

Kapitel 4

Morphologie der epitaktischen CuGaSe_2 -Schichten

Im Folgenden Kapitel wird die Morphologie der mit MOCVD gewachsenen epitaktischen CuGaSe_2 -Schichten auf GaAs dargestellt.

Da für die Photolumineszenzmessungen nur CuGaSe_2 -Schichten mit integralem Cu-Überschuß (siehe Kap. 1.1) verwendet wurden, wird hier auch nur die Morphologie dieser Proben diskutiert.

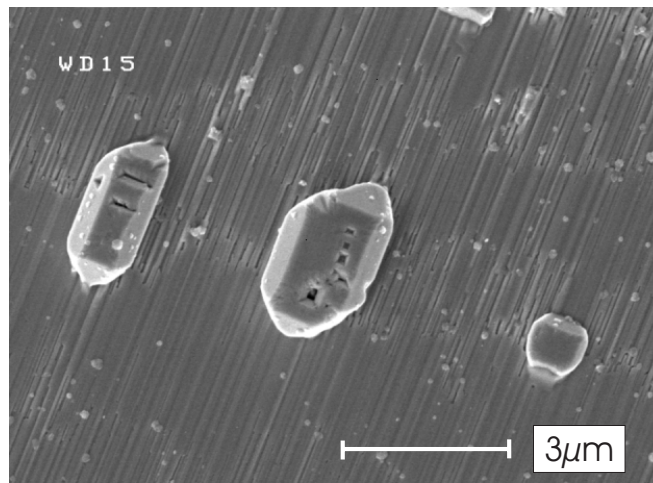


Abbildung 4.1: Die REM-Aufnahme zeigt die Oberfläche der epitaktischen CuGaSe_2 -Schicht. Die kubischen Oktaeder auf der CuGaSe_2 -Schicht bestehen aus Cu_{2-x}Se . Das CuGaSe_2 zeigt lamellenförmige Streifen entlang der [110]-Richtung.

Abb. 1.1 zeigt die REM-Aufnahme der Oberfläche einer unter Cu-Überschuß präparierten CuGaSe_2 -Schicht. Zu erkennen ist die von Streifen durchzogene Oberfläche des CuGaSe_2 , auf der sich regelmäßige Kristallite in der Form von kubischen Oktaedern mit einer Ausdehnung von $1\text{-}3\mu\text{m}$ be-

finden. Die Streifen laufen entlang der [110]-Richtung des Substrats. Ihre Höhe wurde anhand von AFM-Messungen von Sommerhalter bestimmt und liegt im Bereich von 5-30nm bei einer Breite von 50-150nm [88]. Die Ursache dieser Streifen steht im Zusammenhang mit Versetzungen im Substrat. Diese Streifen wurden ebenfalls an Cu-reich präparierten epitaktischen CuInSe₂-Schichten auf GaAs(001) beobachtet [89]. Die kubischen Oktaeder sind entlang der [110]-Richtung des Substrats ausgerichtet. Ihre Größe und ihre Anzahl ist von dem Cu-Überschuß abhängig, der während des Wachstumsprozesses angeboten wird. Die durch die Kristallite bedeckte Fläche des CuGaSe₂ wurde an einer Schicht, die nach dem Wachstum ein integrales Cu/Ga-Verhältnis von 1,2 aufwies, mit 2-3% abgeschätzt. Aus der Höhe der Kristallite von durchschnittlich 1-2µm ergibt sich ein Volumenanteil von 8-15% an der gesamten abgeschiedenen Schicht. Das Cu/Se Verhältnis der Kristallite wurde mittels punktuellen EDX (Spot-EDX) zu 1,6 bestimmt. Neben den großen Kristalliten sind noch kleine Körner in der Größe von 100nm auf der Oberfläche des CuGaSe₂ zu sehen.

Die abgeschiedenen Verbindungen und ihre Kristallorientierung wurde mit Röntgendiffraktometrie-messungen (im folgenden XRD für X-Ray Diffraction) bestimmt. Abb. 1.2 zeigt ein Übersichtsspektrum einer Cu-reich präparierten CuGaSe₂-Schicht auf GaAs(001).

Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen. Um die korrekte Justierung der Probe überprüfen zu können, wurde als Referenz Korundpulver (Al₂O₃) auf die Probe gestreut. Die dominierenden Reflexe stammen vom GaAs-Substrat und vom CuGaSe₂. Vom GaAs erscheinen die (002)- und (004)-Reflexe im Spektrum, während vom CuGaSe₂ nur die (004)- und (008)-Reflexe zu sehen sind. Es wurden keine Reflexe des CuGaSe₂ anderer Orientierung gefunden. Das bedeutet, daß das CuGaSe₂ hochorientiert mit der c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche aufgewachsen ist. Anhand von REM-Aufnahmen (vgl. 1.1 und 1.5) kann ausgeschlossen werden, daß das CuGaSe₂ parallel zur Substratoberfläche unorientiert ist. Das CuGaSe₂ wächst monokristallin auf dem GaAs auf. Durch Messen eines unbehandelten GaAs-Substrats wurde festgestellt, daß die Reflexe D, E und G, H nicht von der CuGaSe₂-Schicht stammen.

Die CuGaSe₂-Schicht ist verspannt, zu erkennen an der Verschiebung der Reflexe hinsichtlich der CuGaSe₂-Pulverprobe (JCPDS 35-1100)¹. Die Gitterfehlpassung der a-Achse des CuGaSe₂ zum GaAs führt zu einer tensilen Verspannung in der Schichtebene. Dies hat eine Kompression der Einheitszelle entlang der c-Achse zur Folge (vgl. Abschnitt 1.1.2), was zu der beobachteten Verschiebung der Reflexe zu größeren Winkeln führt. Bei pseudomorphem Wachstum ergibt sich aus der Gitterkonstanten für das GaAs und der des CuGaSe₂ eine Stauchung der Einheitszelle in c-Richtung um $\Delta c = 0,013\text{nm}$ [10]. Der (002)-Reflex der CuGaSe₂-Schicht ist um $\Delta 2\vartheta = 0,18^\circ$ und der (004)-Reflex um $\Delta 2\vartheta = 0,41^\circ$ verschoben. Damit wird die Einheitszelle des CuGaSe₂ entlang der c-Achse um $\Delta c = 0,026\text{nm}$ reduziert. Die Verspannung des CuGaSe₂ resultiert also nicht nur aus der Gitterfehlpassung bezüglich des Substrats.

Die Reflexe bei $2\vartheta = 31,15^\circ$ und $2\vartheta = 64,75^\circ$ stammen vom kubischen Berzelianit (Cu_{2-x}Se mit $1,6 < x < 1,9$). Sie entsprechen den Reflexen der (002)- und der (004)-Ebene (JCPDS 71-0044). Andere Beugungsreflexe vom Cu_{2-x}Se wurden nicht beobachtet. Anhand der Form der auf der Oberfläche befindlichen Kristallite kann darauf geschlossen werden, daß diese eine tetragonalen oder kubischen Kristallstruktur besitzen. Das erklärt, warum nur die beiden Reflexe vom Cu_{2-x}Se beobachtet werden. Die Tatsache, daß die Reflexe trotz der großen Gitterfehlpassung zum CuGaSe₂

¹Joint Committee on Powder Diffraction Standards

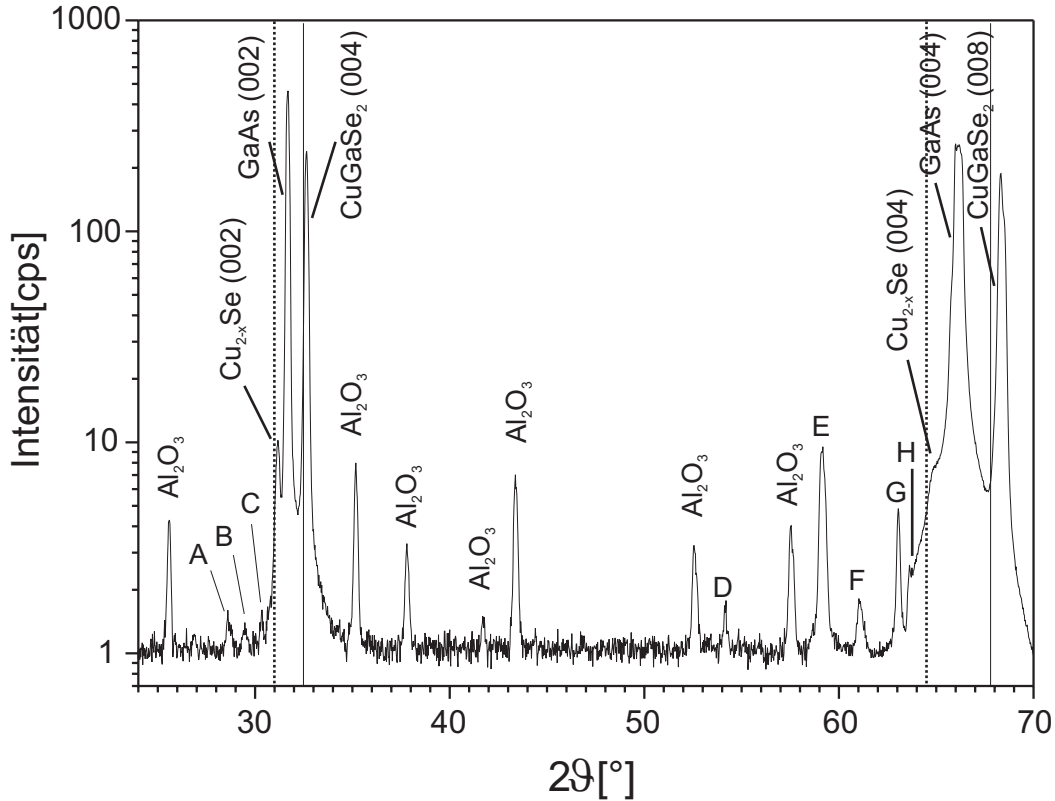


Abbildung 4.2: Die Abbildung zeigt das Diffraktogramm einer mit MOCVD auf GaAs(100) gewachsenen CuGaSe₂-Schicht in logarithmischer Skalierung. Als Referenz für die Bestimmung der korrekten Justierung wurde Al₂O₃-Pulver auf die Probe gestreut. Vom CuGaSe₂ erscheint nur der (004)- und der (008)-Reflex im Diffraktogramm. Das bedeutet, daß das CuGaSe₂ monokristallin auf dem GaAs aufgewachsen ist. Mit dem CuGaSe₂ wurde während des MOCVD-Prozesses Cu_{2-x}Se abgeschieden. Miteingezeichnet sind jeweils die Positionen der JCPDS-Daten des (002)- und (004)-Reflex des Cu_{2-x}Se (gestrichelte Linie) und die des (004)- und (008)-Reflex des CuGaSe₂. Die Diskussion der einzelnen Reflexe ist im Text zu finden.

von $f=2,6\%$ gegenüber der Pulverprobe kaum verschoben sind, stützt die Vermutung, daß es sich bei den kubischen Oktaedern um Cu_{2-x}Se handelt. Sie haben gegenüber ihrer Größe eine geringe Kontaktfläche zum CuGaSe₂, so daß davon auszugehen ist, daß sie weitgehend relaxiert sind. Dabei sind die Grundfläche und die Oberfläche der Kristallite die (001)-Flächen, während die schrägen Flächen (111)-Flächen sind, welches mit den beobachteten Reflexen übereinstimmt. Das mit punktuell gemessene Cu/Se-Verhältnis der Kristallite von 1,6 paßt ebenfalls zur Komposition des Berzelianit. Die einzige Unstimmigkeit ergibt sich aus der Richtung der Verschiebung der beobachteten Reflexe des Cu_{2-x}Se gegenüber der Pulverprobe. Sie müßten genau in die andere Richtung verschoben sein. Ihre Gitterkonstante parallel zur Schichtebene wird durch das CuGaSe₂ gestaucht. Dadurch wird die Gitterkonstante senkrecht zur Schichtebene vergrößert. Dies führt aber zu einer Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln. Es wurde jedoch eine Verschiebung zu größeren Winkeln beobachtet. Eine weitere Cu_xSe-Verbindung, die zu dem Reflex bei $2\theta = 31,15^\circ$ paßt, ist Umangit (Cu₃Se₂) (JCPDS 47-1745). Ihre Komposition paßt zwar auch zu dem gemessenen Cu/Se-

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

Nicht zuordnen ließen sich die schwachen Reflexe A - C um $2\vartheta = 30^\circ$ und der Reflex F bei $2\vartheta = 61,2^\circ$. Die Zuordnung der Beugungsreflexe ist schwierig, weil eventuell vorhandene Fremdphasen vermutlich ebenfalls hochorientiert vorliegen, so daß von einer Phase nur wenig Reflexe im Diffraktogramm erscheinen. Zudem haben die verschiedenen Kupferselenide ähnliche Gitterkonstanten, so daß ihre Unterscheidung nicht eindeutig ist. Daher ist nicht auszuschließen, daß sich neben dem Berzelianit noch weitere Kupferselenide auf dem CuGaSe_2 befinden. Dafür spricht die Verschiebung der Reflexe nach dem Ätzen mit KCN-Lösung, welche Cu_xSe entfernt.

Nach dem Ätzen erkennt man eine Verschiebung der Reflexe des CuGaSe_2 zu kleineren Winkeln, siehe Abb. 1.3. Das bedeutet, daß die c-Achse vergrößert wird. Diese Dilatation ist mit $\Delta c = 0,003\text{nm}$ um eine Größenordnung kleiner als die Kompression der c-Achse, durch die gesamte Verspannung der ungeätzten Schicht. Es zeigt sich, daß sich die Verspannung der CuGaSe_2 -Schicht zusammensetzt aus einer Verspannung, die durch das Substrat verursacht wird und einer Verspannung, die durch eine Fremdphase auf der CuGaSe_2 -Schicht entsteht, die jedoch mit Hilfe von XRD-Messungen nicht nachgewiesen werden konnte.

Eine ähnliche Verschiebung beobachtete Klenk an Cu-reich prozessierten polykristallinen CuGaSe_2 -

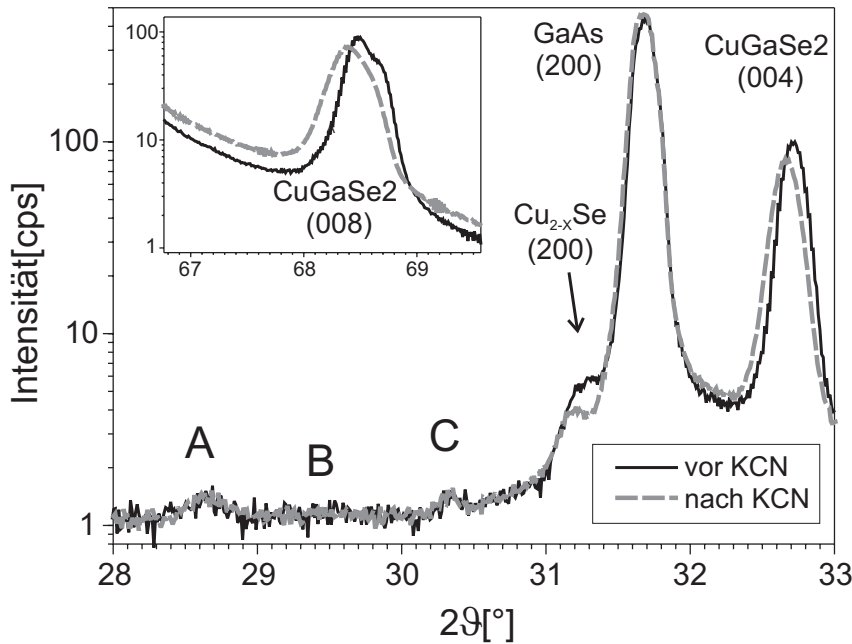


Abbildung 4.3: Die Abbildung zeigt den Vergleich der Diffraktogramme einer CuGaSe_2 -Schicht auf GaAs vor und nach dem Ätzen in KCN-Lösung. Nach dem Ätzen schiebt der Reflex des CuGaSe_2 zu kleineren Winkeln. Dies ist im Ausschnitt in der linken oberen Bildecke vergrößert dargestellt. Durch das Ätzen wird der Reflex des Cu_{2-x}Se reduziert. Die Reflexe A und C werden durch das Ätzen nicht verringert. Der Reflex, der in der Abb. 1.2 mit B bezeichnet wurde, ist bei dieser Probe nicht vom Untergrund zu unterscheiden.

Dünnschichten nach dem Ätzen mit KCN [90].

Trotz des Ätzens in KCN ist der Reflex des Cu_{2-x}Se bei $2\theta = 31,15^\circ$ im Diffraktogramm noch zu erkennen, auch wenn seine Intensität abgenommen hat, vgl. Abb. 1.3. Dabei ist zu beachten, daß die Zählraten logarithmisch dargestellt sind. REM-Bilder an einer geätzten Proben zeigen, daß nach dreiminütigem Ätzen immer noch Reste der Kristallite auf der CuGaSe_2 -Oberfläche zu erkennen sind, siehe Abb. 1.4. Die Reflexe A bis C und F erscheinen nach dem Ätzen weiterhin im Diffraktogramm.

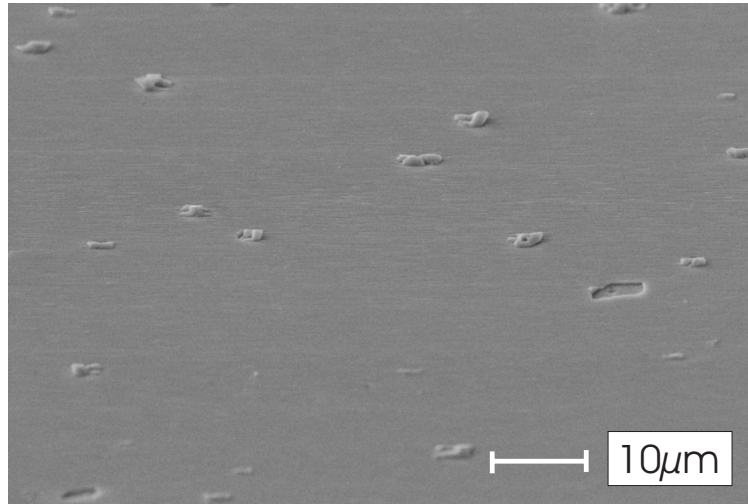


Abbildung 4.4: In der REM-Aufnahme ist die verkippte Oberfläche der CuGaSe_2 -Schicht nach dem Ätzen in KCN-Lösung dargestellt. Zu erkennen ist, daß die kubischen Oktaeder des Cu_{2-x}Se durch die Lösung angegriffen wurden, sie aber nicht vollständig von der Schicht entfernt wurden.

Durch Messung der Oberflächenphotospannung an ungeätzten Proben bei verschiedener Beleuchtungsintensität ermittelte Sommerhalter [88] eine Bandverbiegung an der Oberfläche von 300meV. Dieser Wert ist ebenfalls ein Hinweis für die Existenz einer Cu_{2-x}Se -Schicht auf dem CuGaSe_2 . Er entspricht dem Abstand des Fermi-niveaus vom Valenzbandmaximum des CuGaSe_2 [50], so daß sich bei Kontaktbildung mit dem entarteten Cu_{2-x}Se diese Bandverbiegung ausbildet.

Hall-Messungen an ungeätzten Proben ließen sich dahingehend interpretieren, daß sich auf der Oberfläche des CuGaSe_2 eine hoch leitfähige Schicht in der Dicke bis zu 200nm befindet [50]. Da aber mehrere Parameter in diese Auswertung einfließen, deren Größen nur ungenau bekannt sind, ist die genannte Schichtdicke nur als Abschätzung zu betrachten. Weder aus den XRD-Messungen, noch aus hochauflösenden REM-Bildern am Querschnitt der CuGaSe_2 -Schicht konnte die Existenz einer solch dicken Schicht nachgewiesen werden, siehe Abb. 1.5.

REM Aufnahmen des Querschnitts der Probe für diese Arbeit verwendeten Proben zeigten eine sehr rauhe Grenzfläche zum GaAs Substrat. In Abb. 1.5 ist die REM-Aufnahme des Querschnitts einer Probe dargestellt. Die Probe ist verkippt, so daß sowohl die Bruchkante des GaAs ganz im Vordergrund des Bildes, als auch seine Oberfläche zu erkennen ist. Weiter hinten erkennt man die Bruchkante der CuGaSe_2 -Schicht und ihre mit lamellenförmigen Streifen versehene Oberfläche. Im Hintergrund sind die Kristallite des Cu_{2-x}Se zu sehen. Auffällig ist die Rauhgigkeit der GaAs-Oberfläche, zu sehen an

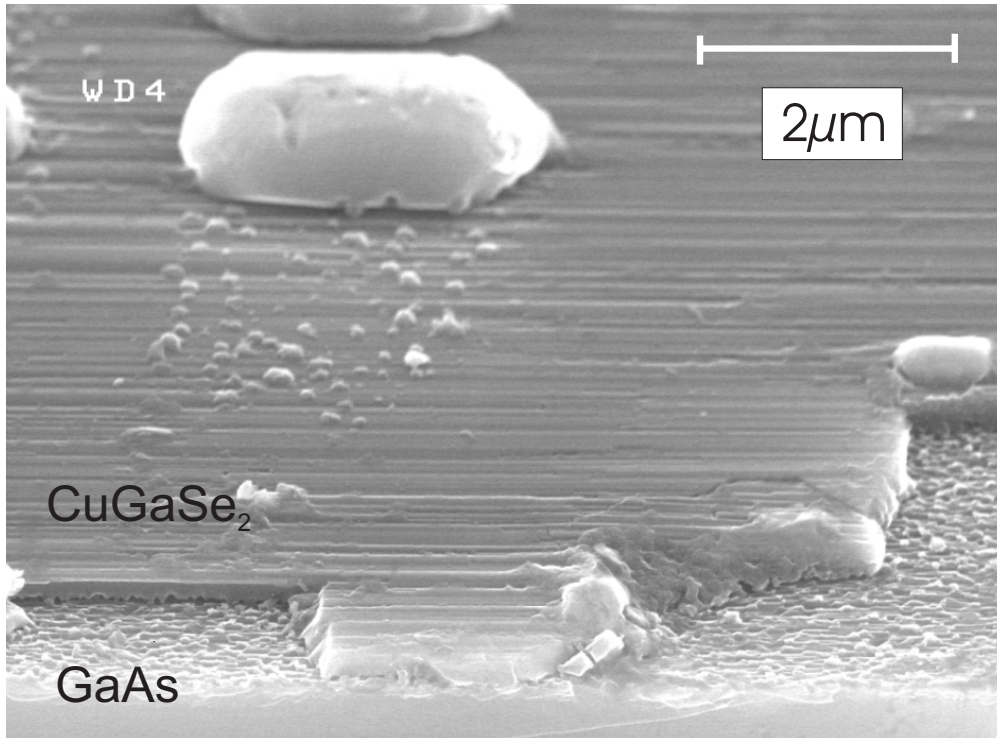


Abbildung 4.5: Die Abbildung zeigt die REM-Aufnahme einer verkippten CuGaSe₂-Schicht auf GaAs. Im Vordergrund ist die Bruchkante des GaAs zu erkennen und ein Teil seiner Oberfläche. Durch den MOCVD-Prozess wurde die Oberfläche des GaAs aufgeraut, so daß eine stark gestörte Grenzfläche zwischen dem GaAs und dem CuGaSe₂ entsteht. Im hinteren Teil des Bildes ist die streifenförmige Oberfläche des CuGaSe₂ zu sehen und weiter vorn der Querschnitt der CuGaSe₂-Schicht. Die Streifen verlaufen entlang der [110]-Richtung des GaAs-Substrats. Der große Kristallit im Bildhintergrund ist einer der Cu_{2-x}Se-Kristallite, die bei Cu-reicher Prozessierung auf der Oberfläche mitabgeschieden werden.

den Stellen, wo die CuGaSe₂-Schicht abgeplatzt ist und die Oberfläche des GaAs hervortritt. Trotz der stark gestörten Grenzfläche wächst das CuGaSe₂ als kompakte monokristalline Schicht auf dem GaAs auf.

Zusammenfassung des Kapitels

- Das CuGaSe₂ wächst im MOCVD-Prozess als epitaktische Schicht auf dem GaAs(001) auf, wobei seine c-Achse senkrecht zur Schicht steht.
- Neben dem CuGaSe₂ wird bei Cu-reicher Prozessierung Cu_{2-x}Se in Form von kubischen Oktaedern auf der Oberfläche abgeschieden.
- Obwohl eine zusätzlichen Cu_xSe-Fremdphase nicht direkt nachgewiesen werden konnte, gibt es Hinweise auf ihre Existenz in Form einer dünnen Schicht auf dem CuGaSe₂.

- Der MOCVD-Wachstumsprozeß führt zu einer Aufrauhung der GaAs Oberfläche, so daß eine stark gestörte Grenzfläche zwischen dem CuGaSe_2 und dem GaAs entsteht. Dennoch wächst das CuGaSe_2 monokristallin auf dem GaAs auf.