

5 Kompositionsabhängige strukturelle und elektrische Eigenschaften von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$

Ziel dieses Kapitels ist die Beschreibung der erreichten Qualität der Epitaxieschichten bezüglich ihrer strukturellen und elektrischen Eigenschaften.

Schwerpunkt in Kapitel 5.1 bilden Untersuchungen an quasi-stöchiometrischen Schichten. Es wird zunächst aus der kristallographischen Charakterisierung mittels Röntgenbeugung (XRD) und elektronenmikroskopischer Methoden (Rasterelektronenmikroskopie und Electron-Channeling SEM/ECP, energiedispersive Röntgenspektroskopie EDX, Transmissionselektronenmikroskopie und -beugung TEM/TED) gezeigt, daß epitaktisches Wachstum des ternären Chalkopyrits CuGaSe_2 auf $\text{GaAs}(001)$ -Substraten erreicht wurde. Die genannten begleitenden Charakterisierungsmethoden gehören zu den Standardmethoden bei der Untersuchung von Festkörpern. Ihre experimentellen Grundlagen werden hier nicht weiter ausgeführt.

In Kapitel 5.2 werden Ergebnisse aus den MOVPE-Experimenten mit verschiedenen p_I/p_{III} -Partialdruckverhältnissen diskutiert. Das gezielte und reproduzierbare Einstellen der chemischen Zusammensetzung der Schichten war der Schlüssel für systematische Untersuchungen kompositionsabhängiger Merkmale.

5.1 Quasi-stöchiometrische Schichten

5.1.1 Orientierung und Nachweis der Epitaxie

Ein typisches Kennzeichen von Pulverdiffraktogrammen von CuGaSe_2 -Einkristallen ist – neben dem intensivsten Reflex der (112)-Netzebenen – das paarweise Auftreten von Reflexen (220)/(204), (312)/(116), (400)/(008) etc. (Abb. 5.1, unten). Diese Aufspaltung ist eine Folge der tetragonalen Verzerrung $\eta \neq 1$ (vergleiche Abschnitt 2.1.1.1). Das in Abb. 5.1 gezeigte Spektrum wurde an der Pulverprobe eines schmelzgezogenen Einkristalls aufgenommen. Das

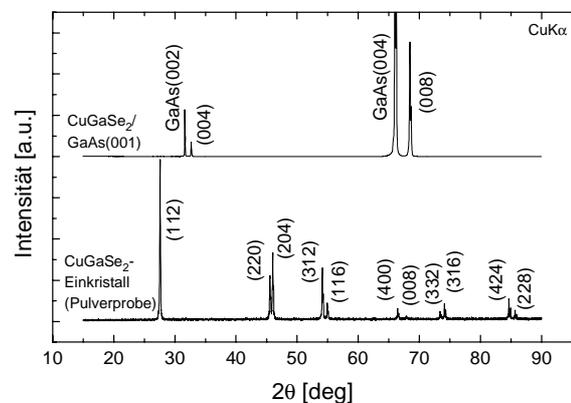


Abb. 5.1: θ - 2θ -Röntgenbeugungsspektren einer quasi-stöchiometrischen $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschicht und einer CuGaSe_2 -Pulverprobe.

Tab. 5.1: Aus XRD-Daten (Abb. 5.1) berechnete Gitterparameter eines pulverisierten CuGaSe_2 -Einkristalls.

Herstellung	a[nm]	c [nm]	η
Schmelzzucht	0.5617	1.1025	0.9814

Spektrum enthält außer den für die Chalkopyritphase typischen Reflexen keine zusätzlichen Signale von etwaigen Fremdphasen. Aus der Nachweisempfindlichkeit der XRD-Messung ergibt sich als Maß für die Phasenreinheit dieses CuGaSe_2 -Kristalls ein Wert von etwa ± 0.2 at. %.

Die aus den 5 Reflexpaaren im Beugungswinkelbereich $40^\circ < 2\theta < 90^\circ$ bestimmten Gitterparameter in Tab. 5.1 stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Daten überein (vgl. Tabelle 2.1, Abschnitt 2.1.1.1). Der hier untersuchte CuGaSe_2 -Einkristall diente im Rahmen der PL-Untersuchungen (Kapitel 6) als unverspanntes Referenzsystem.

Dem Pulverdiffraktogramm ist in Abb. 5.1 (oben) das θ - 2θ -XRD-Spektrum einer $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Schicht mit quasi-stöchiometrischer Zusammensetzung gegenübergestellt. Neben den Substratreflexen $\text{GaAs}(002)$ und $-(004)$ sind nur zwei weitere Reflexe zu erkennen, die beide von Netzebenenscharen der CuGaSe_2 -Schicht herühren, deren Normale die c-Achse ist: $\text{CuGaSe}_2(004)$ und $-(008)$. Die Wahl des Substrats $\text{GaAs}(001)$ führt somit zu einem hochorientierten Schichtwachstum, wobei die c-Achse der tetragonalen Chalkopyritstruktur senkrecht zur Substratebene ausgerichtet ist (Fall I, Abb. 5.2).

Der zweite Orientierungstyp bei der Heteroepitaxie von I-III-VI₂-Chalkopyriten auf (100)-Substraten – Fall II, c-Achse liegt in der Substratebene – wurde im Heterosystem $\text{CuGaSe}_2/\text{GaP}(001)$ beobachtet [59]. Hierbei können (aufgrund der Symmetrie entlang [100] und [010]) in der aufwachsenden Schicht Orientierungsdomänen (Ref. [136])

sowie vermehrt Kristallbaufehler wie Zwillingsbildung und Stapelfehler (Ref. [137]) auftreten. Im hier vorliegenden Fall des c[001]-orientierten Wachstums ist daher durch die Vermeidung von Orientierungsdomänen und den damit verbundenen Kristallbaufehlern eine höhere strukturelle Perfektion zu erwarten.

Electron-Channeling-Aufnahmen (ECP, für engl.: electron channeling pattern, Abb. 5.3) bestätigen die Orientierung in c[001]-Richtung der $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Heterostruktur. Es ist deutlich der zentrale Pol der [001]-Richtung und die 4-zählige Symmetrie zu erkennen (Ref. [138]).

Folgende Informationen werden zur qualitativen Beurteilung der Schichtqualität aus der EC-Aufnahme A (Epitaxieschicht mit geringem Ga-Überschuß der ternären Zusammensetzung $\text{Cu}/\text{Ga} < 1$) gewonnen:

- gute Oberflächentopographie: Gegenüber Aufnahme B bleiben typische Ringmuster aus, die im Falle einer hohen Rauigkeit durch fehlorientierte Ausscheidungen an

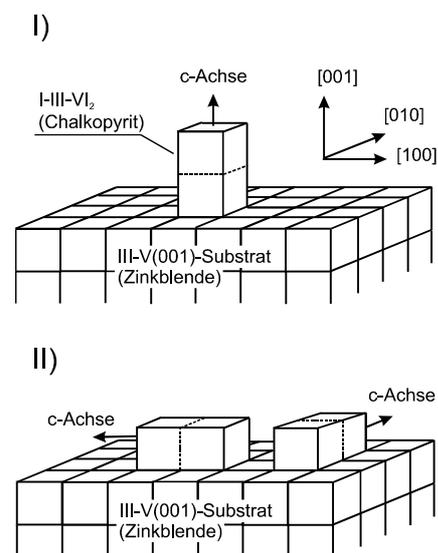


Abb. 5.2: Kristallorientierung bei der Heteroepitaxie von I-III-VI₂-Halbleitern (tetragonale Chalkopyritstruktur) auf (001)-Substraten vom Zinkblende-Typ: c-Achse senkrecht I) oder parallel II) zur Substratebene.

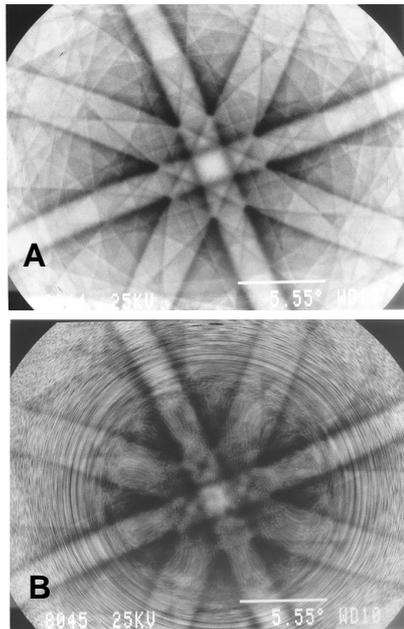


Abb. 5.3: Electron-Channeling-Aufnahmen von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung: (A): $\text{Cu}:\text{Ga}:\text{Se} = 25.3:25.9:48.8$ [at.%] und (B): $\text{Cu}:\text{Ga}:\text{Se} = 26.9:22.0:51.1$ [at.%] gemäß EDX; geringe (A) und hohe (B) Rauigkeit der Oberfläche. Beide Proben zeigen die für $c[001]$ -orientierte Schichten typische 4-zählige Symmetrie.

der Oberfläche beobachtet werden. Im Falle der Aufnahme B ($\text{Cu}/\text{Ga} > 1$) stammen diese von Wachstumsinseln, die bei Präparation in hohem Cu-Überschuß auftreten (Abschnitt 5.2.1, Abb. 5.8).

- epitaktische Qualität der Schicht: Aufnahmen mit hohem Kontrast und Schärfe entstehen nur an einkristallinen Proben mit hoher struktureller Perfektion [139]. Während die θ - 2θ -XRD-Spektren (symmetrischer Reflex) nur auf eine hohe Ordnung der Netzebenen in Wachstumsrichtung schließen lassen, kann die EC-Aufnahme A als Nachweis für die Epitaxie von CuGaSe_2 auf $\text{GaAs}(001)$ angesehen werden. Die zur Aufnahme beitragenden Flächen messen typisch $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

Für Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurden Querschnittspräparate der $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -

Spaltflächen von Probe A aus Abb. 5.3 angefertigt. Die Schichtdicke des CuGaSe_2 betrug 400 nm und lag daher oberhalb der kritischen Schichtdicke von etwa $d_c = 120$ nm; die Schicht kann deshalb bezüglich der Gitterfehlpassung als relaxiert betrachtet werden (vgl. Abschnitt 2.1.1.2). Abb. 5.4 zeigt die TEM-Aufnahme einer hochauflösenden Messung an der Grenzfläche. Deutlich ist die Fortsetzung der Netzebenenscharen des GaAs -Substrates in der CuGaSe_2 -Schicht zu erkennen. Im Abstand von etwa 30 Netzebenen werden an der Grenzfläche Fehlanpassungsversetzungen beobachtet. Wegen des gegenüber dem Substrat etwas kleineren Gitterparameters ($a_{\text{Schicht}} < a_{\text{Substrat}}$) ist dieser Versetzungstyp

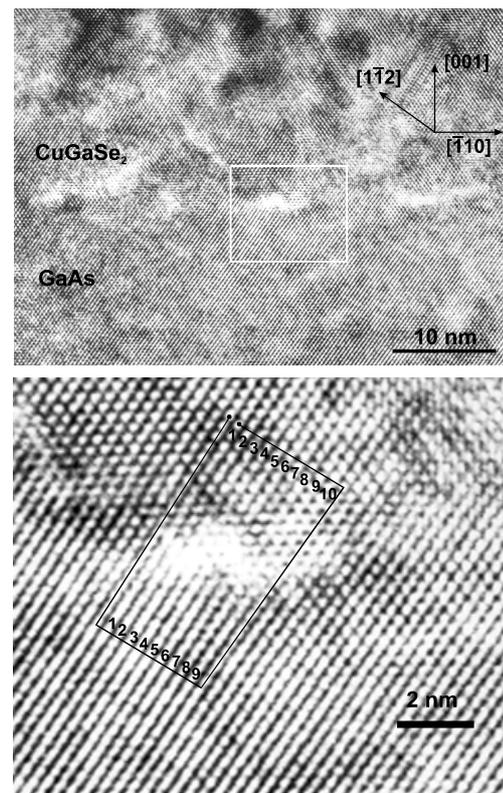


Abb. 5.4: TEM-Querschnittsaufnahmen der $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Grenzfläche. Oben: Übersicht; unten: Ausschnitt eines Bereichs (oben weiß umrahmt) mit Gitterfehlpassungsversetzung: Innerhalb des eingezeichneten Rechtecks werden im Bereich des GaAs 9, im CuGaSe_2 dagegen 10 Netzebenen beobachtet.

durch eine zusätzlich eingeschobene Netzebene in der Schicht charakterisiert (vergrößerter Ausschnitt Abb. 5.4, unten).

Abb. 5.5 zeigt ein Transmissionselektronen-Beugungsbild (TED) der CuGaSe_2 -Epitaxieschicht, wobei der einfallende Elektronenstrahl entlang der $[111]$ -Zonenachse ausgerichtet ist. Der zur Beugung beitragende Bereich hat eine Fläche von etwa $0.25 \mu\text{m}^2$. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Reihen von Beugungsmaxima sind auch im Fall der Zinkblendestruktur erlaubte Reflexe (die Indizierung (hkl) in der Abbildung entspricht der im tetragonalen System). Dazwischen werden die für die Chalkopyritstruktur mit ihrer charakteristischen Ordnung des Kationenuntergitters erwarteten Reflexe (*kursiv* indiziert) beobachtet. Dazu gehören alle Reflexe mit ungeradem Index l und gemischten, d. h. gerade/ungerade, (h,k) (Ref. [140,141]). Nur die Kationen tragen zu diesen Reflexintensitäten bei. Im Fall des Zinkblendegitters sind diese Reflexe ausgelöscht - sie eignen sich daher zur Unterscheidung zwischen Zinkblende- und Chalkopyritstruktur.

Neben der Chalkopyritordnung des Kat-

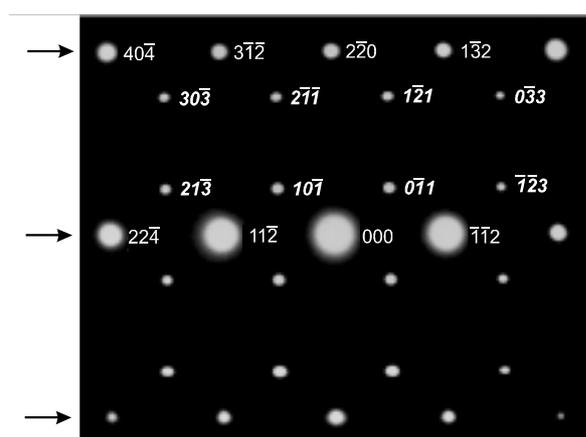


Abb. 5.5: Transmissionselektronenbeugung (TED) an der epitaktischen CuGaSe_2 -Schicht entlang der $[111]$ -Zonenachse. Die Pfeile markieren Beugungsmaxima, die sowohl für die Chalkopyrit-, als auch für die Zinkblendestruktur erlaubt sind.

ionenuntergitters sind noch andere Strukturphasen möglich, die ebenfalls durch eine regelmäßige Kationenordnung gekennzeichnet sind: Im Fall der CuPt -Ordnung sind die (111) -Ebenen des pseudokubischen fcc-Kationenuntergitters abwechselnd ausschließlich mit Cu - oder Ga -Atomen besetzt. Bei der CuAu -Ordnung gilt entsprechendes für die (001) -Ebenen des Kationenuntergitters (siehe z. B. hierzu Untersuchungen an CuInS_2 [142]). Das Auftreten zusätzlicher Beugungsmaxima aus CuPt - oder CuAu -Ordnungsdomänen wird bei der hier untersuchten CuGaSe_2 -Epitaxieschicht nicht beobachtet.

TED-Beugungsbilder können außerdem Informationen bezüglich der Defektstruktur des Kristalls enthalten. Die Defektdichten sind jedoch so gering, daß weder zusätzliche Reflexe aus Schichtbereichen mit Verzwilligungen, noch linienförmige Ausläufer zwischen den Hauptreflexen als Folge von Stapelfehlern zu erkennen sind. Letztere sind nur vereinzelt in HRTEM-Aufnahmen zu beobachten, nicht jedoch in der Beugung.

5.1.2 Verspannung

Das Pulverdiffraktogramm des CuGaSe_2 -Einkristalls in Abb. 5.1 kann als unverspannte Referenz zur Beurteilung des Verspannungszustandes in den Epitaxieschichten benutzt werden. Abb. 5.6 zeigt den Ausschnitt des $\text{CuGaSe}_2(008)$ -Reflexes. Im Falle des Einkristalls beträgt dessen Intensität laut JCPDS-Daten (engl.: Joint Committee on Powder Diffraction Standards) nur noch etwa 1 % des (112) -Reflexes und hebt sich daher bei dieser Messung nur schwach aus dem Untergrund ab. Als zusätzlicher Anhaltspunkt ist daher der Beugungswinkel aus der JCPDS-Datenbank $2\theta = 67.915^\circ$ eingezeichnet. Ein Vergleich mit der Winkellage des $\text{CuGaSe}_2(008)$ -Reflexes der $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Probe zeigt eine deutliche Verschiebung zu größeren Winkeln um $\Delta 2\theta =$

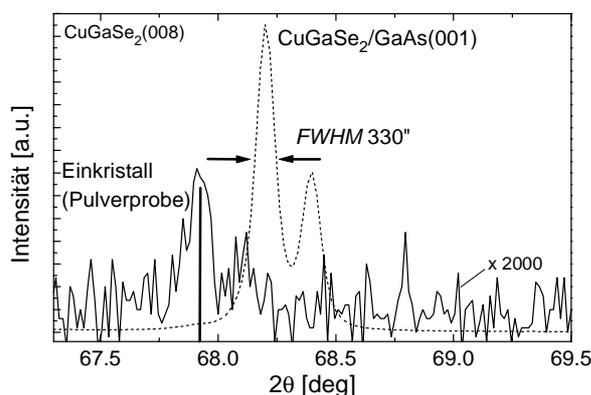


Abb. 5.6: $\text{CuGaSe}_2(008)$ -Reflex: Vergleich zwischen den Beugungswinkeln einer Pulverprobe und einer 900 nm dicken epitaktischen Schicht. Die Markierung bei $2\theta = 67.915^\circ$ zeigt die Winkellage laut JCPDS-Daten. Die Aufspaltung des Signals der epitaktischen Schicht stammt von den $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ -Beiträgen der $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenlinie.

0.287° im Falle einer 900 nm dicken Epitaxieschicht. Dies entspricht einer Verringerung der Netzebenenabstände in $c[001]$ -Richtung, also einer Kompression des Kristalls in Richtung der c -Achse, wie in Abb. 5.7 gezeigt wird. Neben dem Gitterparameter c des unverspannten Einkristalls sind hier die aus den Beugungswinkeln berechneten Werte für c_\perp von $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Proben mit verschiedenen Schichtdicken aufgetragen. Der angegebene Fehlerbalken wurde aus der Genauigkeit bei der Bestimmung der Beugungswinkel 2θ abgeschätzt. Mit zunehmender Dicke der Epitaxieschicht nähert sich der Gitterparameter c immer mehr dem Wert für den unverspannten Fall an. Daß dieser auch für $d \gg d_c$ nicht erreicht wird, weist auf den Verspannungsbeitrag hin, der von der thermischen Fehlanpassung herrührt.

Neben der experimentell bestimmten Größe c_\perp sind außerdem die aus den Modellen zur Verspannung im pseudomorphen bzw. thermisch verspannten Fall berechneten Werte aufgetragen (vgl. Abschnitt 2.1.1.2):

Als untere Grenze für c_\perp ergibt sich im pseudomorphen Grenzfall mit

$$a_{\parallel} = a_{\text{GaAs}}$$

und Gl. (2.6) und (2.7):

$$c_\perp = 1.090 \text{ nm.}$$

Da die Elastizitätskonstanten von CuGaSe_2 nicht bekannt sind, wurden Werte von AgGaS_2 verwendet [143]; dies ist die einzige Verbindung aus der I-III-VI₂-Materialklasse, bei der Meßdaten vorhanden sind:

$$C_{13} = 5.92 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

$$C_{33} = 7.58 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$$

Unter der Annahme, daß auch für CuGaSe_2 die Beziehung [144]

$$C_{11} > C_{33} > C_{12} \approx C_{13} > 0$$

gilt, sollte trotz möglicher Abweichungen der Absolutwerte unter Verwendung dieser Daten die Tendenz richtig wiedergegeben werden.

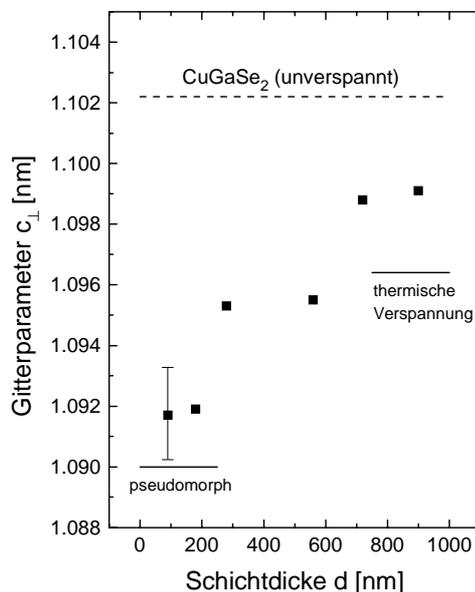


Abb. 5.7: Gitterparameter c_\perp von $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ als Funktion der Schichtdicke. Die Gitterkonstante c einer unverspannten Referenz ist als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die berechneten Gitterkonstanten für den pseudomorph (kleine Schichtdicken $d < d_c$) bzw. thermisch verspannten Fall ($d > d_c$).

Im zweiten Grenzfall für dicke Schichten ergibt sich für a_{\parallel} im Modell der thermischen Verspannung (Gl. (2.9)) bei einem Unterschied zwischen Wachstumstemperatur und Raumtemperatur von etwa 550 K

$$a_{\parallel} = 0.5633 \text{ nm}$$

und damit für die c-Achse:

$$c_{\perp} = 1.0964 \text{ nm.}$$

Da dieser Grenzfall von einer vollständigen Relaxation der Schicht bei Wachstumstemperatur ausgeht, sollte der berechnete Wert für c_{\perp} die obere Grenze angeben. Die im Experiment beobachteten Gitterparameter liegen zum Teil oberhalb dieser Grenze, was auf einen höheren Relaxationsgrad hinweist. Als Ursache kommen verspannungsreduzierende Effekte wie die Bildung von Rissen oder bereits zu Wachstumsbeginn ein unvollständiges Anwachsen der Schicht auf der Substratoberfläche in Betracht.

5.2 Kompositionsabhängige Merkmale

5.2.1 Morphologie

In Abb. 5.8 sind repräsentativ für verschiedene Cu/Ga-Verhältnisse SEM-Aufnahmen der Oberflächen von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Schichten dargestellt. Für quasi-stöchiometrische, etwas Ga-reiche Epitaxieschichten ($\text{Cu}/\text{Ga} = 0.95$) werden Oberflächenmorphologien mit den geringsten Rauigkeiten beobachtet. Solche Oberflächen wurden für die Untersuchung der Bandanpassung an der $\text{ZnSe}/\text{CuGaSe}_2(001)$ -Heterogrenzfläche gewählt (vgl. Kapitel 7).

Typisches Merkmal sind (bei Betrachtung mit bloßem Auge) spiegelnde Oberflächen, die in der Rasterkraftmikroskop-Topographie mittlere Rauigkeiten von etwa 3 nm zeigen. Die SEM-Aufnahmen zeigen scharfe Linien, die auf Ribbildung durch die thermische Fehlanpassung hinweisen, wie sie für

Epitaxieschichten unter Zugverspannung charakteristisch sind [145].

Bei einem geringfügig erhöhten Cu-Gehalt der Schichten wird die Ausbildung von Wachstumsinseln an der Oberfläche beobachtet, deren Dichte und Größe mit steigendem Cu/Ga-Verhältnis zunimmt (vgl. Abb. 5.8, $\text{Cu}/\text{Ga} = 1.05$ bzw. 1.45). Unter Berücksichtigung des Phasendiagramms ist in diesem Kompositionsbereich eine Phasenkoexistenz zwischen CuGaSe_2 und Kupferseleniden (Cu_xSe) zu erwarten. Die naßchemische Nachbehandlung der Cu-reich präparierten Epitaxieschichten mittels wässriger KCN-Lösung weist auf die Entfernung eines Cu_xSe -Oberflächenfilms hin. So wird zum einen ein Rückgang des Cu-Anteils an der integralen Komposition (siehe Abschnitt 6.4.1.1, Abb. 6.15) sowie eine Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet (folgender Abschnitt). Die Inseln selbst lassen sich jedoch nicht durch diese KCN-Behandlung entfernen. Die Ausbildung der Wachstumsinseln scheint daher auf der Seite Cu-reicher Kompositionen ($\text{Cu}/\text{Ga} > 1$) durch die Entstehung von Kupferseleniden zu Wachstumsbeginn verursacht zu werden, die sowohl als Nukleationskeime als auch als Flußmittel [146] dienen. Die Inseln an der Oberfläche der Schichten bestehen jedoch nicht aus binären Cu_xSe -Verbindungen, die mit Hilfe eines KCN-Ätzschritts entfernt werden können.

Auf der Seite Ga-reicher Kompositionen ($\text{Cu}/\text{Ga} < 1$) steigt die Oberflächenrauigkeit allmählich an ($\text{Cu}/\text{Ga} = 0.7$), bis schließlich aufgrund der hohen Stöchiometrieabweichungen kein epitaktisches Schichtwachstum mehr beobachtet wird ($\text{Cu}/\text{Ga} = 0.42$). Die beobachteten scharfkantigen, schmalen Kristallite wurden auch bei polykristallinen Dünnschichten mit Ga-reicher Komposition gefunden [57].

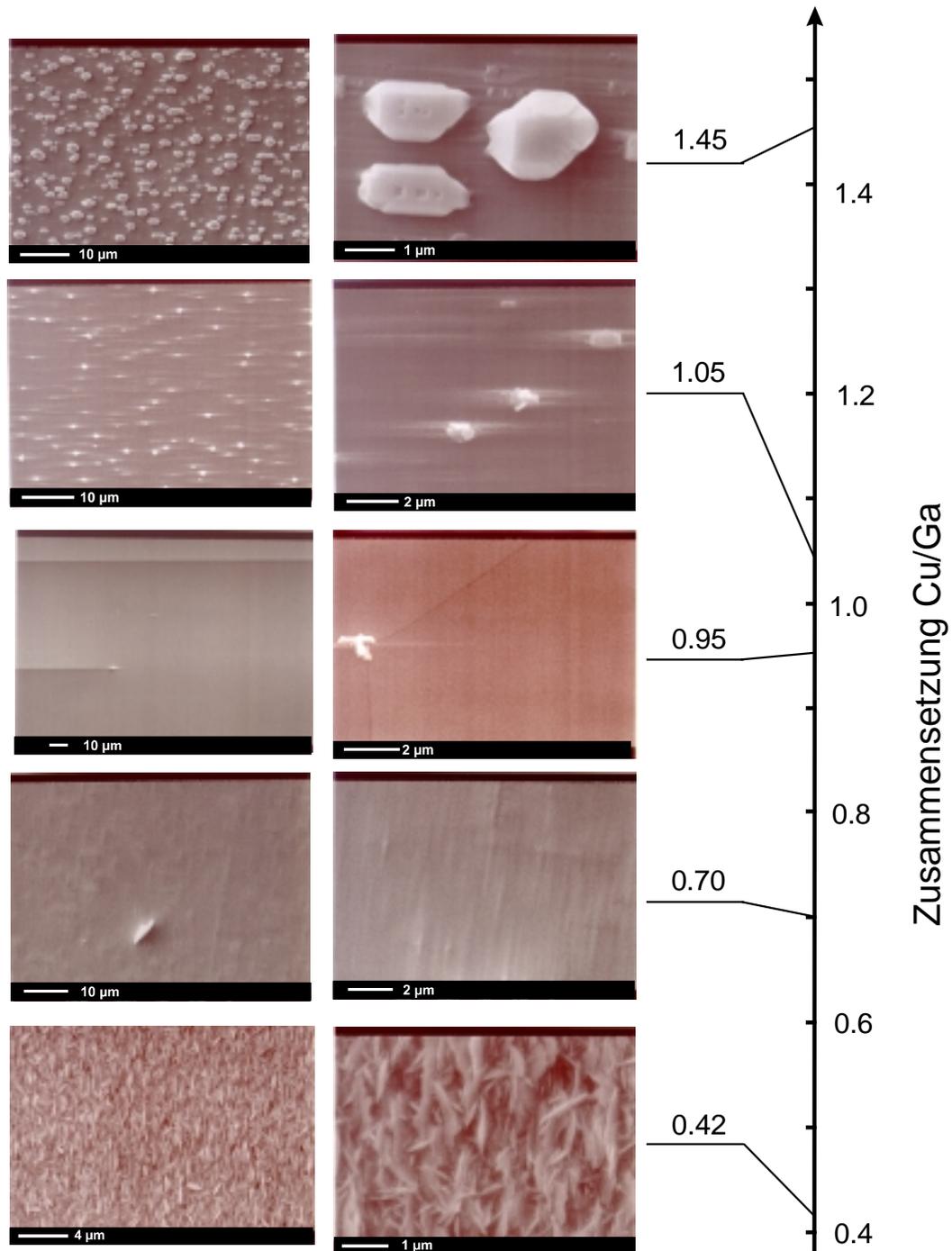


Abb. 5.8: SEM- Bilder der Oberflächenmorphologien von nominell 400 nm dicken $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Schichten unterschiedlicher integraler Komposition (vgl. Abschnitt 4.4.2). Für jedes Cu/Ga-Verhältnis sind je zwei Aufnahmen mit unterschiedlicher Vergrößerung abgebildet; die Maßstäbe sind unter den Aufnahmen angegeben.

5.2.2 Elektrische Transporteigenschaften

Die Charakterisierung elektrischer Transporteigenschaften der Epitaxieschichten erfolgte mit Hilfe der Vierpunktmethode nach van der Pauw [147]. Als Kontaktmaterial wurde Molybdän verwendet, das als Punktkontaktstruktur durch eine Maske aufgesputtert wurde.

Alle in dieser Arbeit untersuchten $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten waren p-leitend. Die bei Raumtemperatur bestimmten Leitfähigkeiten zeigen eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung. In Abb. 5.9 sind die an Epitaxieschichten ermittelten Meßdaten als Funktion der Zusammensetzung dargestellt. Das Cu/Ga-Verhältnis wurde aus integralen EDX-Messungen, d. h. über ternäre Chalkopyritphase und etwaige Sekundärphasen mittelnd (vgl. Abschnitt 4.4.2), bestimmt. Auf der Seite Cu-reicher Kompositionen ist die Leitfähigkeit um etwa drei Größenordnungen höher als für quasi-stöchiometrische Schichten. Es werden Nettoladungsträgerkonzentrationen um $p = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ gemessen, gegenüber $p = 10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ im quasi-stöchiometrischen Fall. Dieses Verhalten wurde für polykristalline Dünnschichten ebenfalls beobachtet [148] und auf die Bildung von Cu_xSe zurückgeführt. Die binäre Verbindung Cu_2Se ist z. B. ein Halbleiter mit einer Bandlücke von etwa 1 eV und hohen Raumtemperatur-Leitfähigkeiten und -Nettolöcherkonzentrationen von typisch $\sigma = 10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ und $p = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [149].

Auch bei den hier untersuchten Epitaxieschichten führt somit die Segregation von Cu_xSe im Fall Cu-reicher Wachstumsbedingungen zur Ausbildung eines hochleitfähigen Films an der Oberfläche. Dieser läßt sich durch Ätzen in Kaliumcyanid-Lösung entfernen. Die zurückbleibende Schicht ist dann im Rahmen der Meßgenauigkeit der

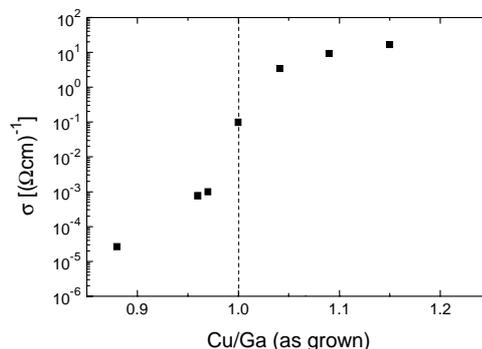


Abb. 5.9: Leitfähigkeiten von $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung (Cu/Ga-Verhältnis der integralen Komposition). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

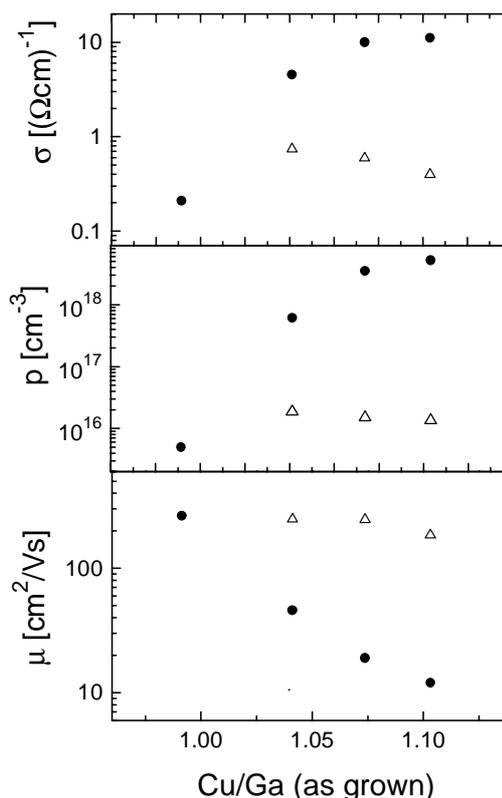


Abb. 5.10: Leitfähigkeiten, Nettoladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten aus Hall-Messungen (300 K) an ungeätzten (geschlossene Symbole) und KCN-geätzten (offene Symbole) Epitaxieschichten. Alle Meßdaten sind über dem Cu/Ga-Verhältnis der ungeätzten Schichten („as grown“) aufgetragen.

EDX-Analyse quasi-stöchiometrisch. Abb. 5.10 zeigt Leitfähigkeiten, Nettoladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten aus Hall-Messungen an Epitaxieschichten vor und nach dem KCN-Ätzschritt. Alle Meßdaten sind über dem Cu/Ga-Verhältnis der ungeätzten Proben („as grown“) aufgetragen, um den Einfluß der naßchemischen Behandlung auf die elektrischen Eigenschaften zu verdeutlichen. Nach Entfernen des Cu_xSe -Films ist ein deutlicher Rückgang der Leitfähigkeit zu beobachten. Die Nettoladungsträgerkonzentration sinkt um 2 bis 3 Größenordnungen auf Werte von etwa 10^{16} cm^{-3} . Die Hallbeweglichkeiten der Löcher in den hier untersuchten quasi-stöchiometrischen Schichten liegen typischerweise bei $250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die in der Literatur erwähnten Beweglichkeiten für CuGaSe_2 -

Einkristalle liegen im Bereich von $40 - 60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [43,44,47]. Auf der Seite Ga-reicher Kompositionen sinkt die Leitfähigkeit gegenüber der quasi-stöchiometrischen Schichten deutlich, so beispielsweise um etwa 2 Größenordnungen bei einem Cu/Ga-Verhältnis von 0.9 (Abb. 5.9). Ebenso sinkt die Beweglichkeit bereits bei geringen Abweichungen der Komposition in Richtung eines Ga-Überschusses; schon bei $\text{Cu/Ga} = 0.95$ geht die Löcherbeweglichkeit um etwa eine Größenordnung zurück. Wie in Kapitel 6.5 anhand der kompositionsabhängigen PL-Merkmale gezeigt wird, ist der Rückgang von Leitfähigkeit und Hall-Beweglichkeit mit einer Zunahme des Kompensationsgrades in Ga-reichen Schichten korreliert.

Zusammenfassung von Kapitel 5

Quasi-stöchiometrische Schichten

- CuGaSe_2 wächst auf $\text{GaAs}(001)$ c[001]-orientiert, d. h. die c-Achse des tetragonalen Chalkopyrit-Kristallgitters steht senkrecht zur Wachstumsoberfläche.
- Mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungsmethoden, wie Electron-Channeling, Transmissionselektronenmikroskopie und -beugung konnte die epitaktische Qualität der $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}$ -Schichten nachgewiesen werden. Hochauflösende TEM-Querschnittsaufnahmen der Schicht-Substrat-Grenzfläche zeigen das epitaktische Anwachsen von CuGaSe_2 auf GaAs unter Ausbildung von Stufenversetzungen. Die Aufnahmen aus Messungen der Transmissionselektronenbeugung (TED) zeigen die für die Chalkopyritordnung des Kationenuntergitters charakteristischen Reflexe und weisen auf eine geringe Dichte an Kristallbaufehlern hin.
- Die Fehlanpassungen der Gitterkonstanten und der thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei der Heteroepitaxie von CuGaSe_2 auf $\text{GaAs}(001)$ -Substraten verursachen eine biaxiale Zugverspannung in der Schichtebene. Infolgedessen kommt es zu einer Kompression des Kristallgitters entlang der c-Achse, welche mit zunehmender Schichtdicke abnimmt.

Kompositionsabhängige Merkmale

- Die Oberflächenmorphologien mit der geringsten mittleren Rauigkeit von 3 nm werden für quasi-stöchiometrische etwas Ga-reiche Kompositionen ($\text{Cu}/\text{Ga} = 0.95$) beobachtet.
- Alle in dieser Arbeit untersuchten $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten waren p-leitend. Auf der Seite Cu-reicher Kompositionen ist die Leitfähigkeit durch die Segregation von Cu_xSe um 2 bis 3 Größenordnungen gegenüber der von quasi-stöchiometrischen Schichten erhöht. Typische Ladungsträgerkonzentrationen und Hall-Beweglichkeiten quasi-stöchiometrischer Epitaxieschichten liegen bei 10^{16} cm^{-3} und $250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Mit zunehmendem Ga-Gehalt geht die Leitfähigkeit zurück.
- Durch die hohe erreichte Kristallqualität der quasi-stöchiometrischen $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Epitaxieschichten und die gezielte Variation der Zusammensetzung wurde die Grundlage für systematische, kompositionsabhängige Photolumineszenz-Untersuchungen geschaffen, die im folgenden Kapitel dargestellt werden.