
Strukturelle Eigenschaften der epitaktischen CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten

In diesem Kapitel werden die strukturellen Eigenschaften der CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten beschrieben. Die Morphologie der Schichten dient als erstes Qualitätsmerkmal für die Güte des epitaktischen Wachstums, wie in Kapitel 3 gezeigt wurde.

In Abschnitt 4.1 werden Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen (REM-Aufnahmen) der Schichten hinsichtlich Ihrer Morphologie untersucht. Um die Beurteilung der Kristallqualität durch die REM-Aufnahmen zu ergänzen, sind Röntgendiffraktogramme (XRD) in Bragg-Brentano-Geometrie (θ - 2θ -Diffraktogramme) aufgenommen worden, die eine Analyse hinsichtlich der vorhandenen Kristallphasen und Orientierungen erlaubt. Am Ende des Abschnitts 4.1 wird der Nachweis des epitaktischen Wachstums der Schichten mittels *Electron Channelling Pattern* (ECP-) und *Electron Diffraction Pattern* (EDP-) Aufnahmen erbracht.

Die vorher genannten Analysen ergeben, dass es bei einer Wachstumstemperatur von $T_G = 570^\circ\text{C}$ zur Bildung einer zusätzlichen CuGaSe_2 -Schicht kommt. Ein Element-Tiefenprofil wird durch Punkt-EDX-Messungen an für Transmission-Elektronen-Mikroskop-Untersuchungen (TEM-Untersuchungen) präparierten Querschnitten aufgenommen. Dadurch kann die Position der CuGaSe_2 -Schicht eindeutig bestimmt werden (Abs. 4.2).

Im Abschnitt 4.3 werden detaillierte hochauf-

lösende (*high resolution*) XRD-Untersuchungen (HR-XRD) an den Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten vorgenommen, um den Einfluss des Ga-Gehalts und der Wachstumstemperatur auf die Schichten zu verstehen. Die aus den (008)- Cu(In,Ga)Se_2 -Reflexen bestimmten c -Gitterkonstanten von Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit variierenden Ga-Gehalt (s. Abs. 4.3.1) zeigen scheinbare Abweichungen von der Vegardschen Regel [Veg21], welche eine lineare Änderung der Gitterkonstanten mit dem GGI erwarten lässt. Weiteres Verständnis des Wachstums wird durch die Aufnahme von *Reciprocal Space Maps* (RSM) gewonnen (s. Abs. 4.3.2). Die RSM erlauben die Bestimmung der Gitterkonstanten a und c , sowie eine genaue Differenzierung zwischen pseudomorphem und relaxiertem epitaktischem Wachstum.

Am Ende des Kapitels in Abschnitt 4.4 wird ein temperaturabhängiges Wachstumsmodell für die CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten vorgeschlagen.

4.1 Morphologie und Wachstum der CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten

In diesem Abschnitt wird die Morphologie der CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten betrachtet. Dazu dienen REM-Aufnahmen vom Querschnitt und von der Oberfläche der Proben. Der Querschnitt

wird dabei als Kriterium für die kristalline Qualität der Schicht genutzt (vgl. Kap.3 (S. 21)). Diese Einschätzung wird durch XRD-Messungen bestätigt, welche die Kristallorientierung, Kristallqualität und Phasenreinheit der Schichten bestimmen. Das epitaktische Wachstum wird mittels *Electron Channelling Pattern* (ECP) und *Electron Diffraction Pattern* (EDP) nachgewiesen. Die Messmethoden werden im Anhang B erläutert.

4.1.1 Morphologie des Schichtquerschnitts

In Abbildung 4.1 sind REM-Querschnittsaufnahmen (links) von drei CuInSe_2 -Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt worden sind, und die dazugehörigen θ - 2θ -Diffraktogramme (rechts) dargestellt. Die Auflösung der XRD-Messung beträgt 0.02° . Wie schon im Kapitel 3 'Präparation' gezeigt, ergeben sich je nach Wachstumstemperatur T_G unterschiedliche Schichtmorphologien. In der $T_G = 450^\circ\text{C}$ -Schicht ist ein polykristalliner Einschluss (s. Abb. 4.1c) zu erkennen. Die polykristallinen Bereiche führen im θ - 2θ -Diffraktogramm zu Reflexen der (112)- und (220)-Gitterebenen. Außerdem kommt es in diesen Schichten zu einer Kupfer-Gold-Ordnung CuAu des Cu-In-Se -Kristallsystems, die durch den für die Chalkopyrite-Phase verbotenen (003)-Reflex zu erkennen ist. Die CuAu -Ordnung wurde auch in Raman-Messung nachgewiesen [AG03]. Stanbery et al. [Sta02] haben CuAu -Ordnung in epitaktischen CuInSe_2 -Schichten gefunden und verweisen auf die theoretischen Berechnungen von Wei et al. [Wei92], welche die gleichen Bildungsenthalpien für die CuAu -Phase und der Chalkopyrite-Phase ergeben.

Die bei $T_G = 500^\circ\text{C}$ gewachsene Schicht (Abb. 4.1b) zeigt neben den Reflexen der GaAs -(002)- und (004)-Gitterebenen bei $2\theta = 31.75^\circ$ bzw. 66.04° nur die Reflexe der CuInSe_2 -(004)- und (008)-Gitterebenen bei $2\theta = 30.87^\circ$ bzw. 64.09° . Die Zuordnung der Reflexe zu den Gitterebenen erfolgt durch Vergleich mit der Datenbank des JCPDS¹. Reflexe anderer Gitterebenen können nicht beobachtet werden, d.h. die Schicht wächst nur in [001]-Orientierung. Dies ist ein erstes Kriterium für epitaktisches Wachstum mit der c -Achse

senkrecht zur Substratoberfläche. Die dazugehörige REM-Aufnahme zeigt eine glatte geschlossene Schicht. Es sind keine Anzeichen, wie z.B. Kontrastunterschiede, sichtbar, die auf Domänen mit [100]- oder [010]-Orientierung schließen lassen.

Bei einer Wachstumstemperatur von $T_G = 570^\circ\text{C}$ bildet sich eine zweite Schicht zwischen Substrat und der dominierenden CuInSe_2 -Schicht (Abb. 4.1a). Zudem sind die Grenzflächen zwischen Substrat und dieser Zwischenschicht, sowie der Zwischenschicht und CuInSe_2 -Schicht von pyramidalen Löchern durchsetzt. Die pyramidalen Löcher können durch das Modell von Kirkendale [RH73] erklärt werden, das die Diffusion von Leerstellen (Vakanzen, z.B. $V_{\text{Ga,In}}$) und Elementen (z.B. Ga oder In) beschreibt (*Kirkendale Vacids*). In Abbildung 4.2 ist dieser Effekt für eine CuInSe_2 -Schicht skizziert. Vakanzen aus den sich bildenden CuGaSe_2 - bzw. CuInSe_2 -Schichten diffundieren an die Grenzfläche. Dort kommt es zum Austausch zwischen Vakanzen und Ga - bzw. In -Atomen. Die Oberflächen, die an der Grenze entstehen, entsprechen den energetisch günstigen $\langle 112 \rangle$ -Oberflächen der Cu -Chalkopyrite [Zha02] (s.u. Abs. Oberflächenmorphologie). Eine ausführliche Darstellung eines temperaturabhängigen Wachstumsmodells der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten, erfolgt am Ende dieses Kapitels in Abschnitt 4.4. Das Diffraktogramm der $T_G = 570^\circ\text{C}$ -Schicht zeigt zusätzlich zu den erwarteten GaAs -(004)- und CuInSe_2 -(008)-Reflexen einen weiteren Reflex bei $2\theta \approx 68.4^\circ$, der durch die (008)-Gitterebenen einer verspannten CuGaSe_2 -Phase hervorgerufen wird. Der kontinuierlich Abfall in der Intensität zwischen dem CuInSe_2 -(008)- und dem CuGaSe_2 -(008)-Reflex lässt auf einen Ga -Gradienten in der Schicht schließen. Der CuInSe_2 -(008)-Reflex liegt bei einer um 0.04° höheren Position, als bei den anderen CuInSe_2 -Schichten. Es ist deshalb nicht auszuschließen, dass es sich schon um $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mit einem geringen Ga -Anteil handelt. Dies wird im Abschnitt 4.3 genauer untersucht. Der Unterschied zwischen dem CuGaSe_2 -(008)-Reflex und dem Wert für CuGaSe_2 -Einkristalle ($2\theta_{008}^{\text{CGS}} = 67.979^\circ$ nach JCPDS) beträgt 0.33° , deshalb ist davon auszugehen, dass die CuGaSe_2 -Phase verspannt ist. Die CuGaSe_2 -Phase wird durch Punkt-EDX-Messungen am Querschnitt bestätigt, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden (s. Abs. 4.2).

¹Joint Committee of Power Diffraction Standards

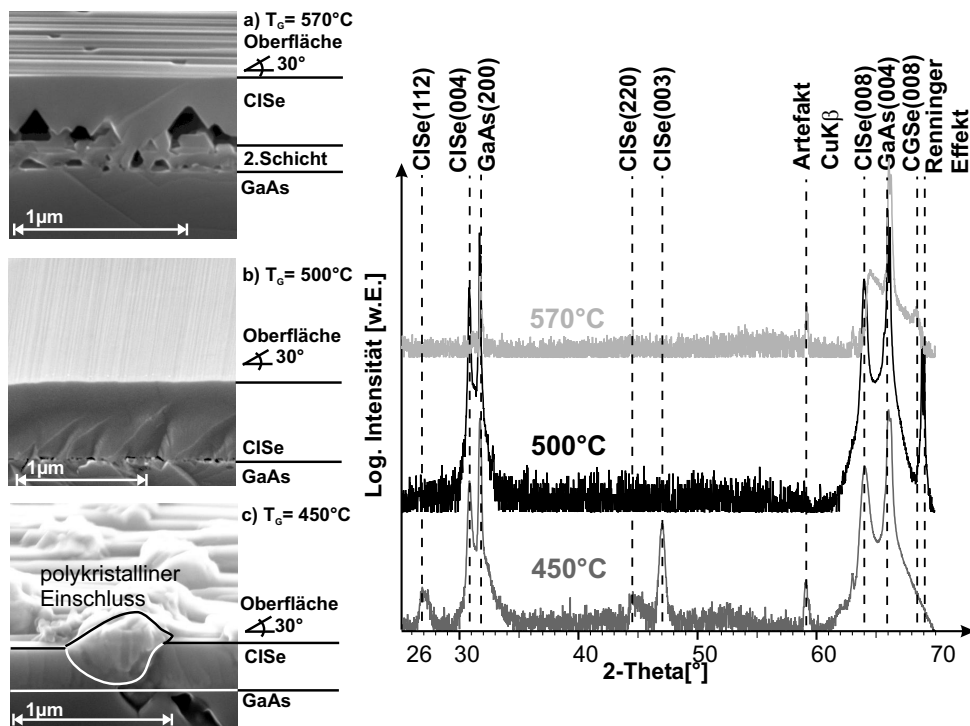


Abbildung 4.1: Links: REM Aufnahmen vom Querschnitt verschiedener CuInSe_2 -Schichten bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen T_G : a) 570°C , b) 500°C , c) 450°C . Rechts: Die entsprechenden θ - 2θ -Diffraktogramme.

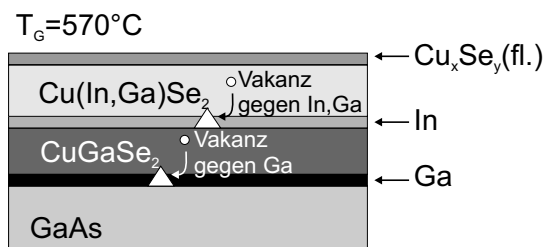


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Entstehung der *Kirkendall Voids* in CuInSe_2 -Schichten bei $T_G = 570^\circ\text{C}$. Vakanzen, die an der Wachstumsfront entstehen diffundieren an die Grenzfläche. Dort kommt es zum Austausch mit *Ga*- bzw. *In*-Atomen. Die verbleibenden Oberflächen an der Grenzschicht sind die $\langle 112 \rangle$ -Flächen. Diese Flächen sind trotz ihrer Polarität, die energetisch günstigen im Chalkopyriten-System [Zha02].

Der Reflex, der mit Renniger Effekt bezeichnet ist (von Renniger 1937 zum erstmal beobachtet), entsteht durch Umweganregungen². Die mit Artefakt

bezeichneten Maxima in den Diffraktogrammen stammen u.a. von der $\text{Cu}(K\beta)$ -Linie, die nicht vollständig gefiltert wird. Die Annahme, dass es sich um Artefakte handelt wird durch Messungen an anderen Diffraktometern bestätigt, die diese Maxima nicht zeigen (vgl. Abs. 4.3.1).

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Übersichtsdiffraktogramme der CuInSe_2 -Schichten zusammengefasst. Neben den Winkellage 2θ sind die dazugehörige Gitterebene (hkl) und der resultierende Gitterebenenabstand d , sowie die Wachstumstemperatur T_G angegeben.

Das Wachstum der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten weist bezüglich der Schichtmorphologie ähnliche Eigenschaften auf, die zudem noch vom *Ga*-Gehalt (GGI) abhängen. In Abbildung 4.3 sind REM-Querschnittsaufnahmen von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit einem $[Ga]/([Ga] + [In]) \approx 0.88$ bei verschiedenen Wachstumstemperaturen ($T_G = 500, 530$ und 570°C) und die dazugehörigen θ - 2θ -Messungen dargestellt. Die Wachstumstemperatur wirkt sich, wie bei den CuInSe_2 -Schichten,

²Umweganregungen führen zu Reflexen in zweiter Ordnung bei hoher kristalliner Qualität, wie sie beim *GaAs*-Wafers vorliegt. Belege dafür sind die geringere Breite (das *GaAs*-Gitter wirkt als Monochromator), das Intensitätsverhältnis

zwischen den Maxima erster und zweiter Ordnung ($I_1/I_2 = 0.5$) und die Winkellage der Reflexe [Ros95, LP79].

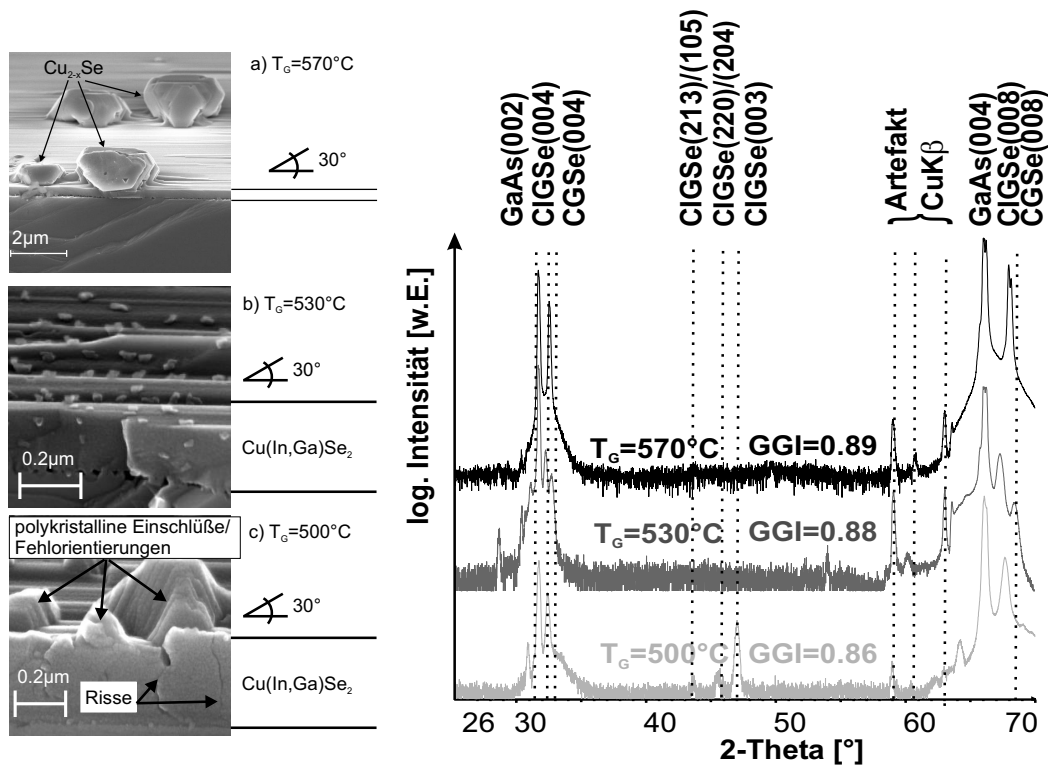


Abbildung 4.3: Links: REM Querschnittsaufnahmen für Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit $[Ga]/([Ga] + [In]) \approx 0.8$ bei verschiedenen Wachstumstemperaturen T_G : a) 570°C , b) 530°C , c) 500°C . Rechts: Die entsprechenden θ - 2θ Diffraktogramme.

auf die Morphologie der Schicht aus. Die bei $T_G = 500^\circ\text{C}$ präparierte Schicht zeigt polykristalline Einschlüsse und Risse in der Schicht. Die polykristallinen Einschlüsse sind durch die (213)/(105)-, (220)/(204)-Reflexe im Diffraktogramm gekennzeichnet. Es tritt auch ein Reflex bei $2\theta \approx 47^\circ$ auf, der dem (003)-Gitterebenen-Reflex der CuAu -Ordnung zugeordnet wird.

Die bei $T_G = 530^\circ\text{C}$ gewachsene Probe weist eine geschlossene Schicht auf, aber es sind viel kleine Kristallite auf der Oberfläche zu sehen (Abb. 4.3b), deren strukturelle Phase unbekannt ist. Es wird zudem ein CuGaSe_2 -(008)-Reflex detektiert, obwohl keine separate zweite Schicht in der REM-Querschnittsaufnahme sichtbar ist.

Bei einer Wachstumstemperatur von $T_G = 570^\circ\text{C}$ (Abb. 4.3a) ist eine glatte Oberfläche und eine geschlossene Grenzfläche zum GaAs-Substrat erkennbar. Bei dieser Probe mit einem Ga-Gehalt von $[Ga]/([Ga] + [In]) = 0.89$ findet ein einphasiges Wachstum der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht statt.

Wie man sieht, kann aus den REM-Querschnittsaufnahmen auf die Kristallqualität geschlossen werden.

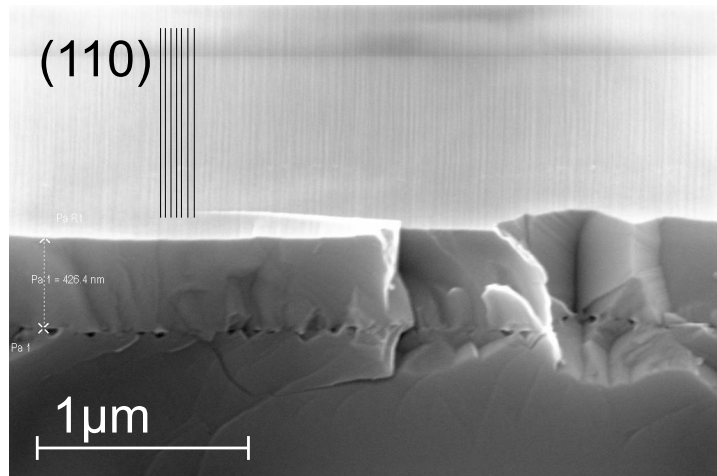
Tabelle 4.1: XRD-Winkellagen 2θ und Gitterebenenabstände d der CuInSe_2 -(hkl)-Reflexe aus θ - 2θ -Messung für verschiedenen Wachstumstemperaturen T_G .

$T_G [^\circ\text{C}]$	$2\theta [^\circ]$	$d [\text{\AA}]$	(hkl)
450	26.81 ± 0.03	3.323 ± 0.004	1 1 2
	30.75 ± 0.02	2.905 ± 0.002	0 0 4
	44.49 ± 0.08	2.035 ± 0.003	2 2 0
	47.02 ± 0.03	1.931 ± 0.002	0 0 3
	64.03 ± 0.03	1.453 ± 0.002	0 0 8
500	30.75 ± 0.02	2.905 ± 0.002	0 0 4
	64.01 ± 0.02	1.453 ± 0.002	0 0 8
570	30.98 ± 0.04	2.884 ± 0.003	0 0 4
	64.55 ± 0.02	1.443 ± 0.003	0 0 8
CGS	68.31 ± 0.02	1.372 ± 0.004	0 0 8

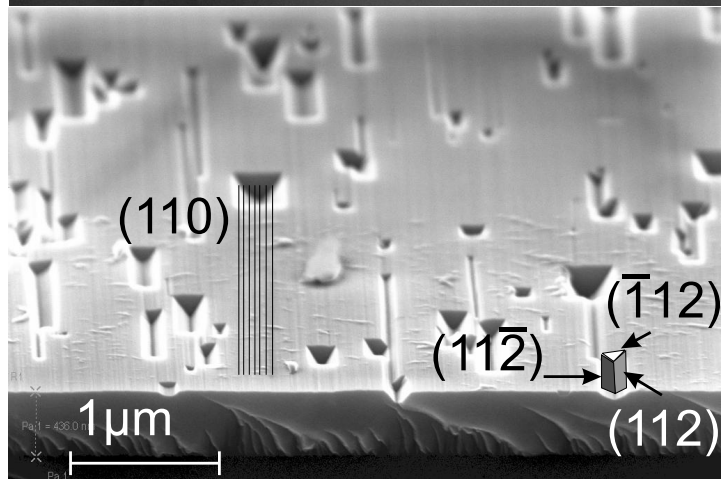
4.1.2 Oberflächenmorphologie

Die Oberflächen der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten hängen in ihrer Morphologie sowohl von der Orientierung des Substrats ab [Tse96, Har01, Lia02a], als auch vom Cu-Angebot während des Prozesses.

a) $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1.03$



b) $[\text{Cu}]/[\text{In}]=0.91$



c) $[\text{Cu}]/[\text{In}]=0.89$

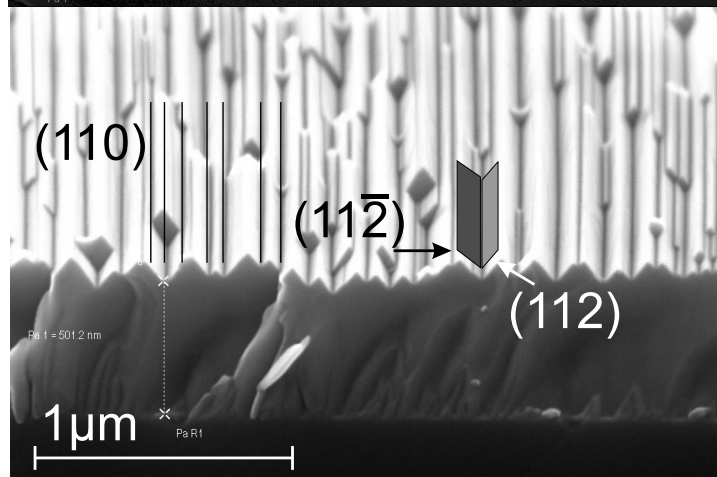


Abbildung 4.4: Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit vom $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis. Die Proben sind um 30° gegenüber der Oberflächennormalen geneigt. Die kleinen schwarzen Linien verdeutlichen die Rillenstruktur der Oberfläche in $[\bar{1}10]$ -Richtung. In b) und c) sind beispielhaft die verschiedenen $\langle 112 \rangle$ -Flächen der Gruben bzw. Gräben entsprechend ihrer Orientierung markiert: $(11\bar{2})$ -dunkelgrau, (112) -hellgrau, $(\bar{1}12)$ -weiß.

In dieser Arbeit sind die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten auf GaAs -(001)-Substraten abgeschieden worden, um einphasiges epitaktisches Wachstum zu erhalten [Har01]. Deshalb wird im weiteren nur der Einfluss des $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ -Verhältnisses untersucht. Im Cu-reichen MOVPE-Prozess mit einem Partialdruckverhältnis $p_{\text{Cu}}/(p_{\text{In}} + p_{\text{Ga}}) > 1$ bildet sich neben $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ eine zweite Phase, das Kupferselenid (Cu_xSe_y). Wie in Abbildung 4.3a zu sehen ist, segregiert das Kupferselenid in einigen μm -großen Kristalliten auf der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Oberfläche. Mittels Mikro-Raman-Messungen wurde eindeutig nachgewiesen, dass es sich bei den Kristalliten um Kupferselenid handelt [Alb90]. Die Cu_xSe_y -Phase wächst abweichend von der [001]-Richtung hochorientiert auf der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht, deshalb können die Kupferselenide nicht in XRD-Messungen beobachtet werden.

In Abbildung 4.4 ist die Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit vom $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis für epitaktische CuInSe_2 -(001)-Schichten gezeigt. Mit abnehmenden Cu-Angebot ($[\text{Cu}]/[\text{In}] = 1.05$, Abb. 4.4a) verringert sich die Dichte der Kupferselenid-Kristallite. Die Oberfläche ist glatt und es können Rillen entlang der [110]-Richtung beobachtet werden (schwarze Linien in Abb. 4.4). Diese Rillen werden von der (001)-Oberfläche des GaAs -Substrat verursacht, die in [110]-Richtung anders beschaffen ist als in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Alle auf (001)- GaAs präparierten $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten weisen diese Struktur in [110]-Richtung auf. Die Ursache können Versetzungen oder andere strukturelle Defekte sein, die sich nur in [110]-Richtung ausbreiten. Bei nah-stöchiometrischen Schichten ($[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.94$, Abb. 4.4b) kommt es zur Bildung von pyramidalen Gruben in der Oberfläche. In Abbildung 4.4b sind die Flächen einer dieser Gruben entsprechend ihrer Orientierung markiert. Es bilden sich die energetisch günstigen (112)-, $(1\bar{1}\bar{2})$ - ($\bar{1}\bar{1}2$)-Oberflächen [Zha02], trotz eines Schichtwachstums in [001]-Richtung. Diese Oberflächen-Modifikation wurde eingehend von Liao et al. untersucht [Lia02a, Lia02b, Lia03]. In Cu-armen CuInSe_2 -Schichten ($[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.89$, Abb. 4.4c) ist eine stark geriffelte Oberfläche zu sehen. Die Oberfläche besteht fast nur noch aus $(\bar{1}12)$ - und $(1\bar{1}\bar{2})$ -Flächen (s. Markierung in Abb. 4.4c). Die Beobachtungen führen zu der Annahme, dass die Cu-Armut die Bildung der $\langle 112 \rangle$ -Flächen zusätzlich fördert. Jaffe, Wei, Zhang und Zunger [Jaf03, Jaf01, Zha02] ha-

ben theoretische Rechnung zur Stabilisierung der $\langle 112 \rangle$ -Oberflächen über Punktdefekte vorgenommen. Insbesondere Kupfer- bzw. Selen-Leerstellen (V_{Cu} bzw. V_{Se}) begünstigen die Bildung der (112)- bzw. $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$ -Oberflächen. Diese Annahmen werden durch diese REM-Aufnahmen bestätigt.

4.1.3 Nachweis der Epitaxie mittels ECP- und EDP-Messungen

Die θ - 2θ -Diffraktogramme und REM-Aufnahmen geben einen ersten Hinweis auf das epitaktische Wachstum der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten in [001]-Richtung. Doch kann es sich auch um viele (001)-Domänen handeln, die gegeneinander um die [001]-Achse verdreht sind (*mosaicing*). Um einen eindeutigen Nachweis des epitaktischen Wachstums zu erhalten, sind *Electron Channeling Pattern* (ECP)- und *Electron Diffraction Pattern* (EDP)-Messungen durchgeführt worden.

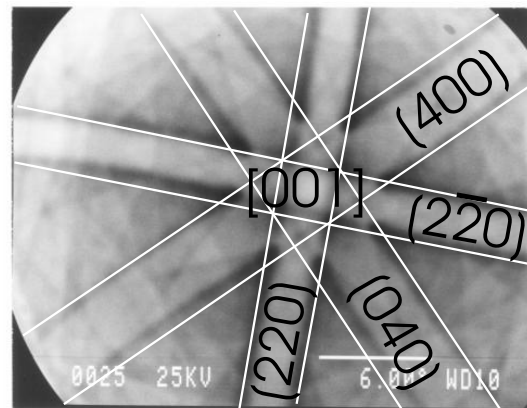


Abbildung 4.5: *Electron Channeling Pattern* Aufnahme einer CuInSe_2 -Schicht. Es ist die für Chalkopyrite typische vierzählige Symmetrie zu erkennen. Es sind die Kikuchi-Linien der (400)-, (040)-, (220)-, $(2\bar{2}0)$ -Gitterebenen markiert, sowie der 4-zählige Pol in [001] Richtung. Mit Dank an Franz Haug, ETHZ Zürich, Schweiz.

In Abbildung 4.5 ist ein ECP für eine CuInSe_2 -Schicht dargestellt. Das ECP entsteht aus der winkelabhängigen Aufnahme der rückgestreuten Elektronen im REM. Es entspricht also einer Darstellung des reziproken Gitters. Das Linienmuster, das in der Abbildung zu erkennen ist, stellt die Kikuchi-Linien dar. Die Breite der Linien ist dabei reziprok mit dem Netzebenenabstand verknüpft.

Das Muster der Kikuchi-Linie ist nach [Joy82] indiziert. Die dominierenden Linien entsprechen den Gitterebenen: (400), (040), (220), ($\bar{2}\bar{2}0$).

Die vielen und klaren Linien sind ein Zeichen für eine hohe Kristallqualität [Rei85]. Würden verschieden orientierte Domänen auftreten, nähme der Kontrast der Aufnahme ab und es wäre keine eindeutige Symmetrie mehr zu beobachten. Die dominierenden Linien treffen in einem Pol 4-zähliger Symmetrie zusammen. Dieser kann dem [001]-Pol des tetragonalen Chalkopyrits zugeordnet werden. Damit ist das epitaktische Wachstum in c -Richtung nachgewiesen. Die ECP Aufnahmen sind oberflächen-sensitiv (Eindringtiefe etwa 10 nm [Rei85]), um Aussagen über tiefer gelegene Bereiche der Schicht zu machen, sind EDP Messungen am Querschnitt der Proben vorgenommen worden. In Abbildung 4.6 ist ein typisches ED Muster dar-

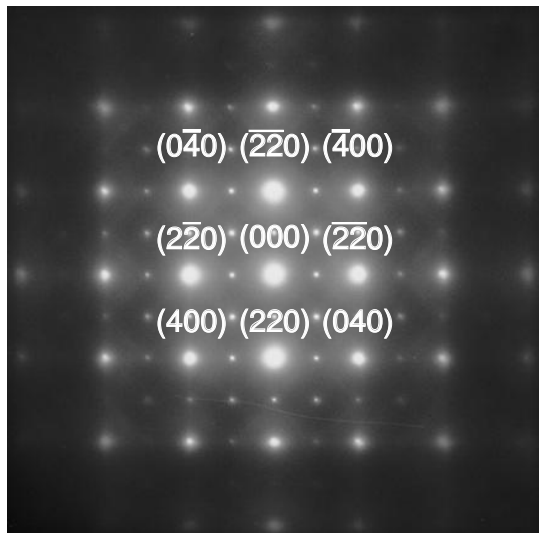


Abbildung 4.6: *Electron Diffraction Pattern* Aufnahme einer Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht mit der Zonenachse in [001]-Richtung. Die Punkte sind entsprechend der Richtung mit ihren Miller Indices bezeichnet. Mit Dank an Changhui Lei, Urbana-Champaign, Illinois, USA.

gestellt. Die Zonenachse der Aufnahme ist [001]. Die im Bild auftretenden Punkte entsprechen dem in [001]-Richtung erwarteten ED Muster [Xia94, Tse96] der Chalkopyrite. Da keine zusätzlichen Punkte oder Linien zu beobachten sind, kann man von einphasigem [001]-Wachstum ausgehen.

4.2 Bestimmung der Ga-Verteilung in Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten

Über die Bestimmung eines Element-Tiefenprofils ist eine Aussage über die Zusammensetzung der Zwischenschicht möglich, die bei den $T_G = 570^\circ\text{C}$ Proben mit niedrigem Ga-Gehalt ($([Ga]/([Ga] + [In]) < 0.3)$ in REM-Aufnahmen beobachtet wird. Aufgrund der XRD-Messung, die einen CuGaSe_2 - (008)-Reflex zeigen, ist anzunehmen, dass es sich um eine CuGaSe_2 -Schicht handelt.

Das Tiefenprofil wird über Punkt-EDX-Messungen am Querschnitt der Schichten bestimmt. Die Messungen sind an der University Urbana-Champaign in Illinois USA von Changhui Lei³ durchgeführt worden. Um eine möglichst hohe Ortsauflösung zu erhalten, sind die Schichten auf wenige nm Dicke gedünnt worden, entsprechend der Präparation von TEM Proben. An diesen Proben konnten EDX Messungen mit einer Auflösung von 1 – 10nm über den gesamten Querschnitt durchgeführt werden (vgl. Kapitel 2.3.1.1 (S. 9)). Die Genauigkeit der EDX-Messung beträgt etwa 1at.%. Die Kalibration für Gallium erfolgte am GaAs-Substrat. Der Punkt, an dem der As-Gehalt auf unter 5% abgefallen ist, wird als Grenzfläche zwischen Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht und GaAs-Substrat definiert. In der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht ist die Elementverteilung so berechnet, dass sich die Elemente auf 100% summieren.

In Abbildung 4.7 sind die EDX-Tiefenprofile für zwei verschiedene Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten gezeigt:

a) $T_G = 570^\circ\text{C}$ und $GGI = 0.33$

b) $T_G = 500^\circ\text{C}$ und $GGI = 0.09$

Es ist der Verlauf der Elemente Cu, In, Ga, Se und As in der Schicht dargestellt. Die einzelnen EDX-Tiefenprofile sind entsprechend der Schichtdicke mit der Grenzfläche zum GaAs als Nullpunkt skaliert. Bei der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht, die bei $T_G = 570^\circ\text{C}$ abgeschieden worden ist (Abb. 4.7a), liegt in den ersten 50nm der Schicht eine Elementverteilung von $Ga \approx 25\%$, $In \approx 25\%$ und $Se \approx 50\%$ vor. Damit ist der Nachweis erbracht, dass es sich bei der Zwischenschicht um die CuGaSe_2 -Schicht

³clei@staff.uiuc.edu, University of Illinois, Urbana-Champaign, Illinois, USA

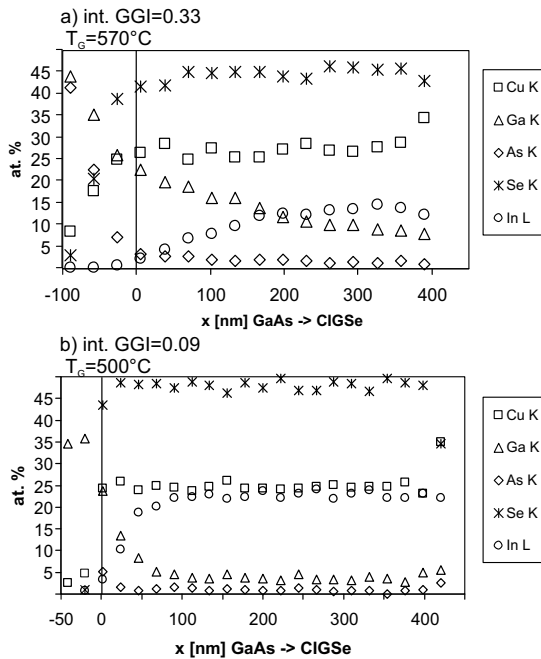


Abbildung 4.7: Element-Tiefenprofil zweier Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit verschiedenen Ga-Gehalten und unterschiedlicher Wachstumstemperatur: a) $T_G = 570^\circ\text{C}$ und $GGI = 0.33$, b) $T_G = 500^\circ\text{C}$ und $GGI = 0.09$. Auf der Abszisse ist die Messposition auf dem Querschnitt relativ zum GaAs-Substrat aufgetragen. Die vertikale Linie stellt die Grenzfläche zwischen GaAs und Cu(In,Ga)Se₂ dar.

aus den XRD-Messungen handelt. Danach nimmt der Ga-Gehalt über etwa 100 nm ab, um bis zur Oberfläche der Schicht konstant zu bleiben. Dieser oberflächennahe Ga-Gehalt wird im weiteren mit GGI_{sur} bezeichnet. Bei einer Wachstumstemperatur von $T_G = 500^\circ\text{C}$ tritt keine CuGaSe₂-Phase auf, aber es gibt in den ersten 100 nm einen abfallenden Ga-Gehalt.

In Abbildung 4.8 ist der Verlauf des $[Ga]/([Ga] + [In])$ -Verhältnisses für verschiedene Cu(In,Ga)Se₂-Schichten abgebildet ($GGI =$ a) 0.08, b) 0.27, c) 0.50, d) 0.82). Bei jeder Schicht wurden Tiefenprofile an verschiedenen Stellen der Probe aufgenommen. Dadurch erhält man einen Eindruck der Homogenität der Probe und Genauigkeit der Messungen. Eine ausführliche Fehlerbetrachtung der Elementanalyse befindet sich im Anhang (s. Anh. B.1.1). Beim $[Ga]/([Ga] + [In])$ -Verhältnis beträgt die Genauigkeit ± 0.02 .

Es ist für alle Cu(In,Ga)Se₂-Schichten ein ähn-

licher Verlauf zu sehen. Die Schichten mit einer Wachstumstemperatur von $T_G = 500^\circ\text{C}$ (s. Abb. 4.8a+b) zeigen in den ersten 100 nm einen steil abfallenden Ga-Gehalt. Die in Abbildung 4.8 angegebenen Gradienten $d[GGI]/dx = \delta_{Ga}$ sind unter Annahme eines exponentiellen Abfalls des Ga-Gehalts bestimmt worden:

$$GGI(x) = GGI(0) \cdot \exp(-\delta_{Ga}x) \quad (4.1)$$

$$\delta_{Ga} = -d[GGI]/dx$$

Daraus ergeben sich für die $T_G = 500^\circ\text{C}$ -Schichten folgende Ga-Gradienten:

a) $\delta_{Ga} = -1.9 \cdot 10^{-2} \text{nm}^{-1}$

b) $\delta_{Ga} = -1.38 \cdot 10^{-2} \text{nm}^{-1}$

Der Großteil der Schicht weist ein konstantes $[Ga]/([Ga] + [In])$ -Verhältnis (GGI_{sur}) auf, das im Rahmen des Fehlers dem integral gemessenen GGI entspricht. Bei einer Wachstumstemperatur von $T_G = 570^\circ\text{C}$ (s. Abb. 4.8c+d) kann man eine CuGaSe₂-Schicht an der Grenzfläche zum Substrat beobachten. Die Dicke beträgt zwischen 25 nm und 50 nm. Danach ist wieder ein 100 nm breiter Bereich mit abnehmendem Ga-Gehalt zu erkennen. Der Gradient ist bei diesen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten flacher:

c) $\delta_{Ga} = -0.77 \cdot 10^{-2} \text{nm}^{-1}$

d) $\delta_{Ga} = -0.43 \cdot 10^{-2} \text{nm}^{-1}$

Zur Oberfläche hin weisen die Cu(In,Ga)Se₂-Schichten einen konstanten Ga-Gehalt (GGI_{sur}) auf. Dieser Ga-Gehalt ist um $\Delta GGI = GGI_{sur} - GGI \approx 0.10 - 0.12$ kleiner als der integral bestimmte Ga-Gehalt (GGI). Der Ga-Gradient δ_{Ga} ist abhängig vom Konzentrationsunterschied im Ga-Gehalt zwischen dem Substrat (GaAs oder CuGaSe₂ mit $GGI = 1$) und der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht nahe der Oberfläche (GGI_{sur}). Je größer der Unterschied desto höher der Gradient. Die Ausdehnung des Ga-Gradienten, ist mit der Prozessdauer korreliert, da die Breite beträgt für alle Schicht etwa 100 nm.

Für die im folgenden Kapitel vorgenommenen PL-Messungen ist das $[Ga]/([Ga] + [In])$ -Verhältnis 100 nm unterhalb der Oberfläche wichtig, da in diesem Bereich 80% des eingestrahlt Lichts absorbiert werden. Das $[Ga]/([Ga] + [In])$ -Verhältnis ist in dem Bereich konstant ($GGI_{sur} = const.$). Allerdings gibt es eine Abweichung von $\Delta GGI \approx 0.10 -$

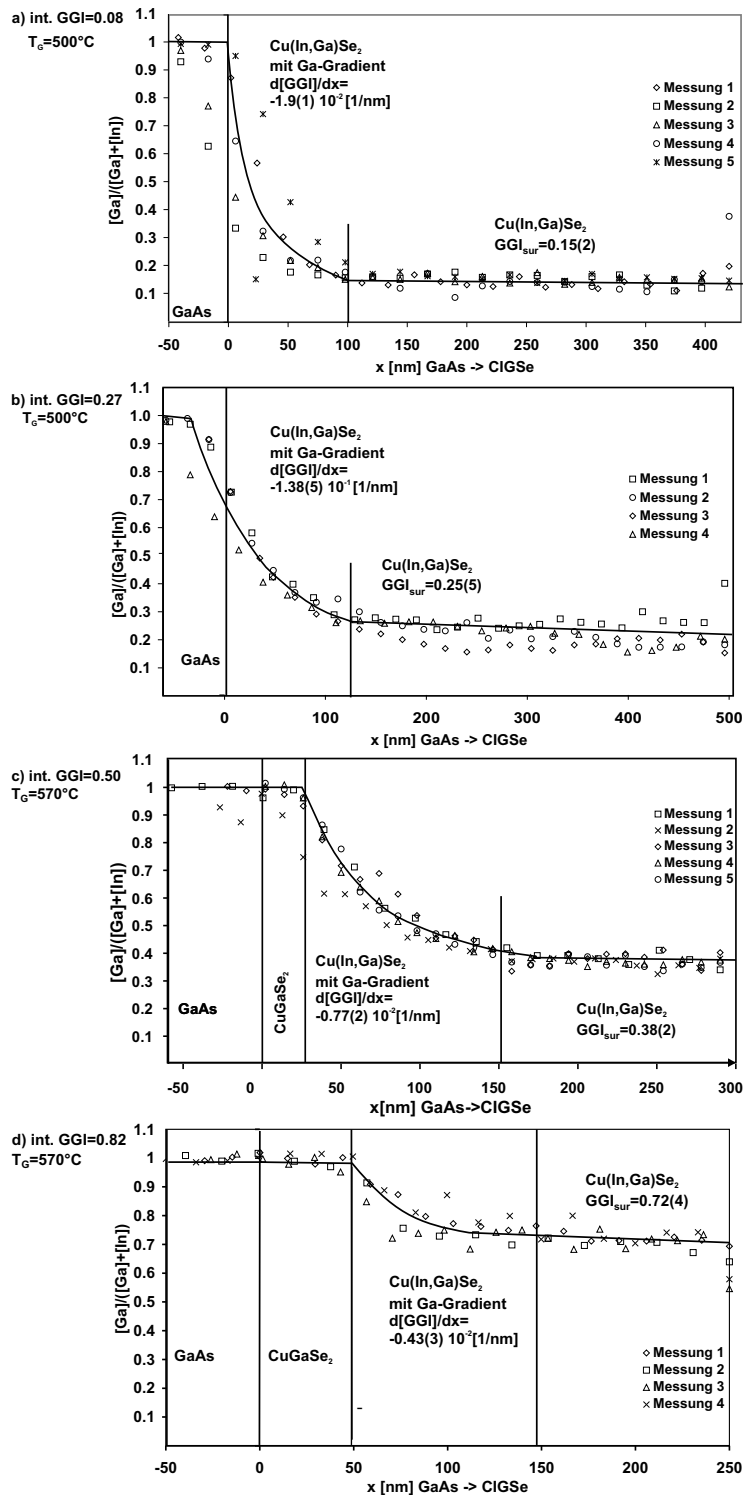


Abbildung 4.8: Tiefenprofil des Ga-Gehalt verschiedener $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten: a) $T_G = 500^\circ\text{C}$, $\text{GGI}=0.08$ b) $T_G = 500^\circ\text{C}$, $\text{GGI}=0.27$ c) $T_G = 570^\circ\text{C}$, $\text{GGI}=0.50$ d) $T_G = 570^\circ\text{C}$, $\text{GGI}=0.82$. Als Nullpunkt wurde die Grenze zwischen dem GaAs-Substrat und der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht gewählt. GGI bezieht sich auf den integralen Ga-Gehalt der Schicht, GGI_{sur} ist der Ga-Gehalt 100nm unterhalb der Oberfläche. $\delta_{\text{Ga}} = d[\text{GGI}]/dx$ ist der nach Gl. 4.1 berechnete Ga-Gradient. Der Wert in Klammern bezeichnet den Fehler der letzten Stelle der angegebenen Werte.

0.12 zwischen dem intragalen und dem oberflächen-nahem Ga-Gehalt bei den $T_G = 570^\circ\text{C}$ -Proben.

4.3 Kristallphasen in CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten

Im Abschnitt 4.1 sind die θ - 2θ -Diffraktogramme der CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten über einen großen Winkelbereich untersucht worden, um eventuelle Fremdphasen zu entdecken. In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Galliums auf die Position der (008)-Gitterreflexe in den Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten näher untersucht, um die c -Gitterkonstante zu bestimmen und Kristallqualität einzuschätzen (Abs. 4.3.1). Dazu werden hochauflösende (ω - 2θ)-XRD-Messungen (HR-XRD) vorgenommen. Die a -Gitterkonstante wird aus *Reciprocal Space Maps* (RSM) bestimmt (Abs. 4.3.1). Die RSM erlauben auch eine genaue Untersuchung des Wachstums der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten.

4.3.1 HR-XRD Untersuchung der (008)-Gitterebenen

Aus der Winkellage des (008)-Reflexes kann über das Bragg'sche Gesetz $n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta)$ (Gl. 2.17) die c -Gitterkonstante der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten bestimmt werden. Dazu sind HR-XRD Messungen in der Umgebung des GaAs-(004)-Reflexes durchgeführt worden, da die (008)-Gitterebenen im Chalkopyritekristall stärkere Reflexe hervorrufen als die (004)-Gitterebenen [Jaf83]. Die experimentellen Details der HR-XRD Messung sind im Anhang B.2 beschrieben. Es zeigt sich, dass der lineare Zusammenhang zwischen dem Ga-Gehalt der Schicht und der Gitterkonstanten c , wie nach der Vegardschen Regel anzunehmen ist, nicht immer erfüllt ist. Die Gründe für die Abweichungen werden im Folgenden erklärt und verifiziert.

In den Abbildungen 4.10a+b sind ω - 2θ -Diffraktogramme von Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit variierendem Ga-Gehalt und den jeweiligen optimalen Wachstumstemperaturen

a) $T_G = 500^\circ\text{C}$

b) $T_G = 570^\circ\text{C}$

dargestellt. Dabei bezeichnet ω den Einfallswinkel und 2θ den Winkel zwischen Einfallswinkel

und Austrittswinkel. Die Auflösung der Messungen beträgt 0.001° . Der (008)-Reflex der

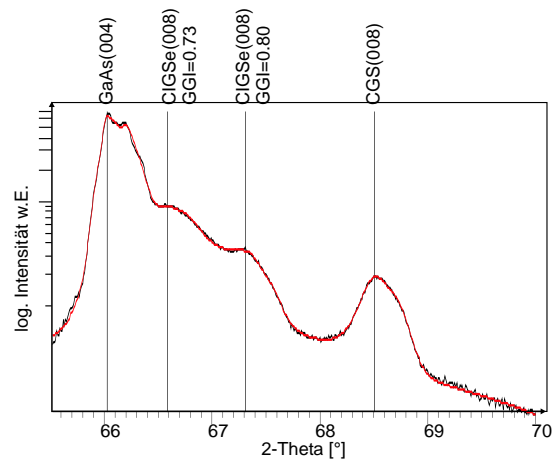


Abbildung 4.9: Anpassung von vier Split-Pseudo-Voigt-Profilen an das ω - 2θ -Diffraktogramm einer Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht mit $GGI = 0.73$. Die Parameter sind in der Tabelle 4.2 gegeben.

Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit $GGI < 0.5$ ist bei Winkeln kleiner als der GaAs-(004)-Reflex zu beobachten ($2\theta_{(008)}^{CIGS} < 2\theta_{(004)}^{GaAs} = 66.04^\circ$), da $c_{CIGS}/2 > a_{GaAs}$. Die Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit $GGI > 0.5$ sind bei größeren Winkeln zu beobachten ($2\theta_{(008)}^{CIGS} > 2\theta_{(004)}^{GaAs} = 66.04^\circ$), da $c_{CIGS}/2 < a_{GaAs}$. Die Diffraktogramme können mit Split-Pseudo-Voigt-Profilen (SPV) angepasst werden. Ein SPV besteht aus einer asymmetrischen Mischung einer Lorentz-Funktion und einer Gauss-Funktion. Eine genaue Beschreibung der SPV findet sich im Kapitel 2.3.2. In Abbildung 4.9 ist die Anpassung von vier SPV an eine Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht mit einem integralen Ga-Gehalt von $GGI = 0.73$ gezeigt. Wie man sieht, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Intensitäten und der SPV. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse aus der Anpassung der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten in Abbildung 4.10 zusammengefasst. Die Ergebnisse aller untersuchten Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten sind in der Tabelle C.2 im Anhang C angegeben.

Bei den $T_G = 570^\circ\text{C}$ -Schichten sind neben dem dominierenden Cu(In,Ga)Se_2 -(008)-Reflex gegebenenfalls noch die Werte weiterer Cu(In,Ga)Se_2 -(008)-Reflexe und des CuGaSe_2 -(008)-Reflexes angegeben. Der Wert in Klammern bezeichnet den Fehler der letzten angegebenen Stellen.

Tabelle 4.2: Parameter der Split-Pseudo-Voigt-Profil Anpassungen an die ω -2 θ Diffraktogramme der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten aus Abbildung 4.10. Γ_L ist die Breite der Lorentz-Funktion und Γ_G die Breite der Gauss-Funktion. η_L und η_R geben die Mischung der Lorentz- und Gauss-Funktion auf der linken und rechten Seite der Maxima an. In der letzten Spalte ist die aus der Winkellage berechnete c -Gitterkonstante angegeben. In Klammern ist der Fehler der letzten Stellen angegeben.

GGI	$2\theta[^\circ]$	$\Gamma_L[^\circ]$	$\Gamma_G[^\circ]$	η_L	η_R	$c [\text{\AA}]$
0	63.9290(67)	0.260(5)	0.315(10)	0.000(22)	0.789(34)	11.6402(11)
0.08	64.3277(69)	0.253(5)	0.363(9)	0.000(21)	0.655(31)	11.5757(6)
0.19	64.7736(68)	0.305(5)	0.327(9)	0.000(41)	0.788(37)	11.5046(11)
0.73	66.4259(148)	0.145(16)	0.454(30)	0.0(5)	0.268(386)	11.2500(22)
	67.3155(293)	0.933(71)	0.215(27)	0.692(75)	0.600(342)	11.1185(42)
CuGaSe ₂	68.4723(80)	0.153(11)	0.144(8)	1.000(95)	0.526(77)	10.9530(11)
0.82	67.3302(46)	0.105(4)	0.093(7)	0.183(28)	1.000(81)	11.1164(7)
CuGaSe ₂	68.4445(62)	0.062(9)	0.087(5)	1.000(155)	0.044(69)	10.9569(9)
0.89	67.9923(12)	0.051(1)	0.043(1)	0.431(21)	0.488(27)	11.0210(2)

Die bei $T_G = 500^\circ\text{C}$ gewachsenen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten (Abb. 4.10a) unterscheiden sich von denen bei $T_G = 570^\circ\text{C}$ gewachsenen (Abb. 4.10b). Bei einer Wachstumstemperatur von $T_G = 500^\circ\text{C}$ ist neben dem GaAs-(004)-Reflex nur ein breiter gaussförmiger Reflex zu erkennen (s. Abb. 4.10a + Tab. 4.2), welcher der Cu(In,Ga)Se₂-(008)-Gitterebene zugeordnet wird. Dieser Reflex verschiebt mit zunehmendem Ga-Gehalt zu höheren Winkel, d.h. kleinerer c -Gitterkonstante. Die gaussförmige Verbreiterung lässt auf strukturelle Defekte, wie z.B. Versetzungen, schließen. Mit zunehmenden Ga-Gehalt wird das Maximum bei höheren Winkeln beobachtet, entsprechend der Vegardschen Regel [Veg21], nach der die Gitterkonstante eines Mischsystem sich durch lineare Interpolation aus den Gitterkonstanten der Ausgangsverbindungen ergibt.

Bei den $T_G = 570^\circ\text{C}$ -Schichten sind mehrere teilweise stark asymmetrische Reflexe zu sehen (s. Abb. 4.10b + Tab. 4.2). Unter der Annahme, dass es sich bei allen um (008)-Reflexe aus dem (CuInSe₂-CuGaSe₂)-Mischsystem handelt, bedeutet dies, dass in der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht viele Kristallphasen mit unterschiedlichen Ga-Gehalt existieren, insbesondere tritt eine verspannte CuGaSe₂-Phase auf ($2\theta_{(008)}^{CGS} \approx 68.4^\circ$). Die asymmetrische Verbreiterung ist durch einen Ga-Gradienten bedingt, der die Gitterkonstante kontinuierlich verändert. Diese Ergebnisse stimmen mit den Tiefenprofilen aus den Punkt-EDX Messung aus Abschnitt 4.2 überein. Die Abbildung 4.11 fasst die aus den

Winkellagen der Cu(In,Ga)Se₂-(008)-Reflexe bestimmten c -Gitterkonstanten aller untersuchten Cu(In,Ga)Se₂-Schichten zusammen. Es ist die c -Gitterkonstante über den mit EDX bestimmten integralen Ga-Gehalt (GGI) aufgetragen. Die schwarzen Quadrate entsprechen den Werten der Messungen von Durante Rincón et al. [DR01] an polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten. Die von ihnen bestimmten Gitterkonstanten liegen auf einer Geraden, entsprechend der Vegardschen Regel [Veg21]. Zum Vergleich ist das Doppelte aus der jeweiligen Messung bestimmten a -Gitterkonstante für GaAs angegeben. Die Werte für GaAs schwanken um weniger als 0.003\AA , was als Maß für den apparativen Messfehler angesehen werden kann.

Man erkennt, dass die $T_G = 500^\circ\text{C}$ -Schichten entsprechen der Vegardschen Regel gut zu den Literaturdaten passen [DR01]. Daraus lässt sich schließen, dass diese Cu(In,Ga)Se₂-Schichten relaxiert sind. Es gibt keine Verspannungen durch die Gitterfehlanpassungen zwischen der Cu(In,Ga)Se₂-Schicht und dem GaAs-Substrat. Dies ist aufgrund der Schichtdicke von $d_l = 300 - 500\text{nm}$ zu erwarten, da die kritische Schichtdicke d_c bei CuInSe₂ nur 50nm beträgt (vgl. Kap. 2.2 (S. 7)) und somit die Verspannung durch Bildung von strukturellen Defekten, wie Versetzungen, aufgehoben wird. Die strukturellen Defekte führen zu einer Verbreiterung der Gitterreflexe, wie sie beobachtet wird.

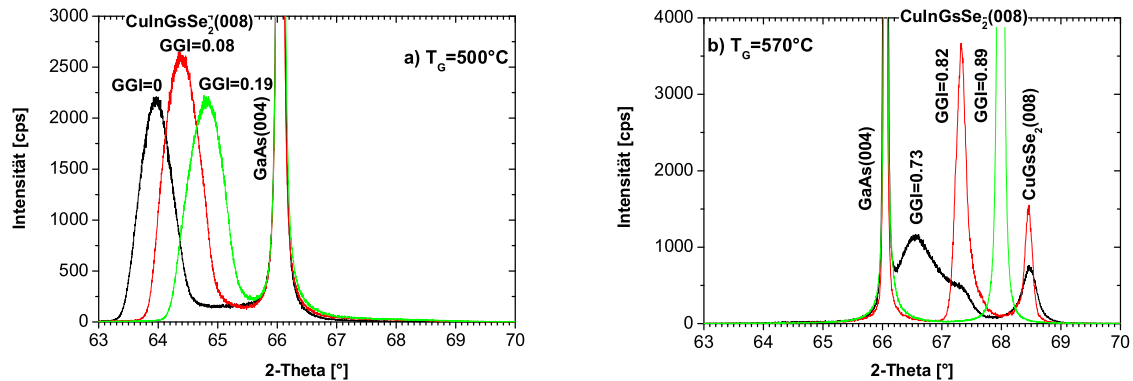


Abbildung 4.10: HR-XRD Messungen an $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten mit variierendem Ga-Gehalt (GGI) bei zwei verschiedenen Wachstumstemperaturen: a) $T_G = 500^\circ\text{C}$, b) $T_G = 570^\circ\text{C}$.

Der intensivste (008)-Reflex der $T_G = 570$ -Proben ist linear zu den Literaturdaten verschoben. Daraus folgt, dass der Winkel, bei dem der (008)-Reflex auftritt, nicht dem für den jeweiligen integralen Ga-Gehalt erwarteten entspricht. Es liegt eine Differenz von $\Delta GGI_{XRD} = GGI - GGI_{XRD} = -0.13$ vor. Dieser Wert stimmt mit ΔGGI_{SUR} aus der Tiefenprofilanalyse überein. Die Differenz kann durch die Kristallphasen mit höherem Ga-Gehalt erklärt werden. Bei diesen Schichten werden weitere asymmetrische Reflexe beobachtet, die zu einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht mit $GGI \approx 0.8$ bzw. einer CuGaSe_2 -Schicht gehören. D.h., dass das integrale $[Ga]/([Ga] + [In])$ -Verhältnis nicht direkt mit den Gitterkonstanten der Schicht und damit mit der Bandlücke korreliert. Die Gitterkonstanten dieser Schichten sind tiefenabhängig entsprechend dem Ga-Gradienten in der Schicht. Der Ga-Gradient bedingt die asymmetrische Verbreiterung zu höheren Winkeln. Daher muss bei weiteren Untersuchungen darauf geachtet werden, an welcher Position Messungen vorgenommen werden und welche Eindringtiefe die Messungen aufweisen.

Der dominierende (008)-Reflex stammt also von einer $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Teilschicht mit einem um 0.13 kleineren $[Ga]/([Ga] + [In])$ -Verhältnis (GGI_{XRD}) als dem integral mit EDX gemessenen $[Ga]/([Ga] + [In])$ -Verhältnis (GGI). Damit entspricht auch die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Teilschicht der Vegardschen Regel, die sich aus den Literaturdaten ergibt. Diese $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Phase ist auch vollständig relaxiert.

Die CuGaSe_2 -Schicht hingegen ist stark verspannt.

Vergleicht man die Position des CuGaSe_2 -(008)-Reflexes mit Literaturangaben, ergibt sich eine Abweichung von 0.066\AA in der c -Gitterkonstanten: $c_{str}^{CGS} = 10.956(\pm 0.005)\text{\AA}$, $c^{CGS} = 11.022\text{\AA}$ nach JCPDS. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die CuGaSe_2 -Schicht pseudomorph auf dem GaAs-Substrat wächst. Beim pseudomorphen Wachstum nimmt die Schicht die Gitterkonstante des Substrats an. Daraus folgt bei (001)-Wachstum der CuGaSe_2 -Schicht, dass die verspannte a_{str}^{cgs} -Gitterkonstante der CuGaSe_2 -Schicht der a^{GaAs} -Gitterkonstante des GaAs-Substrats entspricht: $a_{str}^{CGS} = a^{GaAs}$. Aufgrund des Unterschieds zwischen der relaxierten und pseudomorphen Gitterkonstanten ergibt sich eine Verspannung der a -Achse der CuGaSe_2 -Schicht von $\epsilon_{11} = \frac{a_{str}^{CGS} - a^{CGS}}{a^{CGS}} = 0.71\%$. Die gemessene Verspannung der c -Achse beträgt $\epsilon_{33} = \frac{c_{str}^{CGS} - c^{CGS}}{c^{CGS}} = -0.60\%$. Der Unterschied lässt sich durch die Volumenerhaltung der Einheitszelle und die verschiedenen Elastizitätskonstanten C_{13} und C_{33} der a - und c -Achse erklären. Es gilt in linearer Näherung nach dem Hookschen Gesetz: $\frac{\Delta c}{c} = -2 \cdot \frac{C_{13}}{C_{33}} \cdot \frac{\Delta a}{a}$ ([Lan86]). Aus dem Proportionalitätsfaktor kann das Poisson-Verhältnis ν_p nach Gl.2.7 bestimmt werden. Für die CuGaSe_2 beträgt das Poisson-Verhältnis $\nu_p = 0.295$. Dieser Wert liegt im Bereich anderer Chalkopyrite $\nu_p \approx 0.36$ [Laz03, Fou93].

Die Schicht mit $GGI = 0.89$ zeigt nur einen (008)-Reflex, der unterhalb der Vegard-Grade liegt. Die c -Gitterkonstante ist also kleiner als für eine entspannte $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht er-

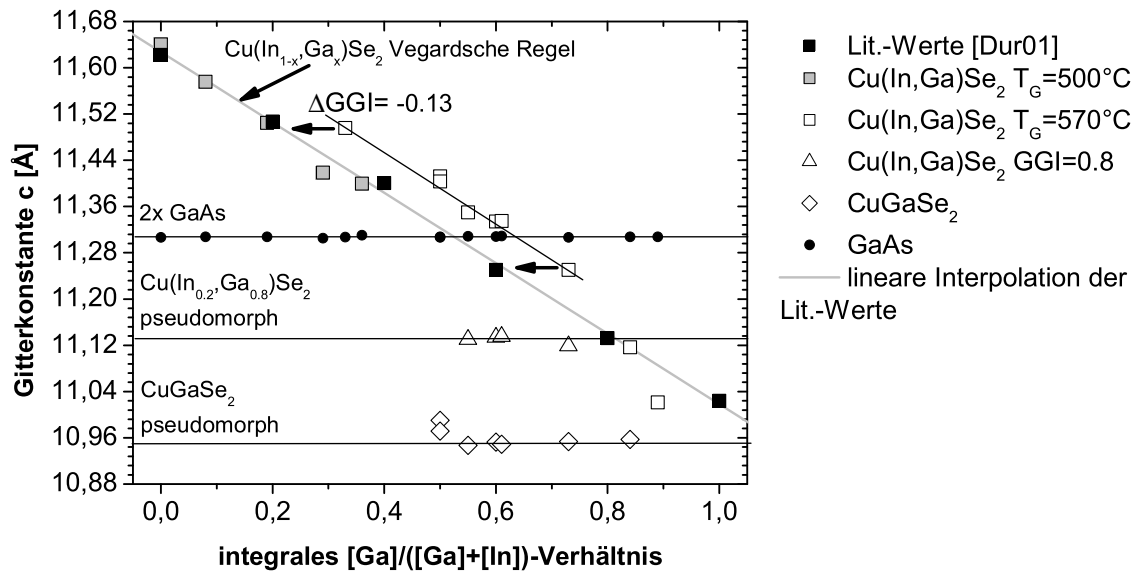


Abbildung 4.11: Es sind die aus den ω -2 θ -Messungen bestimmten c -Gitterkonstanten für verschiedene Cu(In,Ga)Se₂-Schichten in Abhängigkeit vom integralen $[Ga]/([Ga] + [In])$ -Verhältnis dargestellt. Die graue Linie gibt den theoretisch erwarteten Verlauf der c -Gitterkonstanten basierend auf den Literaturdaten von [DR01] nach der Vegardschen Regel wieder. Die schwarze dazu verschoben Linie entspricht der lineare Interpolation durch die Messwerte der dominierenden Cu(In,Ga)Se₂-Reflexe der $T_G = 570^\circ\text{C}$ -Proben. Die schwarzen horizontalen Linien geben die c -Gitterkonstante des GaAs-Substrats (verdoppelt), einer Cu(In,Ga)Se₂-Schicht mit $GGI = 0.8$ ($c = 11.236 \text{ \AA}$) und der verspannten CuGaSe₂-Schicht ($c = 10.956 \text{ \AA}$) an.

wartet. Die Verzerrung der c -Achse beträgt $\epsilon_{33} = \frac{c_{str}^{CIGS} - c^{CIGS}}{c^{CIGS}} = -0.36\%$, was durch die kleinere Gitterfehlanspassung erklärt werden kann. Unter der Annahme des pseudomorphen Wachstums, ergibt sich eine Verzerrung der a -Gitterkonstanten von $\epsilon_{11} = \frac{a_{str}^{CIGS} - a^{CIGS}}{a^{CIGS}} = 0.41\%$. Diese Verzerrung ist kleiner als beim CuGaSe₂ und erklärt damit die kleinere Verzerrung der c -Achse. Das Poisson-Verhältnis beträgt $\nu_p = 0.31$ und entspricht dem der CuGaSe₂-Schicht. Die Cu(In,Ga)Se₂-Schicht zeigt keinen zusätzlichen CuGaSe₂-(008)-Reflex, folglich liegt einphasiges Wachstum vor.

Eine Analyse des Wachstums und Bestimmung der a - und c -Gitterkonstanten bei epitaktischen Schichten kann durch die Aufnahme einer *Reciprocal Space Map* (RSM) um einen asymmetrischen Reflex, wie z.B. in $[224]$ -Richtung, geschehen.

4.3.2 Untersuchung des reziproken Gitters in $[224]$ -Richtung

Im diesem Abschnitt werden mittels *Reciprocal Space Maps* (RSM) die a - und c -Gitterkonstanten der Cu(In,Ga)Se₂-Schichten bestimmt und das Wachstum analysiert, um die im vorherigen Abschnitt postulierten Wachstumsarten (pseudomorph und relaxiert) zu verifizieren. Die beobachtete Verbreiterung der Reflexe in den ω -2 θ -Diffraktogrammen lassen sich durch diese Aufnahmen eindeutig dem Ga-Gradienten zuschreiben. Die Messungen wurden am CMM in Urbana-Illinois⁴ und von Dr. J. Kräußlich an der Universität Jena⁵ vorgenommen. In Abbildung 4.12 sind exemplarisch die RSM um den GaAs-(224)-Reflex zweier Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit $GGI = 0.19$ und

⁴Center for Microanalysis of Materials, University of Illinois

⁵Dr. Jürgen Kräußlich, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Optik und Quantenelektronik, Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena, kraeusslich@ioq.uni-jena.de

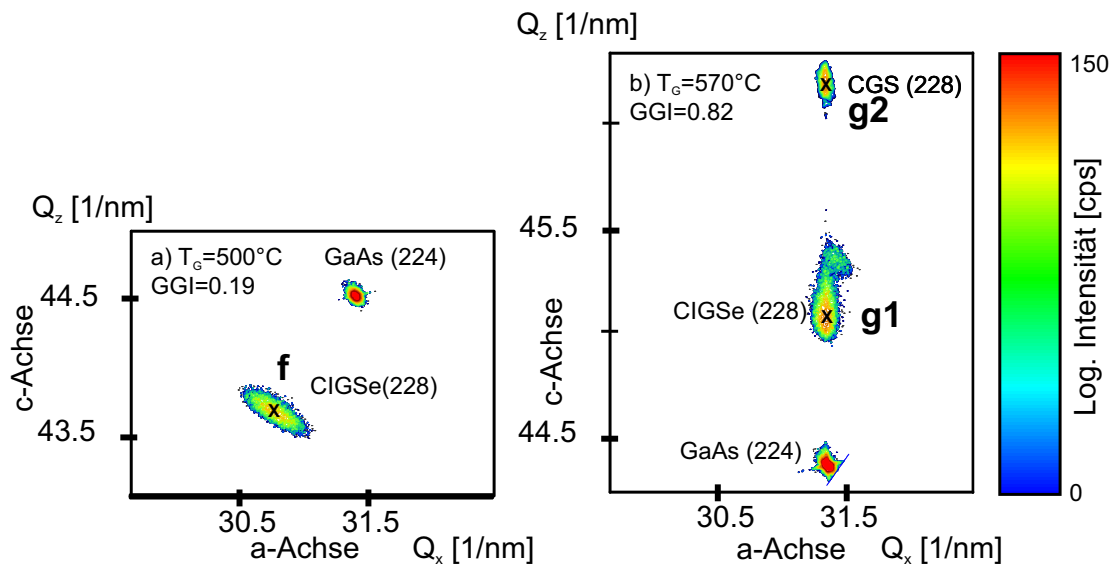


Abbildung 4.12: Reciprocal Space Maps in $[224]$ -Richtung von zwei $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten: a) $T_G = 500^\circ\text{C}$, $GGI = 0.19$; b) $T_G = 570^\circ\text{C}$, $GGI = 0.82$. Die Punkte f und g1 bzw. g2 bezeichnen die Position des Reflex-Maximum, das zur Bestimmung der Gitterkonstanten genutzt wird.

$T_G = 500^\circ\text{C}$ (4.12a) und $GGI = 0.82$ und $T_G = 570^\circ\text{C}$ (4.12b) dargestellt. Der GaAs-(224)-Reflex ist durch die kleine nahezu kreisförmigen Ausdehnung und hohe Intensität gekennzeichnet, während der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht-Reflex der (228)-Gitterebene eine große Ausdehnung besitzt und deutlich schwächer ist. Die Skalierung der Intensität erfolgt im Bereich 10 bis 150 cps logarithmisch, so dass die Anteile der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht stärker betont sind und breiter als in linearer Auftragung erscheinen. Die GaAs-Intensität ist etwa 2-3 Größenordnungen stärker als die $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -(228)-Reflexe und rot gefärbt.

Die wichtigsten Unterschiede zwischen beiden Schichten sind:

- Die ' $T_G = 500^\circ\text{C}$ '-Schicht ist vollständig relaxiert, d.h. die Schicht hat die gleichen Gitterkonstanten a und c wie ein Einkristall mit der gleichen Komposition (vgl. Tab. 4.3 und [DR01]).
- Die ' $T_G = 570^\circ\text{C}$ '-Schicht ist pseudomorph aufgewachsen, d.h. die a -Achse des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ hat die gleichen Gitterkonstanten wie des GaAs.

Der (224)-Reflex der $T_G = 500^\circ\text{C}$ -Schicht ist zudem senkrecht zum Streuvektor verbreitert. Diese Verbreiterung kann mehrere Ursachen haben. Eine Verbreiterung senkrecht zum Streuvektor ent-

steht meist durch den *mosaic* Effekt[Bow98]. Gegen diese Interpretation sprechen die ECP Aufnahmen, die viele und klare Kikuchi-Linien zeigen (vgl. Abs. 4.1). Es ist anzunehmen, dass die Verbreiterung durch strukturelle Defekte, wie z.B. Versetzungen, entsteht, da die Schicht relaxiert ist.

Bei der $T_G = 570^\circ\text{C}$ -Schicht mit $GGI = 0.82$ ist eine starke Verbreiterung entlang der c -Achse zu sehen, sowie ein zweiter Reflex, der von einer weiteren pseudomorphen Schicht stammt. Die abgegrenzte Schicht teilt sich also wieder in drei Bereiche auf, entsprechend dem Element-Tiefenprofil (s. Abs. 4.2). Der dominierende Reflex stammt von der oberflächennahen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schicht. Die Verbreiterung zu höheren Q_Z -Werten ist durch den Ga-Gradienten in der Schicht bedingt. Der zweite Reflex entspricht dem (008)-Reflex der verspannten CuGaSe_2 -Zwischenschicht.

Die Werte für die Gitterkonstanten a_{CIGS} und c_{CIGS} der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten können mit der bekannten Gitterkonstante a_{GaAs} des GaAs aus den Abständen der (228)-Reflexe zum GaAs-(224)-Reflex berechnet werden:

$$a_{\text{CIGS}} = \left(1 - \frac{Q_X^{\text{CIGS}} - Q_X^{\text{GaAs}}}{Q_X^{\text{CIGS}}}\right) \cdot a_{\text{GaAs}} \quad (4.2)$$

$$c_{\text{CIGS}} = \left(1 - \frac{Q_Z^{\text{CIGS}} - Q_Z^{\text{GaAs}}}{Q_Z^{\text{CIGS}}}\right) \cdot 2a_{\text{GaAs}}$$

mit Q_X und Q_Z als reziproke Gitterpositionen der (228)-Reflexe. Die Genauigkeit der reziproken Gitterpositionen wird mit 0.01nm^{-1} abgeschätzt, entsprechend 0.01\AA in den Gitterkonstanten.

Die nach Gl. 4.2 berechneten a - und c -Gitterkonstanten der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht mit einem integralem Ga-Gehalt von $GGI = 0.82$ entsprechen einem Cu(In,Ga)Se_2 -Einkristall mit einer Komposition von $GGI_{RSM} = 0.75$ (s. Abb. 4.14). Es ergibt sich eine Abweichung von $\Delta GGI_{RSM} = -0.08$ zur integralen Komposition. Der aus dem EDX-Tiefenprofil bestimmte Ga-Gehalt im oberflächennahen Bereich beträgt $GGI_{sur} = 0.72(\pm 0.04)$. Die Abweichung zwischen GGI_{sur} und GGI_{RSM} ist durch das pseudomorphe Wachstum der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht bedingt, die Vegardsche Regel lässt sich nicht mehr anwenden. Das Poisson-Verhältnis dieser Schicht beträgt $\nu_p = 0.30$.

In der Abbildung 4.13 sind die RSM in [224]-Richtung für verschiedene Ga-Gehalte abgebildet. Die Analyse ist an der Universität Jena von J. Kräußlich durchgeführt worden. Die einzelnen Karten sind auf eine gemeinsame Q_X -Skala ausgerichtet. Man erkennt, dass die $T_G = 570^\circ\text{C}$ - Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten alle eine pseudomorphe CuGaSe_2 -Teilschicht (s. Punkte b3, c3, d3 und e in Abb. 4.13) aufweisen im Gegensatz zu den $T_G = 500^\circ\text{C}$ -Schichten.

In Abbildung 4.14 sind die aus dem RSM Messungen bestimmten Gitterkonstanten der Cu(In,Ga)Se_2 -Teilschichten relativ zum GaAs aufgetragen (graue Kreise). Die schwarzen Quadrate geben die Literaturwerte nach Durante Rincón et al. [DR01] wieder. Die graue Linie markiert die lineare Interpolation der Literaturwerte entsprechend der Vegardschen Regel und stellt die Referenz für beliebige Ga-Gehalte dar. Im weiteren steht GGI_{RSM} für den an der Referenzgeraden gemessenen Ga-Gehalt. Man sieht, dass für $GGI < 0.75$ alle Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten dieser linearen Beziehung genügen (vgl. Punkte a, b1, b2 und c1 in Abb. 4.13 und f in Abb. 4.12). Abweichungen entstehen bei Ga-Gehalten $GGI > 0.75$ (vgl. Punkte c2, d2 und e in Abb. 4.13 und Punkte g1 und g2 in Abb. 4.12b). Diese Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten wachsen pseudomorph auf der CuGaSe_2 -Zwischenschicht bzw. dem GaAs-Substrat. Die aus den RSM bestimmten Gitterkonstanten a_{RSM} und c_{RSM} , der Ga-Gehalt

GGI_{RSM} und die Abweichung ΔGGI zum integralen Ga-Gehalt GGI des dominierenden (228)-Reflexes sind in der Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Bei Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit einem Ga-Gehalt von $GGI = 0.5 - 0.6$ lassen sich im ω - 2θ -Diffraktogramm die Substrat- und Schichtreflexion nicht voneinander trennen, da der Gitterebenenabstand in c -Richtung für beide Kristallsysteme (Cu(In,Ga)Se_2 und GaAs) gleich ist. Durch die tetragonale Verzerrung $\eta_{str} = a/2c \approx 0.99$ ist eine Trennung in der RSM möglich. In Abbildungen 4.13b und c mit $GGI = 0.33$ bzw. $GGI = 0.61$ ist neben dem GaAs -(224)-Reflex jeweils noch ein weiterer Reflex (Punkte b2 und c1 in Abb. 4.13) zu erkennen, der zu der jeweiligen Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht gehört. Aus der Position auf der Referenzgeraden ergibt sich ein Ga-Gehalt dieser Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht von $GGI = 0.58$ (b) bzw. $GGI = 0.61$ (c).

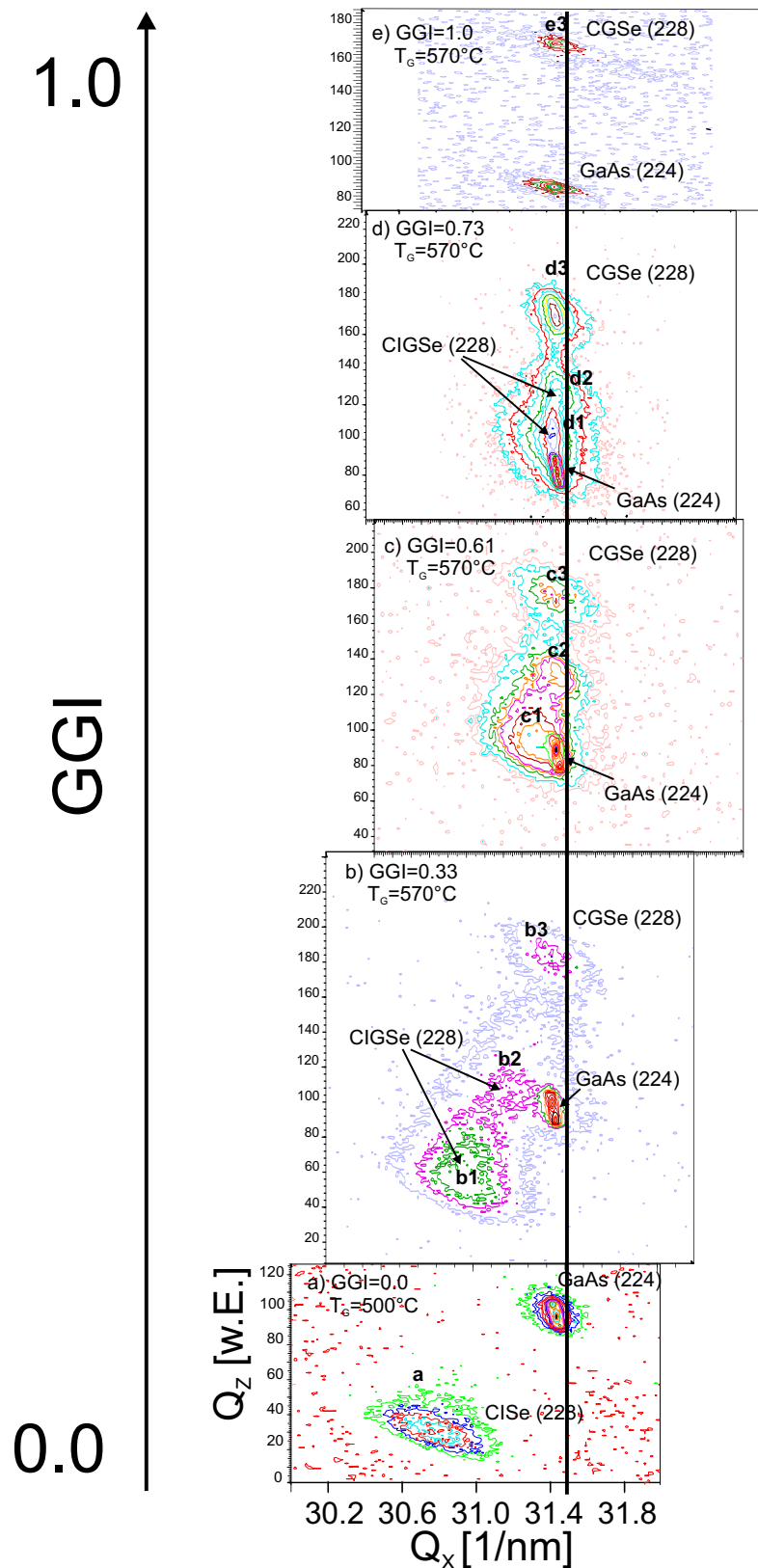


Abbildung 4.13: Reciprocal Space Maps in [224]-Richtung für verschiedene Ga-Gehalte: a) $GGI = 0.0$, b) $GGI = 0.33$, c) $GGI = 0.61$, d) $GGI = 0.82$, e) $GGI = 1.0$. Die Buchstaben a, b1-3, c1-3, d1-3 und e3 bezeichnen die jeweiligen Intensitätsmaxima der Cu(In,Ga)Se_2 -Phase in den RSM. Die aus der relativen Position zum GaAs abgeleiteten Gitterkonstanten sind in Tabelle 4.3 angegeben. Die RSM wurden an der Universität Jena erstellt.

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der aus den RSM abgeleiteten Gitterkonstanten a und c , sowie der Ga-Gehalte GGI_{RSM} der verschiedenen Cu(In,Ga)Se₂-Phasen. ΔGGI gibt die Differenz zwischen der dominierenden Cu(In,Ga)Se₂-Phase und dem integral bestimmten Ga-Gehalt (GGI) an. Die Nr. bezeichnet den jeweiligen Punkt in den RSM der Abbildungen 4.12 und 4.13.

Nr.	GGI	GGI_{RSM}	$a_{RSM}[\text{\AA}]$	$c_{RSM}[\text{\AA}]$	ΔGGI	$T_G[^\circ\text{C}]$
a	0.0	0.0	5.790	11.636	-	500
-	0.0	0.0	5.773	11.651	-	500
f	0.19	0.19	5.752	11.509	0	500
b1	0.33	0.25	5.696	11.256	0.08	570
b2		0.58	5.687	11.275	-	
c1	0.61	0.61	5.681	11.229	0	570
c2		0.80	5.654	11.144	-	
d1	0.73	0.65	5.660	11.127	0.08	570
g1	0.82	0.75	5.654	11.172	0.08	570
b3,d3,g2,e	1.0	1.0	5.652	10.946	-	570

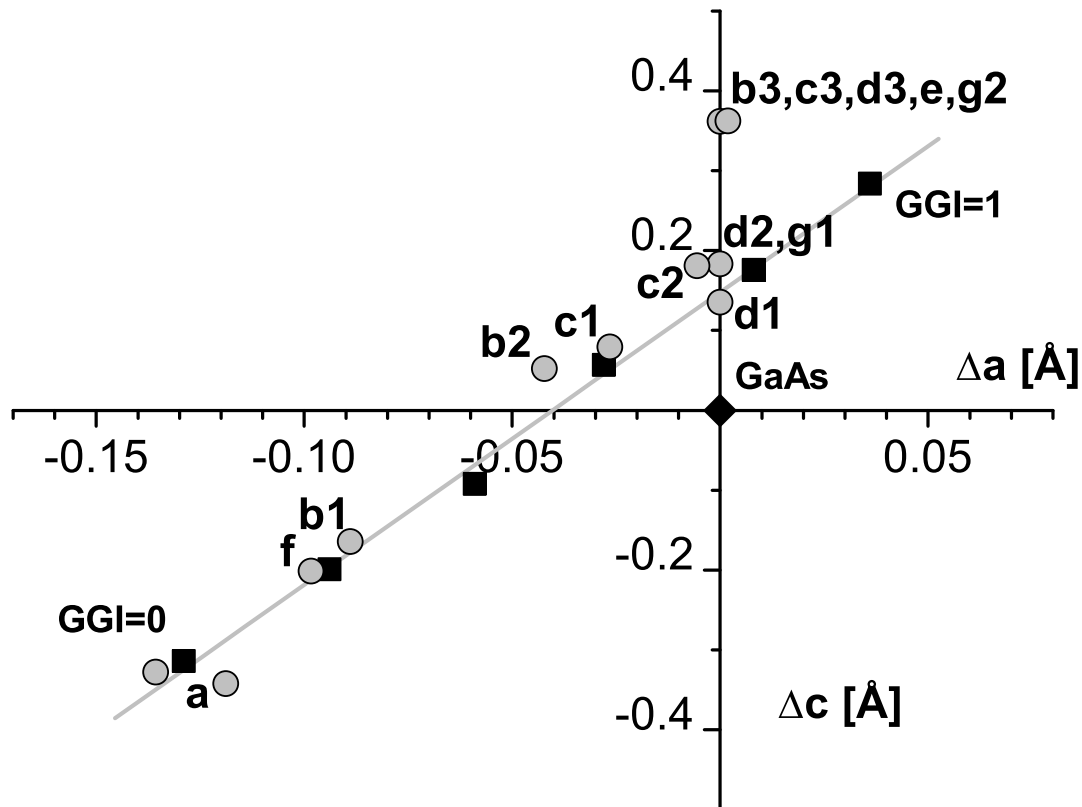


Abbildung 4.14: Gitterkonstanten a und c relativ zum GaAs für Cu(In,Ga)Se₂-Schichten mit verschiedenen Ga-Gehalt. Graue Kreise - RSM Messung; schwarze Quadrate - Literaturwerte; graue Linie - lineare Interpolation der Literaturwerte. Die Buchstaben bezeichnen die Position der Reflex-Maxima in den RSM in Abbildung 4.12 und 4.13. Die jeweiligen Gitterkonstanten sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

4.4 Temperaturabhängiges Wachstumsmodell für epitaktische CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten auf $(001)\text{GaAs}$

Aus den vorgestellten Ergebnissen lässt sich ein temperatur- und kompositionsabhängiges Wachstumsmodell entwickeln. Die Bildung der *Kirkendale Voids* und die Entstehung der Oberfläche sind in Abschnitt 4.1 beschrieben.

In Abbildung 4.15 sind drei Schichtsystem für verschiedene Wachstumstemperaturen und Ga-Gehalte skizziert.

Bei niedriger Wachstumstemperatur ($T_G = 500^\circ\text{C}$) und niedrigem Ga-Gehalt ($GGI < 0.3$) wächst eine vollständig relaxiert Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht auf dem GaAs-Substrat (s. Abb. 4.15a), da die Schichtdicke d_l größer als die kritische Schichtdicke d_c ist. Es bilden sich strukturelle Defekte, welche die Gitterfehlanpassung auffangen. Dies führt zu verbreiterten XRD-Reflexen. Im grenzflächennahen Bereich ist ein Ga-Gradient vorhanden.

Erhöht man die Wachstumstemperatur auf $T_G = 570^\circ\text{C}$ bildet sich ein Dreischichtsystem (s. Abb. 4.15b):

1. eine $25 - 50\text{nm}$ breite pseudomorphe CuGaSe_2 -Schicht an der Grenzfläche zum GaAs-Substrat
2. ein etwa 100nm breiter Bereich mit einem Ga-Gradienten
3. eine relaxierte Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht mit konstantem Ga-Gehalt.

Bei niedrigen Ga-Gehalten bilden sich große *Kirkendale Voids* an den Grenzflächen. Diese entstehen durch Diffusion von Vakanzen, die an der Wachstumsfront gebildet werden, zur Grenzfläche. Dort findet ein Austauschprozess mit im Überschuss vorhanden Ga- bzw. In-Atomen statt. Erhöht man den Ga-Gehalt ($GGI > 0.30$) können keine *Kirkendale Voids* mehr beobachtet werden.

Der Ga-Gradient hängt vom Ga-Angebot während des Prozesses und von der Prozessdauer ab. Die Prozessdauer bedingt die Ausdehnung des Bereichs mit abnehmendem Ga-Gehalt. Das Ga-Angebot beeinflusst die Stärke des Gradienten. Je niedriger das

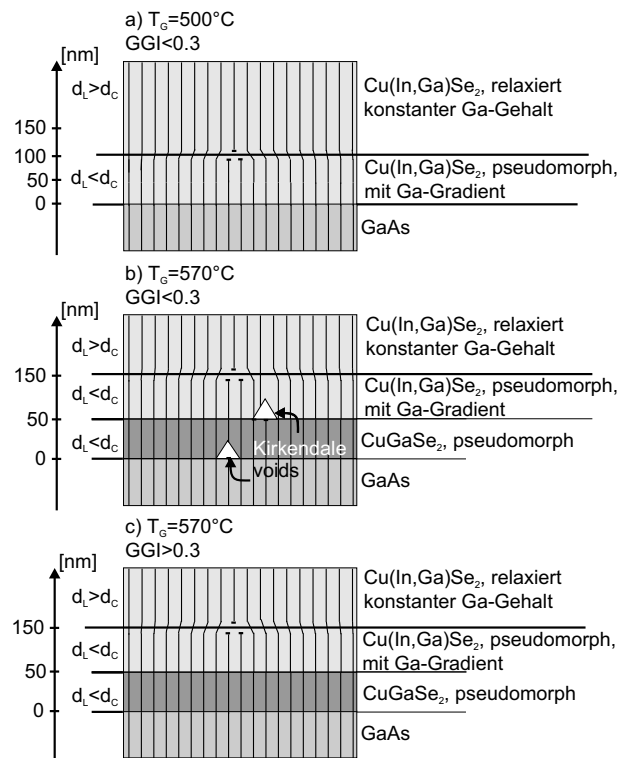


Abbildung 4.15: Temperaturabhängiges Wachstumsmodell für Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten.

Ga-Angebot desto größer der Gradient.

Die Ga-Diffusion hat bei den bei $T_G = 570^\circ\text{C}$ gewachsenen Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten eine größere Auswirkung, da etwa die Hälfte der Schicht einen höheren Ga-Gehalt als den mittleren Ga-Gehalt (GGI) aufweist, denn die Ga-Diffusion beginnt erst nach der etwa 50nm dicken CuGaSe_2 -Zwischenschicht. Dies führt zu einer Differenz von $\Delta GGI \approx 0.1$ zwischen dem integralen Ga-Gehalt GGI und dem Ga-Gehalt der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht unterhalb der Oberfläche GGI_{sur} .

Zusammenfassung

- Für die in Kapitel 3 beschriebenen Prozessparameter wird epitaktisches Wachstum der CuInSe_2 - und Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten in $[001]$ -Richtung erzielt. Der Nachweis erfolgt über ECP- und EDP-Messung.
- Bei niedrigem Ga-Gehalt $[Ga]/([Ga] + [In]) < 0.3$ und hoher Wachstumstemperatur $T_G = 570^\circ\text{C}$ ist in den REM Aufnahmen eine ca. 50nm dicke zweite Schicht zwischen dem GaAs-Substrat und der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht

zu sehen. Punkt-EDX-Messungen am Probenquerschnitt der $T_G = 570^\circ\text{C}$ -Proben bestätigen die Existenz einer CuGaSe_2 -Schicht an der Grenzfläche zum GaAs-Substrat. Außerdem ergeben diese Messungen einen Ga-Gradienten in den ersten 100nm der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten. Die Größe des Ga-Gradienten ist vom Ga-Gehalt GGI abhängig. Der Ga-Gradient und die CuGaSe_2 -Zwischenschicht werden auch in HR-XRD und RSM Messungen detektiert.

- Das $[Ga]/([Ga] + [In])$ -Verhältnis der oberflächennahen Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht (GGI_{sur}) ist bei $T_G = 570^\circ$ um 0.1 kleiner als das integral gemessene Verhältnis (GGI). Dies ist für die optischen Messungen wichtig, bei denen die Bandlücke der ersten 100nm unterhalb der Oberfläche entscheidend ist. Der Unterschied wird auch in den HR-XRD Messungen beobachtet.
- Aufnahmen der RSM in $[224]$ -Richtung zeigen, dass die Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten bei einer Wachstumstemperatur von $T_G = 500^\circ\text{C}$ einphasig und relaxiert auf dem GaAs-Substrat abgeschieden werden. Die Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit einer Wachstumstemperatur von $T_G = 570^\circ\text{C}$ weisen mehrere Cu(In,Ga)Se_2 -Phasen und eine CuGaSe_2 -Phase auf. Die Cu(In,Ga)Se_2 -Phasen mit $GGI < 0.75$ wachsen relaxiert auf dem GaAs-Substrat, während die CuGaSe_2 -Phase und Cu(In,Ga)Se_2 -Phasen mit $GGI > 0.75$ unabhängig von der Schichtdicke pseudomorph wachsen.
- Die Oberflächenmorphologie der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten hängt vom $[Cu]/[In]$ -Verhältnis ab. Proben, die unter Cu-reichen Prozessbedingungen abgeschieden worden sind, zeigen Segregation von Kupferseleniden auf der Oberfläche. Cu-arm präpariert Proben weisen Bereiche $\langle 112 \rangle$ -Oberflächen auf, deren Anzahl mit abnehmenden Cu-Überschuss zunimmt. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Modell von Jaffe, Wei, Zhang und Zunger über die Stabilisierung der Oberflächen durch Defekte.

