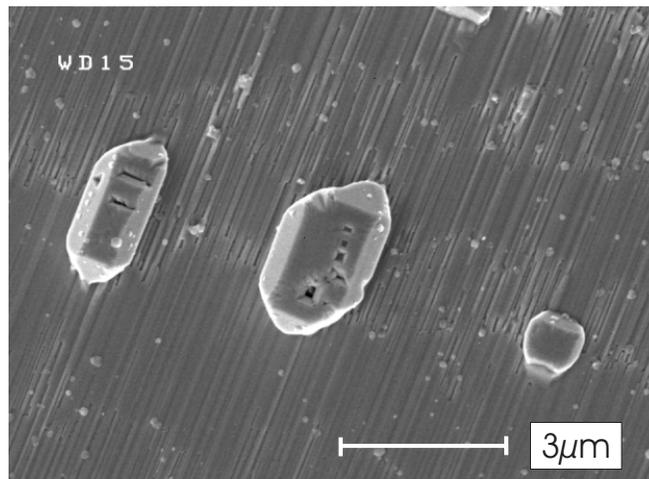


## Kapitel 4

# Morphologie der epitaktischen $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten

Im Folgenden Kapitel wird die Morphologie der mit MOCVD gewachsenen epitaktischen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten auf GaAs dargestellt.

Da für die Photolumineszenzmessungen nur  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten mit integralem Cu-Überschuß (siehe Kap. 1.1) verwendet wurden, wird hier auch nur die Morphologie dieser Proben diskutiert.



**Abbildung 4.1:** Die REM-Aufnahme zeigt die Oberfläche der epitaktischen  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht. Die kubischen Oktaeder auf der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht bestehen aus  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Das  $\text{CuGaSe}_2$  zeigt lamellenförmige Streifen entlang der [110]-Richtung.

Abb. 1.1 zeigt die REM-Aufnahme der Oberfläche einer unter Cu-Überschuß präparierten  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht. Zu erkennen ist die von Streifen durchzogene Oberfläche des  $\text{CuGaSe}_2$ , auf der sich regelmäßige Kristallite in der Form von kubischen Oktaedern mit einer Ausdehnung von  $1\text{-}3\mu\text{m}$  be-

finden. Die Streifen laufen entlang der [110]-Richtung des Substrats. Ihre Höhe wurde anhand von AFM-Messungen von Sommerhalter bestimmt und liegt im Bereich von 5-30nm bei einer Breite von 50-150nm [88]. Die Ursache dieser Streifen steht im Zusammenhang mit Versetzungen im Substrat. Diese Streifen wurden ebenfalls an Cu-reich präparierten epitaktischen CuInSe<sub>2</sub>-Schichten auf GaAs(001) beobachtet [89]. Die kubischen Oktaeder sind entlang der [110]-Richtung des Substrats ausgerichtet. Ihre Größe und ihre Anzahl ist von dem Cu-Überschuß abhängig, der während des Wachstumsprozesses angeboten wird. Die durch die Kristallite bedeckte Fläche des CuGaSe<sub>2</sub> wurde an einer Schicht, die nach dem Wachstum ein integrales Cu/Ga-Verhältnis von 1,2 aufwies, mit 2-3% abgeschätzt. Aus der Höhe der Kristallite von durchschnittlich 1-2 $\mu$ m ergibt sich ein Volumenanteil von 8-15% an der gesamten abgeschiedenen Schicht. Das Cu/Se Verhältnis der Kristallite wurde mittels punktuellen EDX (Spot-EDX) zu 1,6 bestimmt. Neben den großen Kristalliten sind noch kleine Körner in der Größe von 100nm auf der Oberfläche des CuGaSe<sub>2</sub> zu sehen.

Die abgeschiedenen Verbindungen und ihre Kristallorientierung wurde mit Röntgendiffraktometrie-messungen (im folgenden XRD für X-Ray Diffraction) bestimmt. Abb. 1.2 zeigt ein Übersichtsspektrum einer Cu-reich präparierten CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht auf GaAs(001).

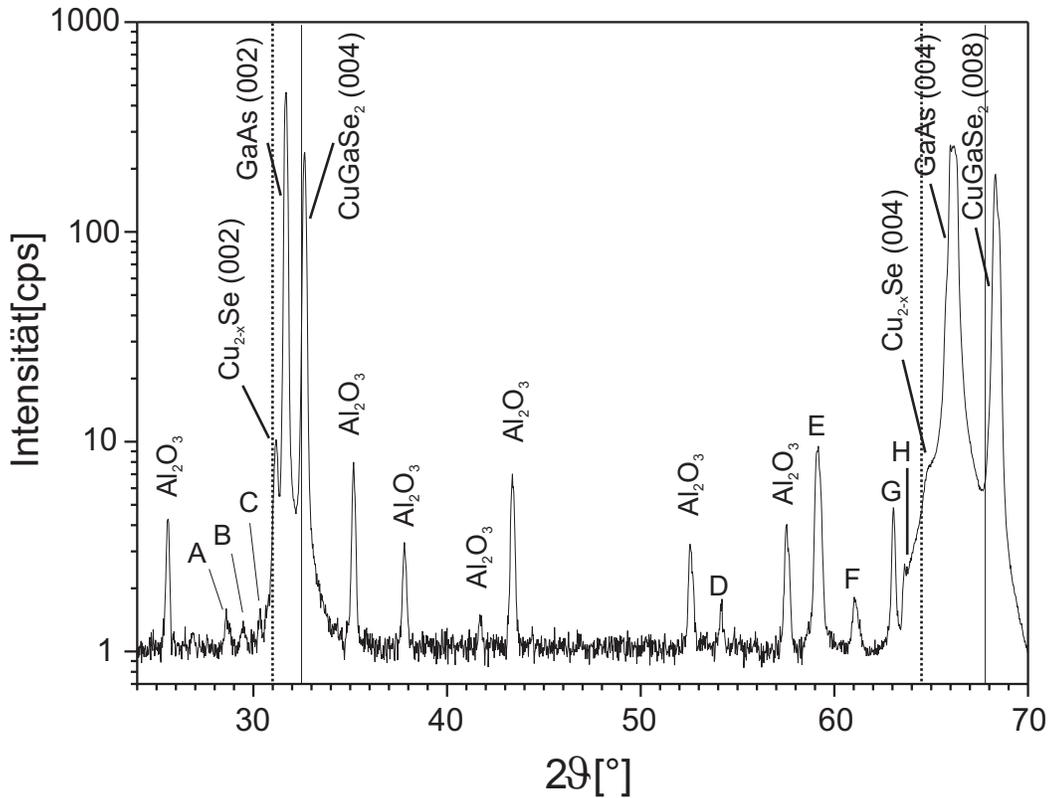
Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen. Um die korrekte Justierung der Probe überprüfen zu können, wurde als Referenz Korundpulver (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) auf die Probe gestreut. Die dominierenden Reflexe stammen vom GaAs-Substrat und vom CuGaSe<sub>2</sub>. Vom GaAs erscheinen die (002)- und (004)-Reflexe im Spektrum, während vom CuGaSe<sub>2</sub> nur die (004)- und (008)-Reflexe zu sehen sind. Es wurden keine Reflexe des CuGaSe<sub>2</sub> anderer Orientierung gefunden. Das bedeutet, daß das CuGaSe<sub>2</sub> hochorientiert mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche aufgewachsen ist. Anhand von REM-Aufnahmen (vgl. 1.1 und 1.5) kann ausgeschlossen werden, daß das CuGaSe<sub>2</sub> parallel zur Substratoberfläche unorientiert ist. Das CuGaSe<sub>2</sub> wächst monokristallin auf dem GaAs auf. Durch Messen eines unbehandelten GaAs-Substrats wurde festgestellt, daß die Reflexe D, E und G, H nicht von der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht stammen.

Die CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht ist verspannt, zu erkennen an der Verschiebung der Reflexe hinsichtlich der CuGaSe<sub>2</sub>-Pulverprobe (JCPDS 35-1100)<sup>1</sup>. Die Gitterfehlpassung der a-Achse des CuGaSe<sub>2</sub> zum GaAs führt zu einer tensilen Verspannung in der Schichtebene. Dies hat eine Kompression der Einheitszelle entlang der c-Achse zur Folge (vgl. Abschnitt 1.1.2), was zu der beobachteten Verschiebung der Reflexe zu größeren Winkeln führt. Bei pseudomorphem Wachstum ergibt sich aus der Gitterkonstanten für das GaAs und der des CuGaSe<sub>2</sub> eine Stauchung der Einheitszelle in c-Richtung um  $\Delta c = 0,013\text{nm}$  [10]. Der (002)-Reflex der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht ist um  $\Delta 2\vartheta = 0,18^\circ$  und der (004)-Reflex um  $\Delta 2\vartheta = 0,41^\circ$  verschoben. Damit wird die Einheitszelle des CuGaSe<sub>2</sub> entlang der c-Achse um  $\Delta c = 0,026\text{nm}$  reduziert. Die Verspannung des CuGaSe<sub>2</sub> resultiert also nicht nur aus der Gitterfehlpassung bezüglich des Substrats.

Die Reflexe bei  $2\vartheta = 31,15^\circ$  und  $2\vartheta = 64,75^\circ$  stammen vom kubischen Berzelianit (Cu<sub>2-x</sub>Se mit  $1,6 < x < 1,9$ ). Sie entsprechen den Reflexen der (002)- und der (004)-Ebene (JCPDS 71-0044). Andere Beugungsreflexe vom Cu<sub>2-x</sub>Se wurden nicht beobachtet. Anhand der Form der auf der Oberfläche befindlichen Kristallite kann darauf geschlossen werden, daß diese eine tetragonalen oder kubischen Kristallstruktur besitzen. Das erklärt, warum nur die beiden Reflexe vom Cu<sub>2-x</sub>Se beobachtet werden. Die Tatsache, daß die Reflexe trotz der großen Gitterfehlpassung zum CuGaSe<sub>2</sub>

---

<sup>1</sup>Joint Committee on Powder Diffraction Standards



**Abbildung 4.2:** Die Abbildung zeigt das Diffraktogramm einer mit MOCVD auf GaAs(100) gewachsenen CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht in logarithmischer Skalierung. Als Referenz für die Bestimmung der korrekten Justierung wurde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver auf die Probe gestreut. Vom CuGaSe<sub>2</sub> erscheint nur der (004)- und der (008)-Reflex im Diffraktogramm. Das bedeutet, daß das CuGaSe<sub>2</sub> monokristallin auf dem GaAs aufgewachsen ist. Mit dem CuGaSe<sub>2</sub> wurde während des MOCVD-Prozesses Cu<sub>2-x</sub>Se abgeschieden. Miteingezeichnet sind jeweils die Positionen der JCPDS-Daten des (002)- und (004)-Reflex des Cu<sub>2-x</sub>Se (gestrichelte Linie) und die des (004)- und (008)-Reflex des CuGaSe<sub>2</sub>. Die Diskussion der einzelnen Reflexe ist im Text zu finden.

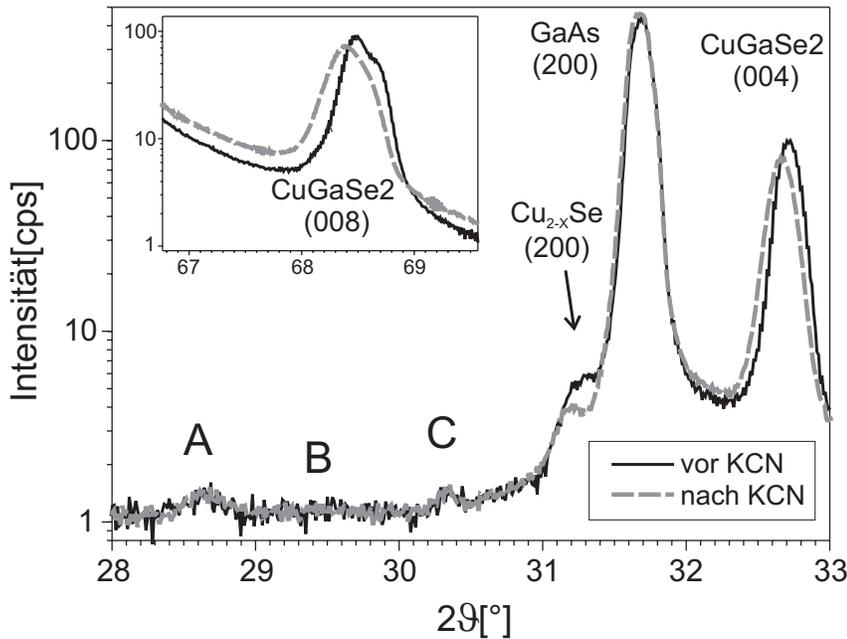
von  $f = 2,6\%$  gegenüber der Pulverprobe kaum verschoben sind, stützt die Vermutung, daß es sich bei den kubischen Oktaedern um Cu<sub>2-x</sub>Se handelt. Sie haben gegenüber ihrer Größe eine geringe Kontaktfläche zum CuGaSe<sub>2</sub>, so daß davon auszugehen ist, daß sie weitgehend relaxiert sind. Dabei sind die Grundfläche und die Oberfläche der Kristallite die (001)-Flächen, während die schrägen Flächen (111)-Flächen sind, welches mit den beobachteten Reflexen übereinstimmt. Das mit punktuell gemessene Cu/Se-Verhältnis der Kristallite von 1,6 paßt ebenfalls zur Komposition des Berzelianit. Die einzige Unstimmigkeit ergibt sich aus der Richtung der Verschiebung der beobachteten Reflexe des Cu<sub>2-x</sub>Se gegenüber der Pulverprobe. Sie müßten genau in die andere Richtung verschoben sein. Ihre Gitterkonstante parallel zur Schichtebene wird durch das CuGaSe<sub>2</sub> gestaucht. Dadurch wird die Gitterkonstante senkrecht zur Schichtebene vergrößert. Dies führt aber zu einer Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln. Es wurde jedoch eine Verschiebung zu größeren Winkeln beobachtet. Eine weitere Cu<sub>x</sub>Se-Verbindung, die zu dem Reflex bei  $2\theta = 31,15^\circ$  paßt, ist Umangit (Cu<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>) (JCPDS 47-1745). Ihre Komposition paßt zwar auch zu dem gemessenen Cu/Se-

Verhältnis, jedoch wird der Reflex bei  $2\vartheta = 31,15^\circ$  von der (210)-Ebene gebildet, was nicht zu der Orientierung der beobachteten Kristallite paßt. Aus den oben aufgezählten Argumenten folgt, daß es sich bei den Kristalliten um  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  handelt.

Nicht zuordnen ließen sich die schwachen Reflexe A - C um  $2\vartheta = 30^\circ$  und der Reflex F bei  $2\vartheta = 61,2^\circ$ . Die Zuordnung der Beugungsreflexe ist schwierig, weil eventuell vorhandene Fremdphasen vermutlich ebenfalls hochorientiert vorliegen, so daß von einer Phase nur wenig Reflexe im Diffraktogramm erscheinen. Zudem haben die verschiedenen Kupferselenide ähnliche Gitterkonstanten, so daß ihre Unterscheidung nicht eindeutig ist. Daher ist nicht auszuschließen, daß sich neben dem Berzelianit noch weitere Kupferselenide auf dem  $\text{CuGaSe}_2$  befinden. Dafür spricht die Verschiebung der Reflexe nach dem Ätzen mit KCN-Lösung, welche  $\text{Cu}_x\text{Se}$  entfernt.

Nach dem Ätzen erkennt man eine Verschiebung der Reflexe des  $\text{CuGaSe}_2$  zu kleineren Winkeln, siehe Abb. 1.3. Das bedeutet, daß die c-Achse vergrößert wird. Diese Dilatation ist mit  $\Delta c = 0,003\text{nm}$  um eine Größenordnung kleiner als die Kompression der c-Achse, durch die gesamte Verspannung der ungeätzten Schicht. Es zeigt sich, daß sich die Verspannung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht zusammensetzt aus einer Verspannung, die durch das Substrat verursacht wird und einer Verspannung, die durch eine Fremdphase auf der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht entsteht, die jedoch mit Hilfe von XRD-Messungen nicht nachgewiesen werden konnte.

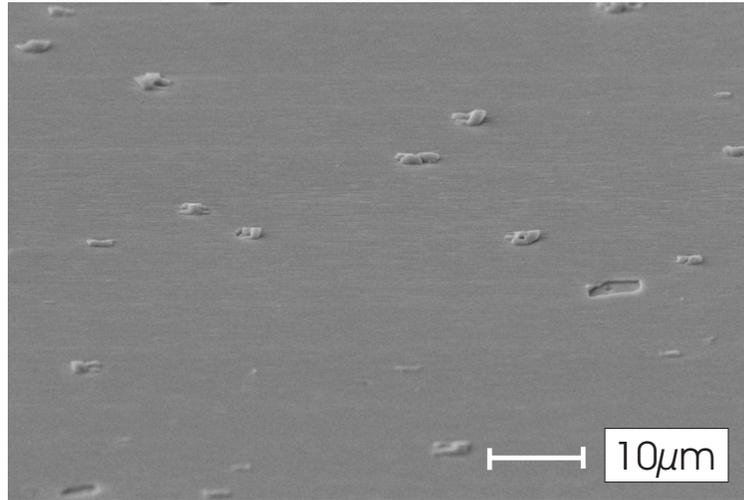
Eine ähnliche Verschiebung beobachtete Klenk an Cu-reich prozessierten polykristallinen  $\text{CuGaSe}_2$ -



**Abbildung 4.3:** Die Abbildung zeigt den Vergleich der Diffraktogramme einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht auf GaAs vor und nach dem Ätzen in KCN-Lösung. Nach dem Ätzen schiebt der Reflex des  $\text{CuGaSe}_2$  zu kleineren Winkeln. Dies ist im Ausschnitt in der linken oberen Bildecke vergrößert dargestellt. Durch das Ätzen wird der Reflex des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  reduziert. Die Reflexe A und C werden durch das Ätzen nicht verringert. Der Reflex, der in der Abb. 1.2 mit B bezeichnet wurde, ist bei dieser Probe nicht vom Untergrund zu unterscheiden.

Dünnschichten nach dem Ätzen mit KCN [90].

Trotz des Ätzens in KCN ist der Reflex des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  bei  $2\theta = 31,15^\circ$  im Diffraktogramm noch zu erkennen, auch wenn seine Intensität abgenommen hat, vgl. Abb. 1.3. Dabei ist zu beachten, daß die Zählraten logarithmisch dargestellt sind. REM-Bilder an einer geätzten Proben zeigen, daß nach dreiminütigem Ätzen immer noch Reste der Kristallite auf der  $\text{CuGaSe}_2$ -Oberfläche zu erkennen sind, siehe Abb. 1.4. Die Reflexe A bis C und F erscheinen nach dem Ätzen weiterhin im Diffraktogramm.

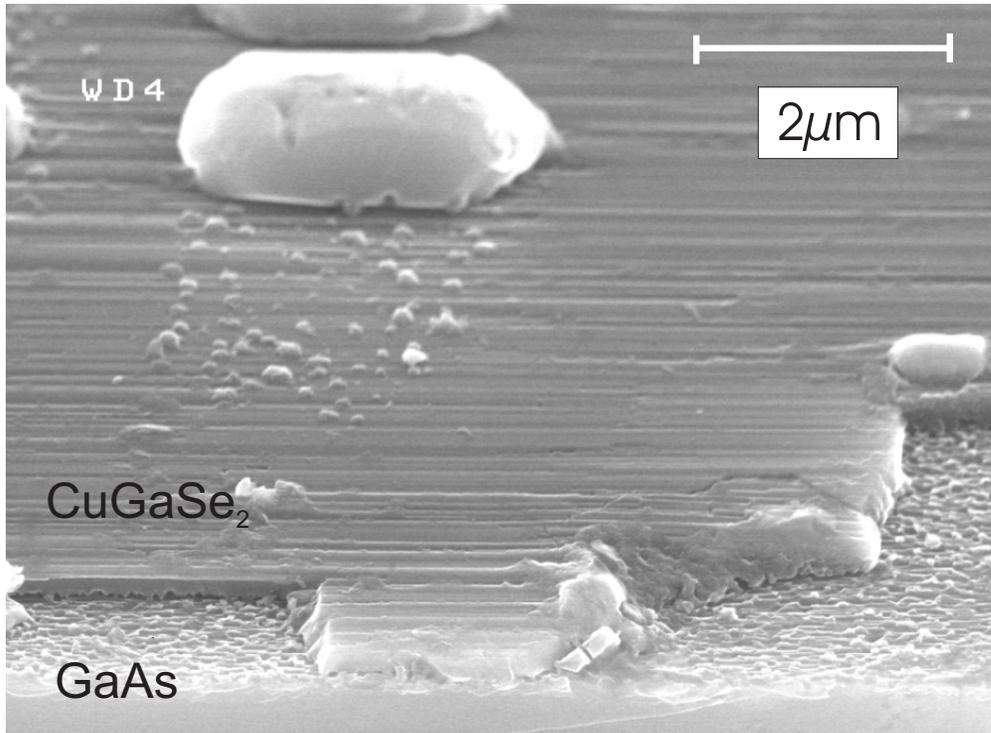


**Abbildung 4.4:** In der REM-Aufnahme ist die verkippte Oberfläche der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht nach dem Ätzen in KCN-Lösung dargestellt. Zu erkennen ist, daß die kubischen Oktaeder des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  durch die Lösung angegriffen wurden, sie aber nicht vollständig von der Schicht entfernt wurden.

Durch Messung der Oberflächenphotospannung an ungeätzten Proben bei verschiedener Beleuchtungsintensität ermittelte Sommerhalter [88] eine Bandverbiegung an der Oberfläche von 300meV. Dieser Wert ist ebenfalls ein Hinweis für die Existenz einer  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ -Schicht auf dem  $\text{CuGaSe}_2$ . Er entspricht dem Abstand des Fermi-niveaus vom Valenzbandmaximum des  $\text{CuGaSe}_2$  [50], so daß sich bei Kontaktbildung mit dem entarteten  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  diese Bandverbiegung ausbildet.

Hall-Messungen an ungeätzten Proben ließen sich dahingehend interpretieren, daß sich auf der Oberfläche des  $\text{CuGaSe}_2$  eine hoch leitfähige Schicht in der Dicke bis zu 200nm befindet [50]. Da aber mehrere Parameter in diese Auswertung einfließen, deren Größen nur ungenau bekannt sind, ist die genannte Schichtdicke nur als Abschätzung zu betrachten. Weder aus den XRD-Messungen, noch aus hochauflösenden REM-Bildern am Querschnitt der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht konnte die Existenz einer solch dicken Schicht nachgewiesen werden, siehe Abb. 1.5.

REM Aufnahmen des Querschnitts der Probe für diese Arbeit verwendeten Proben zeigten eine sehr rauhe Grenzfläche zum GaAs Substrat. In Abb. 1.5 ist die REM-Aufnahme des Querschnitts einer Probe dargestellt. Die Probe ist verkippt, so daß sowohl die Bruchkante des GaAs ganz im Vordergrund des Bildes, als auch seine Oberfläche zu erkennen ist. Weiter hinten erkennt man die Bruchkante der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht und ihre mit lamellenförmigen Streifen versehene Oberfläche. Im Hintergrund sind die Kristallite des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  zu sehen. Auffällig ist die Rauhhigkeit der GaAs-Oberfläche, zu sehen an



**Abbildung 4.5:** Die Abbildung zeigt die REM-Aufnahme einer verkippten CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht auf GaAs. Im Vordergrund ist die Bruchkante des GaAs zu erkennen und ein Teil seiner Oberfläche. Durch den MOCVD-Prozeß wurde die Oberfläche des GaAs aufgeraut, so daß eine stark gestörte Grenzfläche zwischen dem GaAs und dem CuGaSe<sub>2</sub> entsteht. Im hinteren Teil des Bildes ist die streifenförmige Oberfläche des CuGaSe<sub>2</sub> zu sehen und weiter vorn der Querschnitt der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht. Die Streifen verlaufen entlang der [110]-Richtung des GaAs-Substrats. Der große Kristallit im Bildhintergrund ist einer der Cu<sub>2-x</sub>Se-Kristallite, die bei Cu-reicher Prozessierung auf der Oberfläche mitabgeschieden werden.

den Stellen, wo die CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht abgeplatzt ist und die Oberfläche des GaAs hervortritt. Trotz der stark gestörten Grenzfläche wächst das CuGaSe<sub>2</sub> als kompakte monokristalline Schicht auf dem GaAs auf.

### Zusammenfassung des Kapitels

- Das CuGaSe<sub>2</sub> wächst im MOCVD-Prozeß als epitaktische Schicht auf dem GaAs(001) auf, wobei seine c-Achse senkrecht zur Schicht steht.
- Neben dem CuGaSe<sub>2</sub> wird bei Cu-reicher Prozessierung Cu<sub>2-x</sub>Se in Form von kubischen Oktaedern auf der Oberfläche abgeschieden.
- Obwohl eine zusätzlichen Cu<sub>x</sub>Se-Fremdphase nicht direkt nachgewiesen werden konnte, gibt es Hinweise auf ihre Existenz in Form einer dünnen Schicht auf dem CuGaSe<sub>2</sub>.

- Der MOCVD-Wachstumsprozeß führt zu einer Aufrauung der GaAs Oberfläche, so daß eine stark gestörte Grenzfläche zwischen dem  $\text{CuGaSe}_2$  und dem GaAs entsteht. Dennoch wächst das  $\text{CuGaSe}_2$  monokristallin auf dem GaAs auf.