

4 Metallorganische Gasphasenepitaxie von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$

Über erste Experimente zur MOVPE von CuGaSe_2 wurde 1988 von Hara et al. [128] berichtet. Epitaxieschichten des quaternären Materialsystems $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ mit den ternären Endverbindungen CuGaS_2 und CuGaSe_2 wurden auf GaP- und GaAs-Substraten aufgewachsen. Ziel dieser Arbeiten war die Epitaxie von Chalkopyrit-Verbindungshalbleitern für die Anwendung in lichtemittierenden Bauteilen, wie z. B. Leuchtdioden. Chichibu et al. [59] gelang die Optimierung der $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Heteroepitaxie hinsichtlich einkristalliner Qualität und Reinheit der Schichten, so daß diese vorherrschend exzitonische Lumineszenz zeigten. MOVPE-Experimente zur gezielten Einstellung von Stöchiometrieabweichungen – als Grundlage für die Untersuchung des Einflusses der Komposition auf optische und elektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ -Epitaxieschichten – waren zu Beginn der vorliegenden Arbeit nicht bekannt.

In Kapitel 4.1 wird kurz auf das Prinzip der MOVPE eingegangen. Der Schwerpunkt liegt auf der Darstellung der für die MOVPE von Cu-III-VI₂-Verbindungen wesentlichen Aspekte. Die Eigenschaften der metallorganischen Ausgangsverbindungen für Kupfer spielen dabei die Schlüsselrolle und bestimmen die Hauptunterschiede zur MOVPE von III-V-Halbleitern.

Die Ausgangsmaterialien und das MOVPE-System, welches im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen und für das Wachstum von CuGaSe_2 eingefahren wurde, werden vorgestellt. Einzelheiten zu den in dieser Arbeit ermittelten Wachstumsbedingungen von $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten folgen in Kapitel 4.4.

4.1 Prinzip und Ausgangsmaterialien

Die Ausgangsmaterialien (engl.: precursor) für das Wachstum von Halbleiterkristallen mittels MOVPE sind metallorganische Moleküle. Auch die organischen Verbindungen von Nichtmetallen, wie in dieser Arbeit das Gruppe-VI-Element Se, werden unter dem Begriff der metallorganischen Precursor gefaßt. Die Metallorganika werden in einem Träger- und Verdünnungsgas zum Substrat transportiert, wo sie durch Diffusion zur Wachstumsoberfläche gelangen. Die Elemente des zu bildenden Halbleiters werden

durch thermische Zerlegung der Precursor über der heißen Substratoberfläche freigesetzt und in die epitaktische Schicht eingebaut. Eine tiefergehende Beschreibung der beteiligten homogenen Gasphasenreaktionen sowie heterogener Reaktionen an der Grenzfläche Gas/Festkörper wird z. B. in [34,129,130] gegeben.

Sämtliche Parameter von Epitaxieschichten – wie Schichtdicke, Komposition, Dotierung, Schichtabfolgen bei Heterostrukturen – können im Prinzip, soweit es die Physik der Systeme erlaubt (hinsichtlich Phasenverhalten, Dotierbarkeit, Fehlanpassungen bei Heterostrukturen, etc.), durch Einstellung und

Schaltung von Gasströmen unabhängig voneinander kontrolliert werden. Die reproduzierbare Kontrolle der Materialzusammensetzung ist für den in dieser Arbeit untersuchten ternären Verbindungshalbleiter $CuGaSe_2$ von besonderem Interesse, da über die Komposition auch weitgehend die Dotierung eingestellt werden kann. Hier liegt eine besondere Stärke der MOVPE als Herstellungsmethode für Chalkopyrit-Halbleiter gegenüber Kristallzuchtverfahren, die nahe am thermodynamischen Gleichgewicht arbeiten.

Ideale Precursor für MOVPE-Prozesse sollten folgende Eigenschaften haben:

- Hohe Reinheit. Die Verbindung sollte keine Elemente freisetzen (z. B. Kohlenstoff oder Sauerstoff), die unbeabsichtigt in den wachsenden Kristall eingebaut werden können. Als mögliche Verunreinigungen kommen sowohl Bestandteile des Moleküls selbst als auch Fremdstoffe, die bei der Synthese des Precursors entstehen, in Betracht.
- Ausreichend hoher Dampfdruck. Dieser sollte bei Raumtemperatur im Bereich von etwa 1 - 100 mbar liegen, um ausreichende Materialflüsse und Wachstumsraten zu gewährleisten.
- Thermische Stabilität. Das Molekül sollte sich deutlich unterhalb der Wachstumstemperatur vollständig zerlegen, bei Raumtemperatur jedoch stabil sein, um eine sichere Lagerung und Handhabung zu ermöglichen.
- Für die Kombination verschiedener Precursor ist außerdem zu fordern, daß sie nicht untereinander in parasitären Gasphasenreaktionen reagieren sollten, um dem Wachstumsprozeß nicht verloren zu gehen.

Während bei der MOVPE von III-V-Halbleitern neben den Metall-Alkylen der Gruppe-III-Elemente (z. B. Trimethylindium

TMI_n, Triethylgallium TEGa) meist die Hydride der Gruppe-V-Elemente (z. B. Arsin AsH_3 , Phosphin PH_3) verwendet werden, kamen in der vorliegenden Arbeit ausschließlich metallorganische Quellmaterialien zum Einsatz: zwei verschiedene Kupfer-Addukt-Verbindungen Cyclopentadienyl-Cu-Triethylphosphin (CpCuTEP) und Cyclopentadienyl-Cu-Tertiärbutylnisocyanid (CpCuCNtB) sowie Triethylgallium (TEGa) und Ditertiärbutylnisocyanid (DTBSe). Abb. 4.1 zeigt die chemischen Strukturformeln der verwendeten Verbindungen.

Im Falle der Gruppe-III- und -VI-Ausgangsverbindungen konnte aus dem Arbeitsgebiet der MOVPE von III-V- und II-VI-Halbleitern auf Standardprecursor zurückgegriffen werden: TEGa und DTBSe [130,131]. Hier stehen inzwischen eine Vielzahl von Metallorganika zur Verfügung, die die Bedin-

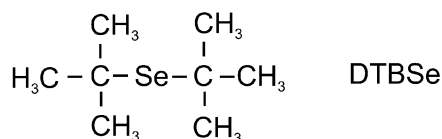
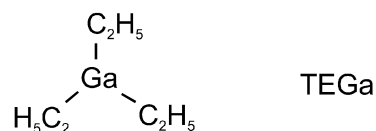
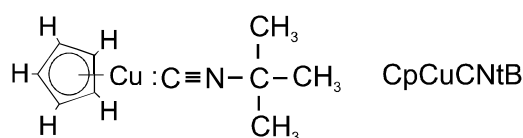
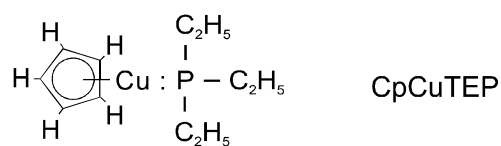


Abb. 4.1: Chemische Strukturformeln der verwendeten Quellmaterialien.

Tab. 4.1: Dampfdruckdaten $p(T_Q)$ der verwendeten Quellenmaterialien (^{a), b)} Herstellerangaben: ^{a)} Tri Chemical Laboratories Inc., Japan; ^{b)} Epichem Ltd., UK; ^{c)} aus eigenen Verbrauchsdaten) bei ihren jeweiligen Betriebstemperaturen T_Q . Für die beiden Cu-Verbindungen ist mit T_D die Temperatur vollständiger Zerlegung bei den anderen Quellen die Siedetemperatur T_S angegeben.

Precursor	CpCuTEP	CpCuCNtB	TEGa	DTBSe
Summenformel	$C_5H_5CuP(C_2H_5)_3$	$C_5H_5CuCNC(CH_3)_3$	$Ga(C_2H_5)_3$	$((CH_3)_3C)_2Se$
Aggregatzustand bei Raumtemperatur	fest	fest	flüssig	flüssig
T_Q [°C]	60	60	-5	17
$p(T_Q)$ [mbar]	0.013 ^{a)}	0.13 ^{b)}	0.71 ^{b)}	2.3 ^{c)}
T_D bzw. T_S [°C]	120	140	143	123

gungen a) - c) erfüllen. Die eingeschränkte Auswahl möglicher Cu-Precursor erforderte dagegen Kompromisse hinsichtlich der oben genannten Anforderungen.

Zu Beginn der Arbeit stand nur eine Cu-Verbindung zur Verfügung, die keinen Sauerstoff enthielt und bereits in MOVPE-Prozessen erprobt war: CpCuTEP. Ziel war es zunächst, zur Untersuchung der grundlegenden Eigenschaften von $CuGaSe_2$, den Einbau von extrinsischen Verunreinigungen in die Epitaxieschicht möglichst auszuschliessen. Daher wurde Sauerstoff als Bestandteil der Quellmoleküle vermieden.

Ein wesentlicher Nachteil der Cu-Verbindung CpCuTEP ist ihr geringer Dampfdruck, verbunden mit einer geringen Stabilität des Moleküls. CpCuTEP ist bei Raumtemperatur fest und hat selbst bei 60 °C einen Dampfdruck von nur etwa 0.013 mbar. Höhere Quelltemperaturen sind jedoch nicht möglich, da bereits bei etwa 80 °C eine teilweise Vorzerlegung des Moleküls beginnt.

Die während dieser Arbeit gesammelten ersten Erfahrungen mit CpCuTEP gaben den Anstoß zur Entwicklung einer zweiten Cu-Verbindung, die von der Firma Epichem synthetisiert wurde. Es handelt sich dabei um eine Abwandlung von CpCuTEP, wobei der Lewis-Base Anteil des Addukts TEP substituiert wurde durch CNtB. Die resul-

tierende Verbindung CpCuCNtB hat einen um etwa eine Größenordnung erhöhten Dampfdruck und ist etwas stabiler. In der zweiten Hälfte dieser Arbeit wurden daher ausschließlich mit dieser neuen Cu-Verbindung MOVPE-Experimente durchgeführt. Tab. 4.1 faßt die wichtigsten Eigenschaften der für die MOVPE von $CuGaSe_2$ verwendeten Precursor zusammen.

4.2 Anlage

Abb. 4.2 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten MOVPE-Anlage. Es handelt sich hierbei um ein kommerzielles System der Firma Aixtron (AIX 200 SC) für die Epitaxie von III-V- und II-VI-Halbleitern, welches für das Wachstum von I-III-VI₂-Verbindungen durch einen beheizbaren Kanal für den Cu-Precursor ergänzt wurde. Vier Funktionsgruppen können unterschieden werden: Gasversorgung, Gasmischsystem, Reaktorsystem und Abgasreinigung. Eine genaue Beschreibung der Funktionsweise der Anlage findet sich in [132]; im folgenden sollen nur die für die I-III-VI₂-Epitaxie interessanten Aspekte der Anlage dargestellt werden.

Die verschiedenen Precursor befanden sich in Edelstahlbehältern (engl.: bubbler). Im Fall der Cu-Quellen wurde dieser in einem Ofen betrieben, dessen Temperaturregelung

im Bereich von Raumtemperatur bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ eine Genauigkeit von $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ erreichte. Beide Cu-Verbindungen wurden bei einer Quelltemperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ betrieben. Die Zuleitungen zum Reaktor, das sogenannte Run/Vent-Ventil des Cu-Kanals (Mehrwegeventil für die wahlweise Umschaltung der Flüsse in den Reaktor oder in das Abgasystem) und der Reaktoreinlaßkopf wurden mit Heizmanschetten auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt, um Adduktcondensation an den Innenwänden zu vermeiden. Die anderen Metall-

organika befanden sich in Thermostatbädern und wurden in einer getrennten Zuleitung zum Reaktor geführt.

Für die Kontrolle der Materialzusammensetzung und ihre Reproduzierbarkeit sind konstante molare Flüsse der einzelnen Quellmaterialien entscheidend. Hierfür müssen Quelltemperaturen und Drücke sowie der Eingangsfluß des Trägergases in den Bubbler stabil eingestellt werden. Bei der Zuführung der Quellflüsse in den Reaktor erlaubt das Run/Vent-System zunächst eine Stabili-

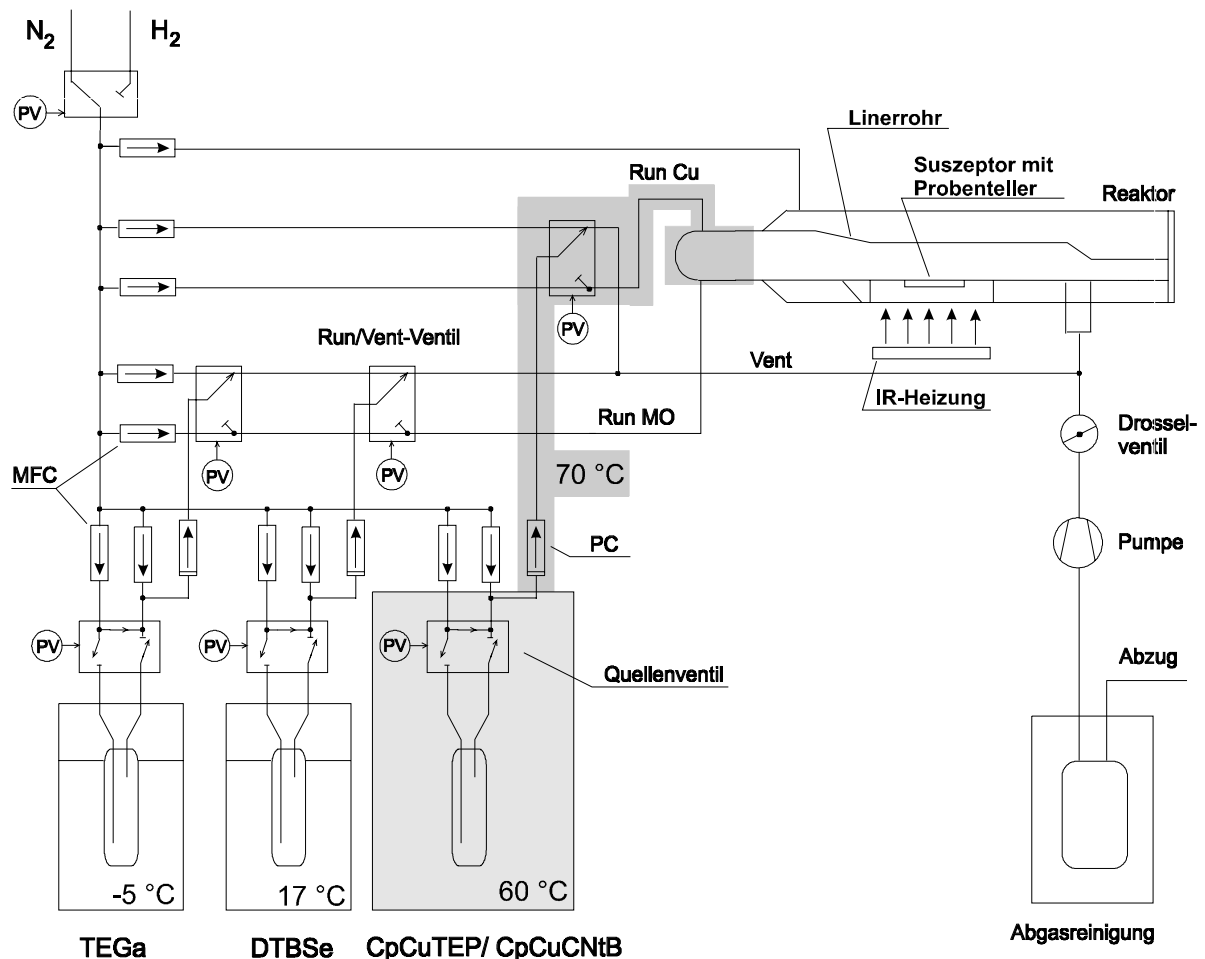


Abb. 4.2: Schema des Aufbaus der MOVPE-Anlage für das Wachstum von CuGaSe_2 . Der Cu-Precursor wird getrennt von den anderen Metallorganika über eine beheizte Zuleitung (grau hinterlegt) in den Reaktor geführt. Das innere Reaktorrohr wird als Linerrohr bezeichnet. PC: Druckregler, MFC: Massenflußregler, PV: pneumatisches Ventil, Run Cu, Run MO: Reaktor-zuleitungen des Cu-Precursors bzw. der anderen Metallorganika.

sierung der Flüsse über die Abgasseite („Vent“), die sich auf demselben Druck befindet wie der Reaktor. Zum Wachstum werden dann die eingeregelter Flüsse auf den Reaktor geschaltet („Run“). Ein möglichst kleiner Abstand zwischen Ventilblock und Reaktoreinlaß sorgt für geringe Totvolumina; zusammen mit kurzen Ventil-schaltzeiten sind so beim Wachstum von Heterostrukturen Übergangsschärfen im Monolagenbereich möglich.

4.3 Substrat und Vorbehandlung

Die Auswahl eines geeigneten Substratmaterials spielt eine Schlüsselrolle beim heteroepitaktischen Wachstum eines Halbleiters. Neben den bereits in Abschnitt 2.1.1.2 dargelegten Aspekten der Anpassungen der Gitterkonstanten und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat ist zusätzlich der Einfluß der Substratoberfläche auf die Kristallorientierung des aufwachsenden Halbleiters zu berücksichtigen. Für die Heteroepitaxie von $CuGaSe_2$ wurde in dieser Arbeit hochorientiertes $GaAs(001)$ verwendet, um $c[001]$ -orientierte epitaktische Schichten ohne Domänen- oder Korngrenzen zu erzielen (Abschnitt 5.1.1).

Die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Substrate sind in Tab. 4.2 zusammengestellt. Es kamen sowohl dotierte als auch undotierte $GaAs$ -Substrate zum Einsatz.

Zur Vorbehandlung wurden die Substrate in H_2SO_4 für 2 min bei Raumtemperatur geätzt und danach in deionisiertem Wasser ($18\text{ M}\Omega\text{-H}_2\text{O}$) gespült. Unmittelbar nach dem letzten Reinigungsschritt erfolgte der Einbau in den Epitaxiereaktor.

4.4 Wachstumsparameter

Der Epitaxieprozeß verlief prinzipiell nach folgendem Schema:

- Das System wurde mit H_2 gespült, um etwaige gasförmige Verunreinigungen als Folge des Substrateinbaus zu entfernen. Dann folgte das Abpumpen des Reaktors auf typisch $p_R = 50\text{ mbar}$.
- Heizphase: Das Substrat wurde auf die Wachstumstemperatur (etwa $570\text{ }^\circ\text{C}$) hochgeheizt.
- Wachstum: Die eingeregelter molaren Flüsse der Metallorganika wurden je nach Experiment für 1-10 h in den Reaktor eingeleitet.
- Abkühlphase: Die Precursor-Gasflüsse und die Heizung wurden abgeschaltet, um dann unter H_2 abzukühlen. Der Reaktor-druck wurde auf 950 mbar erhöht. Ein N_2 -Spülvorgang, der bei Normaldruck endete, bereitete den Substratausbau vor.
- Der Reaktor wurde in die N_2 -Atmosphäre einer Handschuhbox geöffnet und die Probe ausgebaut.

Nach jedem Epitaxieprozeß zeigte sich im Bereich vor dem Probenszeptor eine deutliche Cu -Belegung auf der Wand des inneren

Tab. 4.2: Physikalische Eigenschaften der verwendeten $GaAs$ -Substrate (Hersteller-Spezifikationen; FCM: Freiburger Compound Materials GmbH): spezifischer Widerstand ρ , Ladungsträgerkonzentration p , Versetzungsdichte EPD (engl.: etch pit density) und Dicke. Die maximale Substratgröße in dem verwendeten AIX 200 SC-Reaktor beträgt 2 Zoll.

Hersteller	Orientierung	Dotierstoff	ρ [Ωcm]	p [cm^{-3}]	EPD [cm^{-2}]	d [mm]
FCM	$(001) \pm 0.5^\circ$	-	$> 10^7$	-	$< 5 \times 10^4$	0.5
FCM	$(001) \pm 0.5^\circ$	Zn	-	5×10^{17}	$< 5 \times 10^4$	0.5

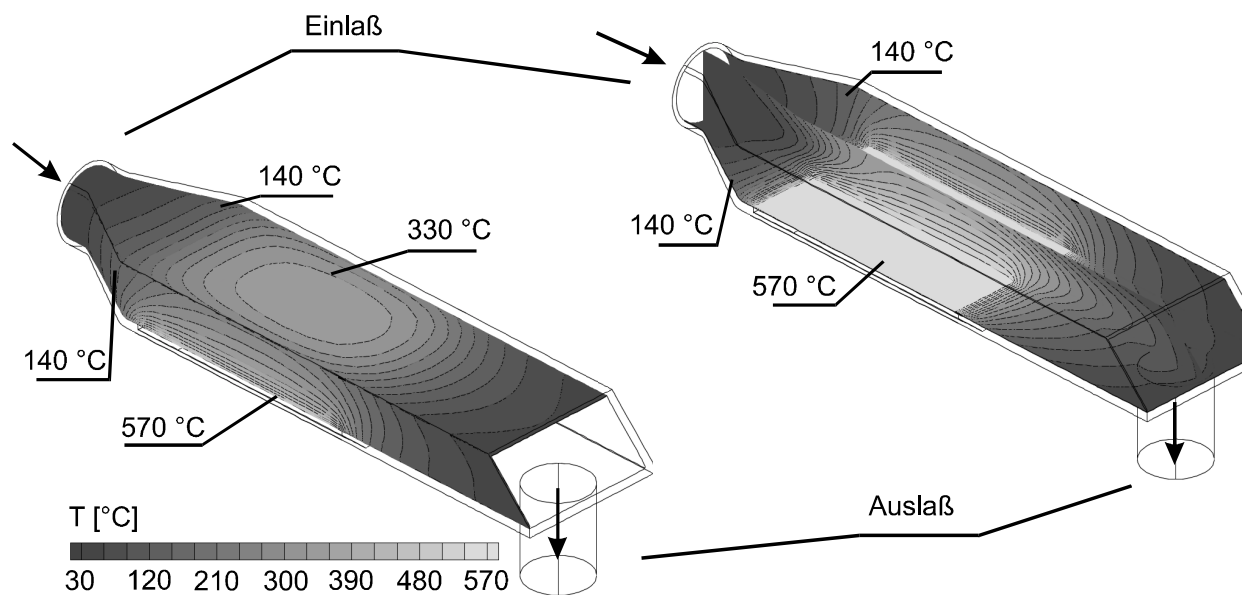


Abb. 4.3: Temperaturprofil im Linerrohr eines AIX 200 SC-Reaktors unter typischen Wachstumsbedingungen für CuGaSe_2 : $T = 570\text{ °C}$, $Q_{\text{tot}} = 5\text{ l/min}$, $p_{\text{tot}} = 50\text{ mbar}$, Trägergas H_2 . Die Rechnung wurde an der Universität Erlangen (Lehrstuhl für Strömungsmechanik) durchgeführt [133]. Links ist die Temperaturverteilung entlang der Außenwände des Linerrohrs zu sehen, rechts im Längsschnitt die Verteilung der Temperaturen im Linerinneren.

Reaktorrohrs (Linerrohr Abb. 4.2, Abb. 4.3). Daher wurde vor jedem neuen MOVPE-Experiment das Linerrohr gegen ein gereinigtes ausgewechselt und in der Anlage 2 h bei 800 °C ausgeheizt. Das verunreinigte Rohr wurde in Königswasser ($\text{HNO}_3:\text{HCl}\ 1:3$) gesäubert und nach Spülen in $18\text{ M}\Omega\text{-H}_2\text{O}$ für 2 h bei 150 °C getrocknet.

Die beobachtete Linerbelegung weist auf Vorausfälle hin, die insbesondere von der thermischen Instabilität des Cu-Precursors herrühren. Berechnungen des Temperaturprofils in dem verwendeten AIX 200 SC-Reaktor, die für diese Problemstellung am Lehrstuhl für Strömungsmechanik der Universität Erlangen durchgeführt wurden, bestätigen dies [133]. Abb. 4.3 zeigt das berechnete Temperaturprofil. Links ist der Temperaturverlauf an den Wänden des Linerrohrs zu sehen. Im rechten Teilbild ist entlang der Mittelachse ein Längsschnitt zwischen Reaktoreinlaß und -auslaß dargestellt, der die Temperaturverteilung im

Reaktorinneren zwischen Suszeptor und Reaktordecke zeigt. Die wesentlichen Eingangsgrößen neben der Reaktorgeometrie sind die Suszeptortemperatur, Gesamtfluß, Reaktordruck und die als Transportgas eingesetzte Gassorte; im Fall der hier gezeigten Berechnung wurden die typischen Daten für den CuGaSe_2 -Prozeß verwendet: 570 °C , 5 l/min , 50 mbar und H_2 als Trägergassorte.

Hinter dem Reaktoreinlaßkopf wurden bereits deutlich vor dem Suszeptor Temperaturen $> 140\text{ °C}$ erreicht, bei denen eine vollständige Zerlegung der beiden Cu-Ausgangsverbindungen stattfand. Dadurch kam es zu Cu-Abscheidungen an den Reaktorwänden. Um die Verluste an Precursorverbindungen gering zu halten, wurde eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit gewählt, die durch den Gesamtfluß von 5 l/min und den auf 50 mbar reduzierten Reaktordruck eingestellt wurde. Eine zu starke Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit wiederum

führt zu einem Rückgang der Wachstumsrate, so daß hier ein Kompromiß bei der Wahl von Gesamtfluß und Reaktordruck eingegangen werden mußte.

Zusätzlich zur Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit haben MOVPE-Prozesse bei niedrigem Reaktordruck außerdem den Vorteil, daß etwaige parasitäre Vorreaktionen in der Gasphase durch die Vergrößerung der mittleren freien Weglänge der Moleküle reduziert werden können [134,135].

4.4.1 Einstellen der quasi-stöchiometrischen Komposition

Unter quasi-stöchiometrischen Schichten werden im folgenden Proben verstanden, deren Abweichung von der idealen ternären Zusammensetzung weniger als etwa 1 at % beträgt (Fehlergrenzen der standardbezogenen EDX-Messung). Um die ternäre Komposition der Schichten einzustellen, wurde das Verhältnis der molaren Eingangsflüsse der Kationen (Gruppe-I und -III), also das Partialdruckverhältnis p_I/p_{III} , verändert, während das Partialdruckverhältnis $p_{VI}/(p_I + p_{III})$ konstant gehalten wurde. Die erzielte Schichtzusammensetzung wurde mittels EDX bestimmt, um diese Meßdaten wiederum der Berechnung neuer Partialdruckverhältnisse für folgende MOVPE-Experimente zugrunde zu legen.

Typische Wachstumsparameter für die Heteroepitaxie von quasi-stöchiometrischem $CuGaSe_2$ auf $GaAs(001)$ sind in Tab. 4.3

angegeben. Aufgrund der beschriebenen Vorfälle war ein hoher Cu-Überschuß nötig; das Verhältnis der Partialdrücke p_I/p_{III} betrug etwa 20. Außerdem wurde wegen des hohen Gleichgewichts-Dampfdrucks von Se über der wachsenden $CuGaSe_2$ -Oberfläche stets ein Überschuß des molaren Eingangsflusses, also ein Partialdruckverhältnis von $p_{VI}/(p_I + p_{III}) > 1$ gewählt.

Unter den angegebenen Wachstumsbedingungen wurden unter Verwendung von $CpCuCNtB$ Wachstumsraten von $r_g = (100 \pm 10)$ nm/h bestimmt. Hierzu wurden SEM-Aufnahmen der $CuGaSe_2/GaAs(001)$ -Spaltkante ausgewertet. Gegenüber dem Wachstum mit $CpCuTEP$ als Cu-Quelle bedeutete dies bei vergleichbaren Bedingungen eine Steigerung der Wachstumsrate um etwa 50 %. Dies ist auf den höheren Dampfdruck und die etwas verbesserte Stabilität von $CpCuCNtB$ zurückzuführen. Trotzdem bleibt die Wachstumsrate durch die Cu-Vorabscheidungen an den Linerinnenwänden und dem damit verbundenen Verlust an Reaktanden begrenzt. Die Wachstumseffizienz

$$\eta_g = \frac{r_g}{\sum_{\text{Kationen}} Q_m}, \quad [\mu\text{m/mol}] \quad (4.1)$$

d. h. die Wachstumsrate r_g bezogen auf die benötigte Materialmenge, liegt bei etwa $2 \times 10^2 \mu\text{m/mol}$, wobei nur die molaren Flüsse Q_m der beteiligten Kationen eingehen, da diese im wesentlichen die Wachstumsrate

Tab. 4.3: Wachstumsparameter für die Heteroepitaxie von quasi-stöchiometrischem $CuGaSe_2/GaAs(001)$ mit $CpCuCNtB$; Gesamtfluß und Reaktordruck sind $Q_{tot} = 5$ l/min und $p_R = 50$ mbar. T_Q : Betriebstemperatur der Quellen, $p(T_Q)$: Dampfdruck bei T_Q , Q_m : molarer Fluß.

Quelle	Verbindung	T_Q [°C] / $p(T_Q)$ [mbar]	Q_m [$\mu\text{mol/min}$]
Cu	$CpCuCNtB$	60 / 0.13	10
Ga	TEGa	-5 / 0.72	0.5
Se	DTBSe	17 / 2.3	120
Trägergas	H_2		

bestimmen. Im Vergleich dazu können bei der MOVPE von III-V-Halbleitern Werte zwischen 10^3 bis 10^4 $\mu\text{m}/\text{mol}$ erreicht werden [129]. Voraussetzung hierfür ist jedoch die Möglichkeit einer Auswahl von Precursoren und Precursorkombinationen mit dem Ziel, parasitäre Vorreaktionen zu vermeiden.

Trotz dieser Einschränkungen konnten mit guter Reproduzierbarkeit quasi-stöchiometrische CuGaSe_2 -Epitaxieschichten sowie Schichten mit größeren Stöchiometrieabweichungen präpariert werden, wie im folgenden Abschnitt 4.4.2 dargestellt wird.

4.4.2 Variation der Komposition

Um die Schichtzusammensetzung zu variieren, wurden MOVPE-Experimente bei verschiedenen $p_{\text{I}}/p_{\text{III}}$ -Eingangspartialdruckverhältnissen durchgeführt. Der Se-Überschuß wurde konstant gehalten. Abb. 4.4 zeigt den Zusammenhang zwischen dem eingestellten $p_{\text{I}}/p_{\text{III}}$ -Verhältnis des MOVPE-Prozesses und dem Cu/Ga-Verhältnis der Schichtzusammensetzung. Hierbei ist zu beachten, daß das aus EDX-Messungen bestimmte Cu/Ga-Verhältnis bei größeren Stöchiometrieabweichungen neben der Chalkopyritphase auch Beiträge etwaiger Sekundärphasen enthält.

Es wird eine näherungsweise lineare Abhängigkeit beobachtet, die eine gute Kontrolle der Zusammensetzung im Bereich von $< \text{at. } \%$ ermöglicht. So gibt es z. B. keinen Bereich von Partialdruckverhältnissen, bei dem bereits durch eine geringe Änderung von $p_{\text{I}}/p_{\text{III}}$ überproportional hohe Änderungen der Schichtzusammensetzung verursacht werden.

Wegen des Verlusts an Reaktanden der Cu-Ausgangsverbindung durch Vorausfälle wird

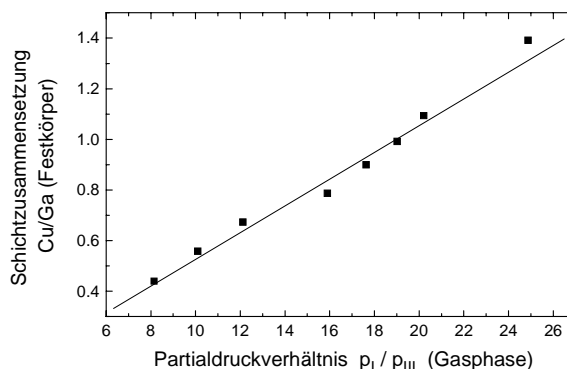


Abb. 4.4: Verhältnis von Cu/Ga in der Schichtzusammensetzung aus integralen EDX-Messungen als Funktion des MOVPE-Eingangspartialdruckverhältnisses $p_{\text{I}}/p_{\text{III}}$ in der Gasphase.

ein hoher Cu-Überschuß benötigt, der sich in der geringen Steigung

$$\frac{\text{Cu} / \text{Ga}}{p_{\text{I}} / p_{\text{III}}} = 0.05 \ll 1$$

widerspiegelt.

Die Wachstumsbedingungen für die MOVPE von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Schichten waren somit stets Cu-reich im Sinne eines Überschusses des Cu-Precursors gegenüber TEGa ($p_{\text{I}}/p_{\text{III}} > 1$). Die unter diesen Bedingungen jeweils erreichte Zusammensetzung wird im folgenden für den Fall einer über die gesamte Schicht einschließlich Sekundärphasen mitelnden EDX-Messung als integrale Komposition bezeichnet. Die Zusammensetzung der Chalkopyritphase selbst wird im Unterschied dazu ternäre Komposition genannt. Dieser Vereinbarung nach stammen die in Abb. 4.4 aufgetragenen Cu/Ga-Verhältnisse somit aus Messungen der integralen Komposition.

Zusammenfassung von Kapitel 4

- Zu Beginn der Arbeit wurde eine MOVPE-Anlage in Betrieb genommen und für das heteroepitaktische Wachstum von CuGaSe_2 auf $\text{GaAs}(001)$ eingefahren.
- Als metallorganische Ausgangsverbindungen kamen CpCuTEP bzw. CpCuCNtB , TEGa und DTBSe zum Einsatz. Die Cu-Quellmaterialien erforderten aufgrund ihrer niedrigen Dampfdrücke eine Betriebstemperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ und wurden daher über eine separate beheizbare Zuleitung, getrennt von den anderen Metallorganika, zum Reaktor geführt.
- Typische Wachstumsbedingungen für die MOVPE von CuGaSe_2 waren eine Temperatur von $570\text{ }^\circ\text{C}$, ein erniedrigter Reaktordruck von 50 mbar und ein Gesamtfluß von 5 l/min . Quasi-stöchiometrische $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten konnten bei Partialdruckverhältnissen von $p_{\text{I}}/p_{\text{III}} = 20$ und $p_{\text{VI}}/(p_{\text{I}} + p_{\text{III}}) = 10$ hergestellt werden (die zugrundeliegenden Dampfdruckdaten der Metallorganika sind in Tab. 4.3 enthalten).
- Die Wachstumseffizienz lag mit $2 \times 10^2\text{ }\mu\text{m/mol}$ etwa 1 - 2 Größenordnungen unter den üblicherweise für die MOVPE von III-V-Halbleitern erreichten Werten. Die Ursache hierfür waren Vorfälle der thermisch nicht ausreichend stabilen Cu-Verbindungen, die bei Temperaturen zwischen $120\text{ }^\circ\text{C}$ und $140\text{ }^\circ\text{C}$ bereits vollständig zerlegt sind.
- Bei den MOVPE-Experimenten zur Variation der Schichtzusammensetzung ergab sich eine näherungsweise lineare Abhängigkeit der integralen Komposition (Cu/Ga) der Schichten vom eingestellten Partialdruckverhältnis $p_{\text{I}}/p_{\text{III}}$ in der Gasphase, wodurch sich eine gute Kontrolle der Zusammensetzung im Bereich $< \text{at. \%}$ ergibt.