

Elektronische Struktur und Grenzflächeneigenschaften von epitaktischen Chalkopyrit-Schichten

Von der Fakultät für MINT - Mathematik, Informatik, Physik,
Elektro- und Informationstechnik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus–Senftenberg

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
vorgelegt von

Master of Science (M.Sc.)

Andreas Popp

geboren am 02.10.1987 in Bad Saarow–Pieskow

Gutachter: Professor Dr. Christian Pettenkofer

Gutachter: Professor Dr. Martha Ch. Lux-Steiner

Gutachter: Professor Dr. Götz Seibold

Tag der mündlichen Prüfung: 04.05.2017

Die wahren Optimisten sind nicht überzeugt, dass
alles gut gehen wird, aber sie sind überzeugt, dass
nicht alles schief gehen kann.

Johann Christoph Friedrich von Schiller

Kurzfassung

Chalkopyrite gelten aufgrund ihrer direkten Bandlücke sowie der hohen Absorptionskoeffizienten als vielversprechende Materialien für Absorber in der Dünnschichtsolarzellentechnik. Speziell CuGaSe_2 (CGS) mit einer für Kupfer-Chalkopyrite großen Bandlücke von 1.68 eV ist ein für die Photovoltaik interessantes Material in Hinblick auf Tandemsolarzellen mit CuInSe_2 . Das Grundverständnis der Eigenschaften des CGS-Materialsystems ist daher von entscheidender Bedeutung für effizienzsteigernde Optimierungen für Solarzellen auf Chalkopyrit-Basis.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist daher eine umfangreiche Studie der Ober- und Grenzflächeneigenschaften epitaktischer CuGaSe_2 -Schichten. Alle Präparations- und Analyseschritte erfolgten unter Ultrahochvakuum-Bedingungen, um kontaminationsfreie Kristalloberflächen gewährleisten zu können. Mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (MBE) wurden einkristalline CGS-Schichten unterschiedlicher Stöchiometrie auf GaAs-Substraten der Orientierungen (100) und (111)A abgeschieden. Die Oberflächenzusammensetzung sowie die Valenzbandstruktur wurden mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie bestimmt. Zusätzlich erlaubten die einkristallinen Schichten eine Bestimmung der Periodizität der Oberfläche durch niederenergetische Elektronenstreuung (LEED). Dabei konnte eine (4x2) Rekonstruktion der Zinkblende-Ordnung der (001) Fläche für kupferreiche CGS-Schichten nachgewiesen werden. Für kupferarme bis nahstöchiometrische Präparationsbedingungen wurde eine (4x1) Rekonstruktion erhalten, welche sich aus der (4x2) Struktur durch eine statistische Verteilung der Kationen ergibt. Die (112) Fläche hingegen zeigte für kupferarme Stöchiometrien eine bisher noch nicht nachgewiesene (3x1) Rekonstruktion der Chalkopyrit-Ordnung mit zwei Rotationsdomänen, welche für höhere Cu/Ga Verhältnisse in eine (1x1) Struktur überging. Durch die Verwendung von GaAs (111)A Substraten mit einer Fehlorientierung von 5° in [100]-Richtung konnte die Ausbildung von Rotationsdomänen unterdrückt werden. Weiterhin gelang es die bereits für Kupfer-Chalkopyrite bekannte Cu_{2-x}Se Sekundärphase, welche unter kupferreichen Präparationsbedingungen auftritt, durch einen nachträglichen Heizschritt auf Wachstumstemperatur deutlich abzuschwächen bzw. zu entfernen.

Für die Effizienz der Solarzelle sind die Grenzflächen von Absorber zu Puffer- und Puffer- zu Fensterschicht von besonderer Bedeutung. Die Untersuchung des Heterokontakts von CGS zu ZnO stellt einen weiteren Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Hierbei stand die

Bandanpassung von Chalkopyrit zu ZnO im Vordergrund. Für das Wachstum von ZnO konnte mit Hilfe der Metall-Organischen-MBE auf CuGaSe₂ das Auftreten einer dünnen (1-2 nm) ZnSe-Zwischenschicht nachgewiesen werden, welche als Ersatz für eine CdS Pufferschicht verwendet werden könnte. Im Gegensatz zu CuInSe₂ wurde jedoch anstatt eines „Spikes“ in der Leitungsbandanpassung von CGS zu ZnO ein für die Solarzelleneffizienz ungünstiges „Cliff“ gefunden. Letzteres trat unabhängig von der CGS Substratorientierung auf, wobei es für die (001) Orientierung geringer ausfällt. Gleiches gilt für den vorhandenen Grenzflächendipol, welcher für die (112) Orientierung deutlicher ausgeprägt ist. Mit Hilfe von niederenergetischer Elektronenstreuung gelang für das Wachstum von ZnO auf der (112) CGS Fläche trotz der großen Gitterfehlpassung von ZnO zu CGS der Nachweis von geordnetem Wachstum. Auf rotationsdomänenfreiem CGS Substrat konnte der Übergang von ZnSe zu ZnO durch Analyse der Beugungsreflexe nachgewiesen werden. Diese Art des Schichtwachstums wird Xenotaxie genannt. Für das Wachstum von ZnO auf CGS (001) wurde polykristallines Wachstum beobachtet.

Aufgrund der nicht optimalen Bandanpassung zum CGS scheint ZnO zusammen mit ZnSe als Pufferschicht kein geeignetes Fenstermaterial für dieses Kupfer-Chalkopyrit zu sein. Die Erprobung weiterer Elementverbindungen mit geringerem Elektronegativitätsunterschied im Vergleich zum Selenid-System ist notwendig. Damit ist eine mögliche Erklärung für den, im Vergleich zu CuInSe₂ basierten Zellen, geringen Wirkungsgrad von CGS Solarzellen gefunden. Die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit tragen somit einen wichtigen Schritt zur Optimierung dieses Solarzellentyps bei.

Abstract

Chalcopyrites are a promising material for thin-film solar cell applications due to their direct bandgap and high absorption coefficients. Especially CuGaSe₂ (CGS) with its large bandgap of 1.68 eV is an interesting photovoltaic material with respect to tandem devices on CuInSe₂ based systems. Understanding the material properties of CGS is crucial for optimizing the solar cell efficiency.

The subject of this work is a comprehensive study of surface and interface properties of epitaxial CuGaSe₂ layers. Every preparation and analysis step was performed under UHV conditions to warrant well defined crystal surfaces free of contaminants. Single crystalline CuGaSe₂ layers with varying Cu/Ga ratios were epitaxially grown on GaAs (100) and (111)A substrates by molecular beam epitaxy (MBE). The surface composition as well as the valence band structure were determined by photoelectron spectroscopy. Additionally, the mono-crystalline layers allowed an investigation of surface periodicity by low energy electron diffraction (LEED). A (4x2) reconstruction of the zinc blende type was obtained for the Cu-rich CGS (001) surface. For Cu-poor and near stoichiometric samples a (4x1) reconstruction was found, which is formed out of the (4x2) structure by statistical distribution of the cation elements. In contrast, the Cu-poor [112] direction showed a (3x1) reconstruction of the chalcopyrite type with two rotational domains which has not been observed before. For higher Cu/Ga ratios a (1x1) structure was obtained. It was possible to suppress rotational domains by using a stepped GaAs (111)A substrate with 5° miscut towards [100] direction. For Cu-rich copper-chalcopyrites the presence of a Cu_{2-x}Se secondary phase is known. By subsequently annealing the CGS layers at growth temperature the secondary phase was weakened or even suppressed.

For the device performance the absorber to buffer and buffer to window-layer interfaces are of particular importance. Therefore, another subject of this thesis was the preparation of a hetero contact of CGS to ZnO by metal-organic MBE. This system was analyzed with a focus on the band alignment. Preliminary to the ZnO growth the formation of a thin (1-2 nm) ZnSe layer has been detected. ZnSe is a candidate for a cadmium free buffer-layer material. In contrast to the band alignment data for ZnO on CuInSe₂, the conduction band lineup showed a cliff for ZnO on CGS. This cliff appeared independent of the orientation of the CGS substrate. The lowest value observed was obtained for the (001) CGS Orientation. In addition, the interface dipole is less pronounced for the (001) orientation compared to the (112) orientation.

By low energy electron diffraction ordered growth of ZnO on CGS (112) was achieved despite the large lattice mismatch of ZnO to CGS. Moreover, the transition from ZnSe to ZnO was observed by means of a rotational domain free CGS (112) substrate. This kind of growth is called Xenotaxy. Polycrystalline growth was detected for ZnO on CGS (001).

Due to the unfavorable band matching of ZnO to CGS, ZnO in combination with ZnSe as buffer layer does not seem to be a feasible window layer material for this copper-chalcopyrite. Future work should address further element compounds with a lower electronegativity difference to the selenide system. Compared to solar cells based on CuInSe₂, these results provide a possible explanation for the low CGS cell efficiency. The results of this thesis constitute a crucial step towards optimizing this type of solar cell.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	7
2.1	Verwendete Materialsysteme	7
2.1.1	Eigenschaften von CuGaSe ₂	7
2.1.2	Eigenschaften von Cu _{2-x} Se	11
2.1.3	Eigenschaften von ZnO	12
2.1.4	Eigenschaften von GaAs	13
2.2	Molekularstrahlepitaxie (MBE)	14
2.2.1	MBE-Heteroepitaxie	14
2.2.2	Metallorganische Molekularstrahlepitaxie (MOMBE)	19
2.3	Analysemethoden	20
2.3.1	Photoelektronen-Spektroskopie (PES)	20
2.3.2	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	36
2.3.3	Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	38
3	Experimenteller Teil	39
3.1	Das Integrierte UHV-System	39
3.2	Präparation des GaAs-Substrats	40
3.2.1	Nasschemische Präparation der Substrate	40
3.2.2	In-situ Präparation der Substrate	41
3.3	Präparation der Epi-Schichten mit MBE	43
3.4	Oberflächencharakterisierung der Schichten	44
3.4.1	LEED	44
3.4.2	PES	45
4	Oberflächenanalyse der CuGaSe₂-Schichten	57
4.1	CuGaSe ₂ auf GaAs (100)	57
4.1.1	Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie	58
4.1.2	Valenzbandstruktur	61
4.1.3	Oberflächenstruktur und Morphologie	62
4.1.4	CuGaSe ₂ (001) auf ZnSe-Zwischenschicht	67
4.2	CuGaSe ₂ auf GaAs (100) ohne Ausscheidungen	71
4.2.1	Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie	72
4.2.2	Valenzbandstruktur	75

4.2.3	Oberflächenstruktur und Morphologie.....	76
4.3	Gallium - Diffusion.....	78
4.3.1	Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie.....	78
4.3.2	Valenzbandstruktur.....	81
4.3.3	Oberflächenstruktur und Morphologie.....	82
4.4	Einfluss eines nachträglichen Heizschrittes auf kupferreiche CuGaSe ₂ (001) Schichten	85
4.5	CuGaSe ₂ auf GaAs (111)A	88
4.5.1	Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie.....	89
4.5.2	Valenzbandstruktur der CuGaSe ₂ (112) Proben.....	91
4.5.3	Oberflächenstruktur und Morphologie der CuGaSe ₂ (112) Schichten.....	92
4.5.4	CuGaSe ₂ auf GaAs (111)A mit Fehlorientierung.....	95
4.6	Einfluss eines nachträglichen Heizschrittes auf kupferreiche CuGaSe ₂ (112) Schichten	98
4.7	Bandanpassung GaAs zu CuGaSe ₂	102
4.7.1	Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie.....	102
4.7.2	Valenzbandstruktur.....	103
4.7.3	Berechnung der Bandanpassung.....	104
4.7.4	Oberflächenstruktur.....	107
5	CuGaSe₂ Heterokontakt zu ZnO.....	109
5.1	ZnO auf CuGaSe ₂ (001).....	110
5.1.1	Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie.....	112
5.1.2	Valenzbandstruktur.....	114
5.1.3	Berechnung der Bandanpassung CuGaSe ₂ (001) zu ZnO.....	115
5.2	ZnO auf CuGaSe ₂ (112).....	119
5.2.1	Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie.....	120
5.2.2	Valenzbandstruktur.....	122
5.2.3	Berechnung der Bandanpassung CuGaSe ₂ (112) zu ZnO.....	123
5.3	ZnO CuGaSe ₂ (112)(5°).....	126
5.3.1	Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie.....	127
5.3.2	Valenzbandstruktur.....	129
5.3.3	Berechnung der Bandanpassung von CuGaSe ₂ (112)(5°) zu ZnO.....	130
5.4	Abhängigkeit der Bandanpassung von der Orientierung.....	133
6	Zusammenfassung.....	139
	Literaturverzeichnis.....	143

1 Einleitung

Das Ausgangsmaterial für die Gruppe der Chalkopyrite bildet das Mineral CuFeS_2 . Das Wort Chalkopyrit setzt sich aus den beiden griechischen Worten *chalkos* = Erz, Kupfer und *pyr* = Feuer zusammen und stammt aus dem 18. Jahrhundert von dem Mineralogen Johann Friedrich Henckel [1]. Die Bedeutung des Namens könnte man demnach als kupferhaltigen Feuerstein übersetzen. Tatsächlich ist es möglich, mit Hilfe dieses Minerals Funken zu erzeugen. Dies legt nahe, dass das Material in damaliger Zeit zum Entfachen eines Feuers und somit zur Erzeugung von Licht benutzt wurde. Heutzutage dienen Chalkopyrit-Verbindungen wie CuInSe_2 oder CuGaSe_2 nicht zur Erzeugung von Licht, sondern dazu eben dieses einzufangen und in elektrische Energie umzuwandeln.

Derzeit dominieren Silizium-basierte Solarzellen den Photovoltaikmarkt. Rekordzellen erreichen aktuell eine Effizienz von über 25% und Module knapp unter 24% [2]. Chalkopyrite sind aufgrund ihrer direkten Bandlücke und ihres hohen Absorptionskoeffizienten vielversprechende Materialien für die Dünnschichtsolartechnologie. Solarzellenzellen auf CIGS (Cu(In,Ga)Se_2)-Basis liegen nicht mehr weit hinter ihren Silizium-Kontrahenten zurück. Kürzlich wurde vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) ein Rekord-Wirkungsgrad von 22.6% publiziert [3]. CIGS-Module verfügen über Wirkungsgrade von momentan 17-18% [4]. Geht man sogar einen Schritt weiter und vergleicht CIGS-Dünnschichtsolartechnologie mit Silizium-Dünnschichtsolartechnologie, stellt man fest, dass der indirekte Halbleiter Silizium hier mit einem Wirkungsgrad von 13.6% [5] bereits überholt wurde. Durch Chalkopyrit-basierte Absorbermaterialien ist demnach eine Reduzierung der Solarzellenherstellungskosten durch Materialeinsparungen ohne Verringerung des Wirkungsgrades möglich. Dabei weisen Kupfer-Chalkopyrite gegenüber Silizium noch weitere Vorteile auf. Aufgrund der hohen Toleranz gegenüber Stöchiometrieabweichungen kann durch Variation des Galliumgehalts die Energie der Bandlücke (E_{Gap}) im Bereich von 1.04 – 1.68 eV [6] optimal an das Sonnenspektrum angepasst werden. Weiterhin sind für diese Chalkopyrit-Materialien polykristalline Absorber effizienter als das ein-kristalline Pendant, was wiederum geringere Anforderungen an die Kristallqualität und somit den Herstellungsprozess stellt. Auch die hohe Widerstandsfähigkeit von Chalkopyriten gegenüber harter Strahlung [7] ist ein großer Vorteil gegenüber Silizium bei extraterrestrischen Anwendungen.

In der folgenden Abbildung 1.1 ist der Querschnitt eines häufig verwendeten CIGS-Dünnschichtsolarzellen-Designs dargestellt. Auf ein Glas-Substrat wird durch Sputterabscheidung ein Molybdän-Rückkontakt aufgebracht, auf den der polykristalline ca. $2\ \mu\text{m}$ dicke und p-leitende Chalkopyritabsorber abgeschieden wird. Darauf wird nasschemisch eine dünne (ca. 50 nm) Puffer-Schicht aus CdS aufgebracht. Die transparente Fensterschicht bildet eine Doppelschicht aus intrinsischem und im Anschluss n-dotiertem ZnO. Die Frontkontakte sind aus einer Nickel-Aluminium Legierung.

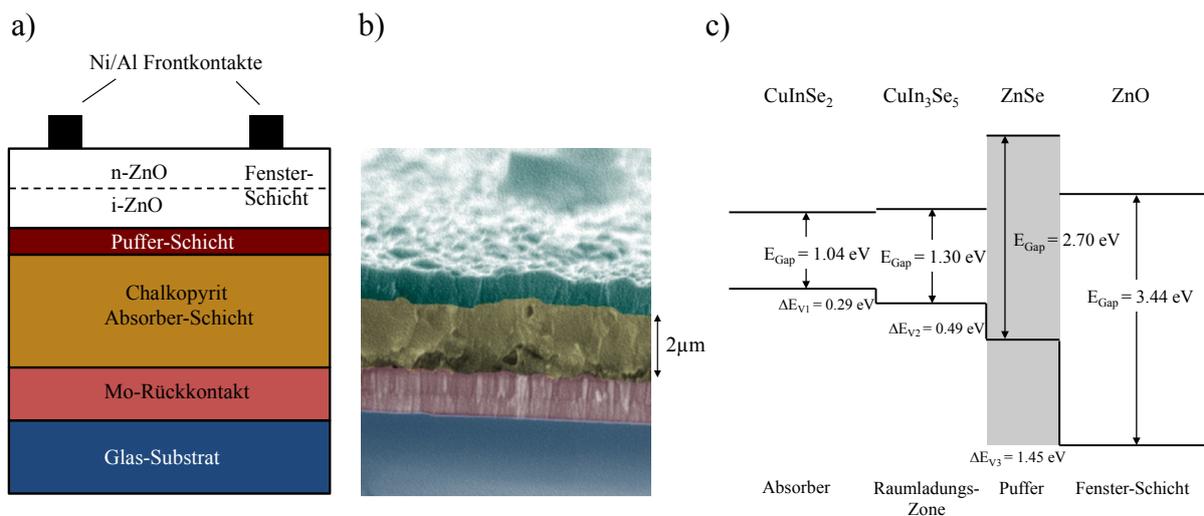


Abbildung 1.1: a) Schematischer Aufbau einer Chalkopyrit-Solarzelle. b) SEM Aufnahme der Bruchkante einer Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle. c) Modell des Banddiagramms einer CIGS-Solarzelle mit ZnSe-Pufferschicht nach [8].

Der Kontakt von p-leitendem Absorber und n-leitender Pufferschicht stellt einen p-n-Übergang dar. An der Grenzfläche zwischen beiden Schichten bildet sich ein elektrisches Feld aus. Aufgrund des inneren Photoeffekts werden durch Photonen mit einer Energie $h\nu > E_{\text{Gap}}$ im Absorber freie Ladungsträger generiert. Dabei werden Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband angeregt, wodurch Elektronen-Loch Paare entstehen. Mit Hilfe des p-n-Übergangs vom Absorber zur Pufferschicht lassen sich diese Ladungsträger räumlich trennen. An der Übergangszone entsteht ein steiler Gradient der Konzentration an Leitungselektronen im Leitungsband und der Konzentration an Löchern im Valenzband. Durch diese Konzentrationsgradienten entsteht eine Diffusion der Ladungsträger und damit die Raumladungszone an der Grenzschicht [9]. Die Elektronen diffundieren in Richtung der n-leitenden Pufferschicht und fließen über die Fensterschicht zu den Kontakten ab. Die Löcher können die Barriere der Raumladungszone nicht überwinden und fließen über die p-leitende Absorberschicht und die Rückkontakte ab. Somit entsteht der Photostrom. Besitzen

die einfallenden Photonen nicht genug Energie, um Elektronen über die Bandlücke vom Valenz- ins Leitungsband anzuregen, kann dieses Licht nicht in elektrische Energie umgewandelt werden. Auf der anderen Seite gehen Photonenenergien größer als E_{Gap} ungenutzt als Wärme verloren. Dadurch wird die Bedeutung der möglichen Anpassung der Bandlücke in Solarzellen an das Sonnenspektrum deutlich. Es sind daher weitere Untersuchungen des Materialsystems der Chalkopyrite über den heutigen Wissensstand hinaus nötig, um den Wirkungsgrad von CIGS basierten Dünnschichtsolarzellen weiter zu optimieren. Auch der Heterokontakt zur Pufferschicht beeinflusst maßgeblich die Effizienz der Solarzelle. Vor allem für Chalkopyrite mit hoher Bandlücke wie CuGaSe_2 (1.68 eV) ist das typische Puffermaterial CdS zu überdenken, ist doch hier eine ungünstige Bandanpassung die Folge [10],[11]. In der Vergangenheit wurden bereits einige Versuche unternommen das Schwermetall CdS als Pufferschicht für CIGS Zellen durch beispielsweise ZnSe zu ersetzen. ZnSe hat eine größere Bandlücke als CdS . Durch die Verwendung von ZnSe als Pufferschicht wird somit weniger Sonnenlicht vor dem Auftreffen auf den Absorber absorbiert als bei CdS [12]. Bisher erfolgte die Abscheidung von ZnSe , wie auch für CdS üblich, nasschemisch [13],[14] oder mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung [15],[16]. Eine nasschemische Abscheidung der Pufferschicht hat einen Bruch im Vakuumherstellungsprozess zur Folge. In vorangegangenen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe [8],[17] wurde beim Abscheidvorgang von ZnO mit Hilfe der MOMBE (engl.: metal organic molecular beam epitaxy) auf CuInS_2 sowie CuInSe_2 die Bildung einer ZnS bzw. ZnSe -Zwischenschicht beobachtet. Die Abscheidemethode der MOMBE wird im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Dies ermöglicht das Aufbringen der Pufferschicht ohne Unterbrechung des Vakuums. Für das Chalkopyrit CuGaSe_2 wurde ein Heterokontakt zu ZnO in Hinblick auf das mögliche Entstehen einer ZnSe -Zwischenschicht bisher noch nicht untersucht.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist daher die Präparation und Oberflächenanalyse epitaktischer CuGaSe_2 -Schichten mit Hilfe der MBE (eng.: molecular beam epitaxy) sowie der Heterokontakte zu ZnO welche mit Hilfe der MOMBE hergestellt wurden. Die folgenden Aufgabenstellungen sollen in der vorliegenden Arbeit bearbeitet werden:

- Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften der Chalkopyrit-Materialien zur Bestimmung der grundlegenden Parameter der Energetik in den Kontaktflächen sollen untersucht werden. Da bisher oft noch das Anderson-Modell zur Betrachtung der Bandanpassung verwendet wird, sollen verlässliche Daten für die Bandanpassung experimentell gewonnen werden. Aufgrund der Tatsache, dass die (011) Spaltfläche

die einzige im UHV durch Spaltung von Einkristallen darstellbare Fläche ist [18], sollen in der vorliegenden Arbeit weitere Flächen präpariert werden (100) und (112). Gerade die (112) Fläche, als natürliche Wachstumsfläche [19] ist dabei interessant. Grundlegende Arbeiten von Löher und Klein et al. [18],[20],[21] zu den im UHV präparierten Spaltflächen wurden bereits in den 90iger Jahren veröffentlicht.

- Um eine epitaktische Präparation der CuGaSe_2 -Schichten mit Hilfe der MBE zu gewährleisten, ist zunächst die Wahl eines geeigneten Substrats notwendig. Aufgrund der geringen Gitterfehlpassung zu CuGaSe_2 wurde in dieser Arbeit GaAs als Substrat verwendet. Vor dem Abscheidprozess des Chalkopyrits ist eine nasschemische sowie in-situ Vorbereitung des Substrats unabdingbar. Weiterhin wird das GaAs vor dem Aufwachsen des Chalkopyrits in der MBE mit Hilfe der vorhandenen Oberflächenanalysemethoden charakterisiert werden.
- Ebenfalls unter UHV-Bedingungen sollen dann auf die GaAs-Substrate der Orientierungen (100), (111)A (A = Gallium-Terminierung) und (111)A mit einer Fehlorientierung von 5° in [100]-Richtung CuGaSe_2 -Schichten unterschiedlicher Stöchiometrie epitaktisch aufgewachsen und deren oberflächenphysikalische Eigenschaften untersucht werden. Dabei ist die Zusammensetzung der Oberfläche ebenso wie das Valenzband mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie (PES) zu analysieren. Die Kristallstruktur in Hinblick auf die oberflächennahe Ordnung sowie Rekonstruktionen sollen mit niederenergetischer Elektronenstreuung (LEED) analysiert werden. Ex-situ erfolgt dann eine Überprüfung der Morphologie der gewachsenen Schichten mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (SEM).
- Um die Oberflächen und Grenzflächeneigenschaften beim Wachstum von CuGaSe_2 auf GaAs näher zu untersuchen, soll zusätzlich eine Bandanpassung durchgeführt und aus den Daten das Banddiagramm berechnet werden.
- Neben der konventionellen Abscheidemethode mit Hilfe der MBE, sollen im Rahmen dieser Arbeit CuGaSe_2 -Schichten unter Verwendung der Gallium-Diffusionsmethode hergestellt werden. Dazu dient das GaAs-Substrat als Galliumquelle, während mit Effusionsquellen nur Kupfer und Selen angeboten werden. Eine genaue Analyse dieses Vorgangs soll zudem das gute Wachstum von CuInSe_2 auf GaAs begründen.

- Auf den konventionell hergestellten CuGaSe_2 -Schichten ist im Anschluss mit Hilfe der MOMBE für jede der oben genannten Orientierungen ein Heterokontakt zu ZnO aufzubringen. Durch ein Bandanpassungsexperiment soll jeweils das mögliche Entstehen einer ZnSe -Zwischenschicht überprüft und mit den vorhandenen Untersuchungsmethoden analysiert sowie die komplette Bandanpassung von CuGaSe_2 zu ZnO aus den Daten berechnet werden.

Die vorliegende Arbeit ist in sechs Kapitel gegliedert. Kapitel 2 behandelt wichtige theoretische Grundlagen. Es wird auf die verwendeten Materialsysteme ebenso eingegangen wie auf die Präparationsmethoden zur Erzeugung der epitaktischen Schichten und Heterokontakte sowie die zur Untersuchung benutzten Oberflächenanalysemethoden. Im Anschluss an den Theorieteil beschäftigt sich Kapitel 3 mit den experimentellen Abläufen, die in dieser Arbeit stattgefunden haben. Kapitel 4 beinhaltet die Auswertung der Experimente zum epitaktischen Wachstum von CuGaSe_2 auf GaAs . Gegenstand des 5. Kapitels ist die Behandlung der experimentellen Ergebnisse der Heterokontakte der in Kapitel 4 präparierten Chalkopyrit-Schichten zu ZnO . Zum Abschluss erfolgt in Kapitel 6 eine Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Ergebnisse.

Diese Arbeit soll zum Grundverständnis des Materialsystems der Kupfer-Chalkopyrite beitragen und gleichzeitig als Basis für effizienzsteigernde Optimierungen im Bereich der Dünnschichtsolarzellentechnik dienen.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel, soll die Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Materialsysteme vorstellen sowie die theoretischen und experimentellen physikalischen Grundlagen erläutern, welche für die Präparation der Epi-Schichten und deren Analyse notwendig sind.

2.1 Verwendete Materialsysteme

2.1.1 Eigenschaften von CuGaSe_2

Wie das wohl bekannteste Halbleitermaterial Silizium kristallisieren auch andere Elementhalbleiter aus der IV. Hauptgruppe des Periodensystems, wie beispielsweise Germanium, in der Diamantstruktur. Diese besteht aus einem kubisch-flächenzentrierten Gitter und besitzt eine zwei-atomige Basis. Jedes Atom ist hier kovalent mit vier gleichartigen Atomen verbunden.

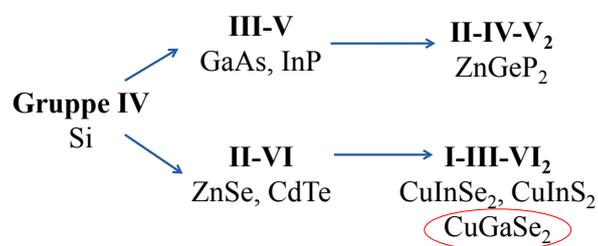


Abbildung 2.1: Bildung der ternären Verbindungshalbleiter, sowie Beispiele für die einzelnen Material-Gruppen.

Ist die Basis mit zwei unterschiedlichen Elementen besetzt, die in Verbindung isoelektronisch zu Silizium sind, lässt sich aus der Diamantstruktur die Zinkblende- bzw. Sphalerit-Struktur ableiten. Viele Verbindungshalbleiter der II. und VI. Hauptgruppe (z.B.: ZnSe) bzw. der III. und V. Hauptgruppe (z.B.: GaAs) kristallisieren in der Sphalerit-Struktur. Da ZnSe das binäre Analogon zu Kupfer-Chalkopyriten darstellt (siehe Abbildung 2.1) und im weiteren Verlauf dieser Arbeit von Bedeutung sein wird, soll an dieser Stelle auch kurz auf dessen Eigenschaften eingegangen werden. Die Gitterkonstante von ZnSe beträgt $a = 5.67 \text{ \AA}$ [22]. Die ZnSe-Einheitszelle ist später in diesem Kapitel in Abbildung 2.2a dargestellt. Aufgrund der großen, direkten Bandlücke von 2.7 eV [23], einer geringen Gitterfehlpassung zu CuGaSe_2

von ca. 1%, sowie der Einstellbarkeit einer möglichen Dotierung von n- bis p-leitend, gilt ZnSe speziell für Solarzellen auf CIGS Basis als Kandidat für ein mögliches Material für Pufferschichten [24].

CuGaSe₂ gehört den Chalkopyriten an, eine ternäre Halbleiterverbindung. Ausgehend von der Zinkblendestruktur wird hier beispielsweise das Zink durch Kupfer, ein Element der I. Nebengruppe, sowie Gallium, ein Element der III. Hauptgruppe, ersetzt, sodass die entstehende Verbindung wiederum isoelektronisch ist. Auf den Kationpositionen der tetragonalen Struktur befinden sich nun demnach zwei verschiedene Elemente. Dadurch wird die kubische Einheitszelle der Zinkblendestruktur verdoppelt und man erhält eine tetragonal raumzentrierte Kristallstruktur [25]. Die Einheitszelle für Kupfer-Chalkopyrite ist tetragonal entlang der c-Achse gezerrt. Die Bindungslänge des ersten Kations Kupfer zum Anion aus der VI. Hauptgruppe unterscheidet sich geringfügig von der zwischen dem zweiten Kation (Hauptgruppe III) und dem Anion. Durch diese unterschiedlichen Bindungslängen entsteht eine tetragonale Verzerrung δ und es gilt $c \neq 2a$.

$$\delta = \frac{\left(\frac{c}{2}\right) - a}{a} \quad (2.1)$$

Diese lässt sich mit Hilfe der Gitterkonstanten von CuGaSe₂ mit $a = 5.61\text{\AA}$ und $c = 11.03\text{\AA}$ [26] zu $\delta = -1.7\%$ berechnen. Die CuGaSe₂-Einheitszelle ist in Abbildung 2.2.b schematisch dargestellt. Innerhalb der Chalkopyrite treten zwei Verbindungsarten auf. Zum einen sind die II-IV-V₂ Verbindungen wie beispielsweise ZnGeP₂ zu nennen, zum anderen die I-III-VI₂ Verbindungen, welchen auch CuGaSe₂ angehört. In beiden Fällen ist jedes Anion mit zwei Kationen verbunden.

Wie in Abbildung 2.2c dargestellt, geht aus dem im Realraum tetragonal-raumzentrierten Gitter ein tetragonal-flächenzentriertes Gitter im reziproken Raum hervor. Die im Realraum vergrößerte Einheitszelle des Chalkopyrits ergibt im reziproken Raum gegenüber der Zinkblende-Einheitszelle eine vier Mal kleinere Brillouinzone.

Die ternären Verbindungen der Chalkopyrite besitzen eine direkte Bandlücke, welche allerdings im Vergleich zu ihrem binären Pendant deutlich kleiner ausfällt (Abbildung 2.2d). Grund dafür ist der Einfluss der Kupfer d-Elektronen im Valenzband. Diese wechselwirken mit den p-Elektronen des Anions, was zu einer p-d Hybridisierung der Valenzbandzustände führt. Dadurch erfolgt eine Abstoßung, die das Valenzband in Richtung des Leitungsbandes

verschiebt. Durch diesen Effekt wird die Bandlücke im Vergleich zu II-VI Verbindungen reduziert und in Richtung des von Shockley und Queisser [27] berechneten Optimums von 1.40 eV verschoben. Die Bandlücke von CuGaSe_2 liegt mit 1.68 eV etwas oberhalb, für CuInSe_2 mit $E_{\text{Gap}} = 1.04$ eV [26] etwas unterhalb dieses Optimums. Hohe Effizienzen für Solarzellen mit Chalkopyritabsorber sind trotz dieser geringen Abweichungen möglich, vor allem da eine Anpassung der Bandlücke durch die Erzeugung von Mischkristallen aus dem $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ System realisierbar ist [28]. Eine weitere Möglichkeit ist die Kombination von zwei Kupfer-Chalkopyriten wie CuGaSe_2 und CuInSe_2 zu einer Tandemsolarzelle [29],[30].

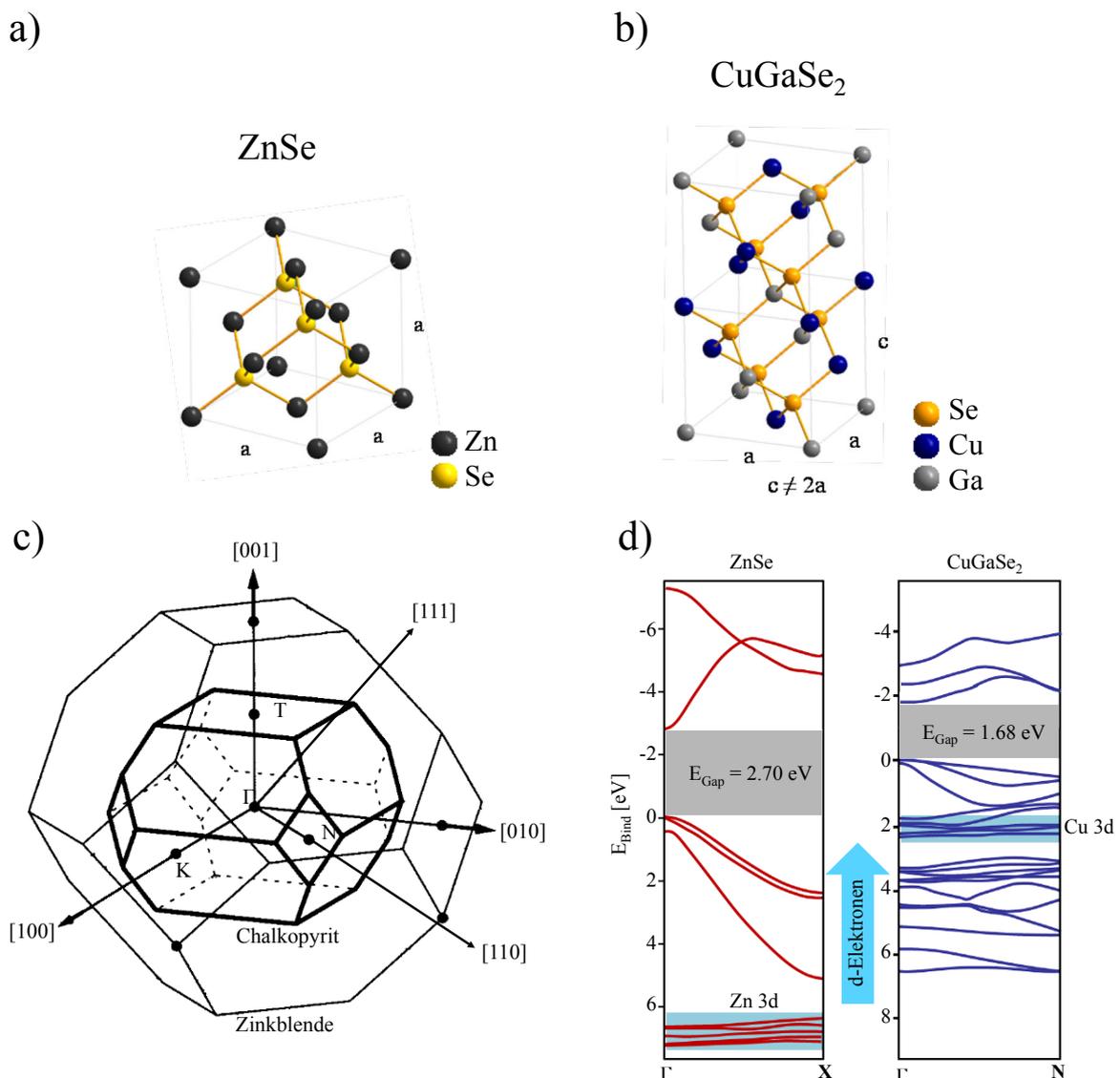


Abbildung 2.2: a) Kubische Zinkblende-Einheitszelle für ZnSe nach [22]. b) Tetragonale Einheitszelle des Chalkopyrits CuGaSe_2 nach [31]. c) Vergleich der Brillouin zonen des kubisch-flächenzentrierten Zinkblende-Gitters und des tetragonal-flächenzentrierten Chalkopyrit-Gitters nach [32]. Des Weiteren sind einige Hochsymmetriepunkte eingezeichnet. d) Elektronische Bandstrukturen von ZnSe und CuGaSe_2 nach [33],[34],[26].

Die direkte Bandlücke ist gegenüber dem Elementhalbleiter Silizium von großem Vorteil. Während für indirekte Halbleiter Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum auf unterschiedlichen Werten des Wellenvektors k liegen, lassen sich diese bei direkten Halbleitern beim gleichen k -Wert lokalisieren. Somit ist bei direktem Bandübergang kein zusätzlicher Impuls zur Absorption eines Photons nötig, weshalb die Photoabsorption beim direkten Halbleiter höher ist. Daraus resultiert ein deutlich größerer Absorptionskoeffizient. Dieser übertrifft mit $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ für Kupfer-Chalkopyrite den von Silizium um zwei Größenordnungen [35]. Deshalb sind bei vergleichbarer Absorberdicke Chalkopyrite Silizium bei der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen überlegen.

Bei der Herstellung der CuGaSe_2 -Schichten sind in Abhängigkeit der Elementkonzentration während des Wachstums verschiedene Phasen des Materialsystems möglich. Kupfer und Gallium sind ein- bzw. dreiwertig. Selen aus der VI. Hauptgruppe, ist zweiwertig. Ein stabiles Gleichgewicht für CuGaSe_2 stellt sich daher für eine Zusammensetzung von 1:1:2 ein.

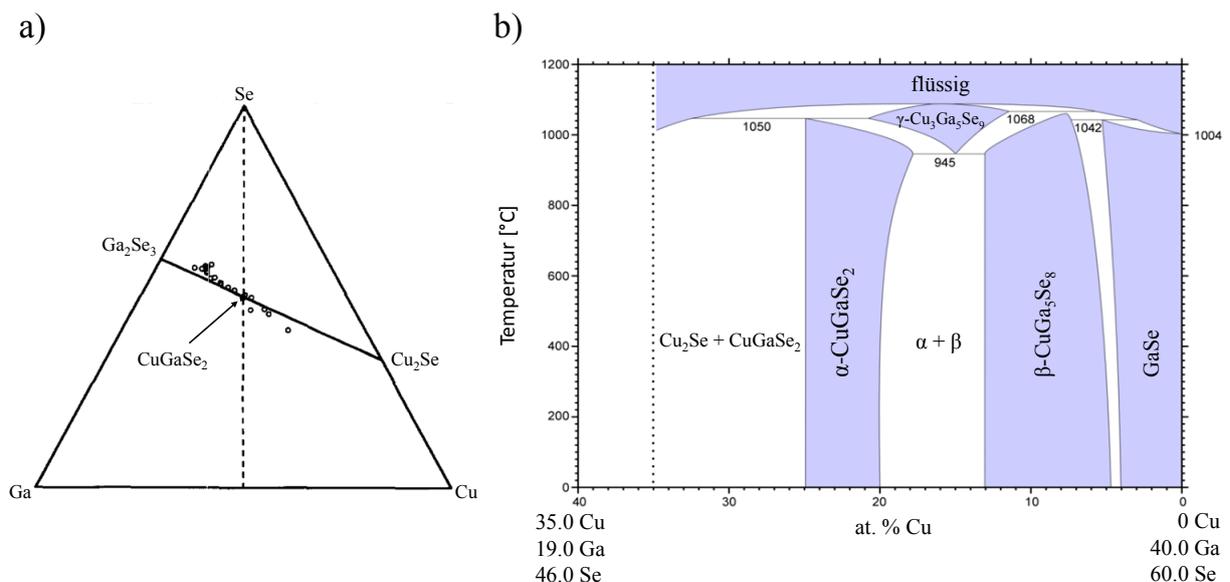


Abbildung 2.3: a) Phasendiagramm von CuGaSe_2 nach [36]. b) Phasendreieck des Cu-Ga-Se Systems nach [37].

Abweichungen in der Zusammensetzung, welche durch Überschuss oder Mangel des jeweiligen Elementes während des Wachstumsprozesses hervorgerufen werden, sind möglich. Jede mögliche Stöchiometrie-Zusammensetzung entspricht einem Punkt im Phasendreieck, welches in Abbildung 2.3a zu sehen ist. Wie in dem dazugehörigen Phasendiagramm von CuGaSe_2 (Abbildung 2.3b) erkennbar, gilt es fünf mögliche Phasen zu unterscheiden. Es kann auch eine Koexistenz mehrerer Phasen vorliegen. Zunächst sei die wichtigste Phase, die

α -CuGaSe₂ Chalkopyrit-Phase genannt. Diese liegt für einen weiten Bereich von ca. 20-25% Kupferanteil vor. Für einen Kupferanteil unter 13% liegt die kupferarme Defektverbindung β -CuGa₅Se₈ vor. Dazwischen koexistieren die α - und β -Phasen. Oberhalb von 945°C liegt die Hochtemperatur-Sphalerit-Phase γ -Cu₃Ga₅Se₉ vor. Für sehr galliumreiche Stöchiometrien ab einem Kupferanteil unter 4% ist eine GaSe-Phase zu finden. Für sehr kupferreiche Konzentrationsverhältnisse liegt neben der α -Phase eine Cu₂Se Nebenphase vor. Leichte Abweichungen vom Konzentrationsverhältnis um die α -Phase CuGaSe₂ erzeugen eine Dotierung. Durch kupferarme Präparationsbedingungen wird eine Kupferfehlstelle erzeugt, die von einem Galliumatom besetzt werden kann. Dadurch sind zwei zusätzliche Elektronen vorhanden wodurch eine n-Dotierung erfolgt. Ähnlich verhält es sich für galliumreiche und selenarme Präparationsbedingungen. Durch Fehlstellen des Anions Selen werden positive Partialladungen erzeugt, woraus ebenfalls eine n-Dotierung folgt. Für kupferreiche Stöchiometrien hingegen, besetzt ein Kupferatom den Platz eines Galliumatoms. Dadurch ergibt sich ein Überschuss von zwei positiven Ladungen vom Gallium und damit eine p-Dotierung. Eine starke p-Dotierung des Materials ist aufgrund der scharfen Linie im Phasendiagramm bei 25% Kupferanteil nicht möglich. Steigt der Kupfergehalt über diesen Punkt, wird sich immer sofort eine Cu₂Se-Phase bilden.

2.1.2 Eigenschaften von Cu_{2-x}Se

Die in Kapitel 2.1.1 bereits erwähnte Cu_{2-x}Se Nebenphase tritt bei kupferreichen Präparationsbedingungen für Kupfer-Chalkopyrite wie CuInSe₂ [38] und CuGaSe₂ [39] auf sowie als Cu_{2-x}S für CuInS₂ [40].

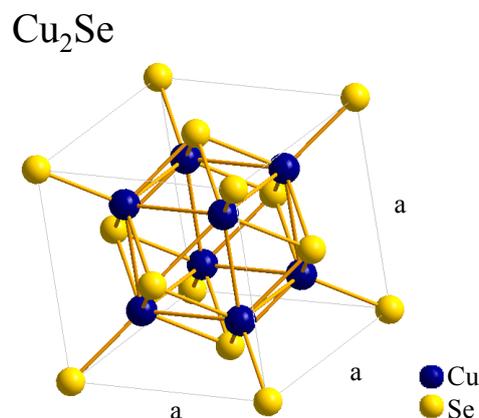


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der kubischen Cu₂Se Einheitszelle nach [41].

Cu_{2-x}Se kristallisiert ebenfalls in der Zinkblendestruktur wie ZnSe . Dabei bilden die Selenatome eine kubische Sphalerithülle. Die Gitterkonstante a beträgt 5.75 \AA [41]. Das Material ist p-leitend mit einer Bandlücke zwischen 1.1 eV und 1.4 eV [42]. Eine Verwendung von Cu_{2-x}Se in Dünnschichtsolarzellen ist daher denkbar. Die Gitterfehlpassung zu CuGaSe_2 beträgt ca. 2.4% , zu CuInSe_2 0.5% .

2.1.3 Eigenschaften von ZnO

ZnO zählt ebenso wie das bereits vorgestellte ZnSe zu den binären II-VI Verbindungs-halbleitern. Daher ist auch hier jedes Anion (Sauerstoff) tetraedisch von vier Kationen (Zink) umgeben und gleichzeitig jedes Kation von vier Anionen. Die Bindungsart der Molekülverbindung $\text{Zn}^{2+}\text{O}^{2-}$ befindet sich zwischen ionisch und kovalent. Durch epitaktisches Wachstum von ZnO auf kubischen Substraten ist eine Kristallisation von ZnO in der Zinkblendestruktur möglich (Abbildung 2.5a). Unter Verwendung hoher Drücke kann auch eine Steinsalz (NaCl) Struktur erreicht werden (Abbildung 2.5b). Aus thermodynamischer Sicht ist jedoch die hexagonale Wurtzitstruktur am stabilsten (Abbildung 2.5c). Die Gitterparameter der hexagonalen Einheitszelle lauten $a = 3.25 \text{ \AA}$ und $c = 5.20 \text{ \AA}$ [43]. Die Sauerstoff- und Zinkatome bilden entlang der c -Achse hexagonale Untergitter, dessen abwechselnde Folge von Kationen- und Anionenebenen der $[111]$ -Richtung der Zinkblende und somit auch der (112) Orientierung im Chalkopyrit ähnelt. Somit ist ein Wachstum des Wurtzit- ZnO auf Chalkopyrit möglich.

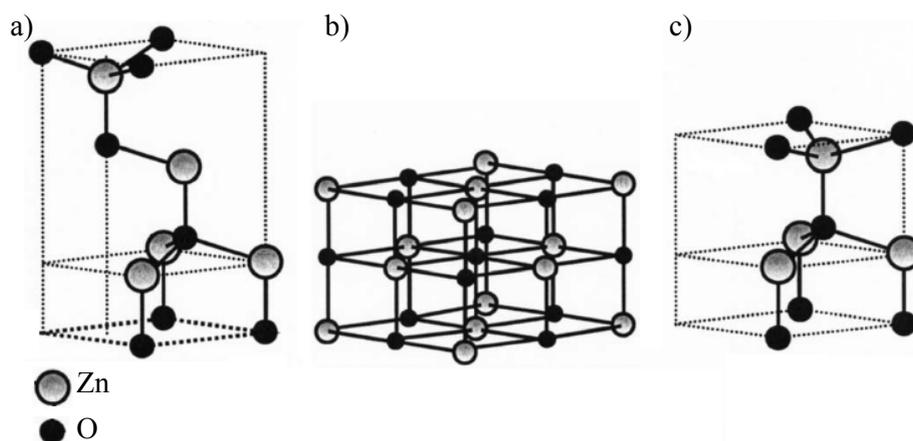


Abbildung 2.5: Modelle der möglichen ZnO Kristallstrukturen. a) Zinkblende, b) Steinsalz (NaCl) und c) hexagonale Wurtzitstruktur [44].

ZnO besitzt eine direkte Bandlücke von 3.44 eV [17] und ist n-leitend, weshalb dieses Material als Fensterschicht für Solarzellen Verwendung findet. Für die n-Leitung sind

überwiegend Sauerstofffehlstellen, sowie Zinkatome auf Zwischengitterplätzen verantwortlich [44]. Wie im Valenzbandspektrum in Abbildung 2.6a zu erkennen, besteht das Valenzband aus Zn 3d und O 2p Zuständen. Im Einklang mit der natürlichen n-Dotierung, liegt das Valenzbandmaximum bei 3.05 eV. Weiterhin weist das LEED-Bild (Abbildung 2.6b) in Übereinstimmung mit dem Wurtzitgitter (Abbildung 2.6c) des ZnO eine hexagonale Struktur auf.

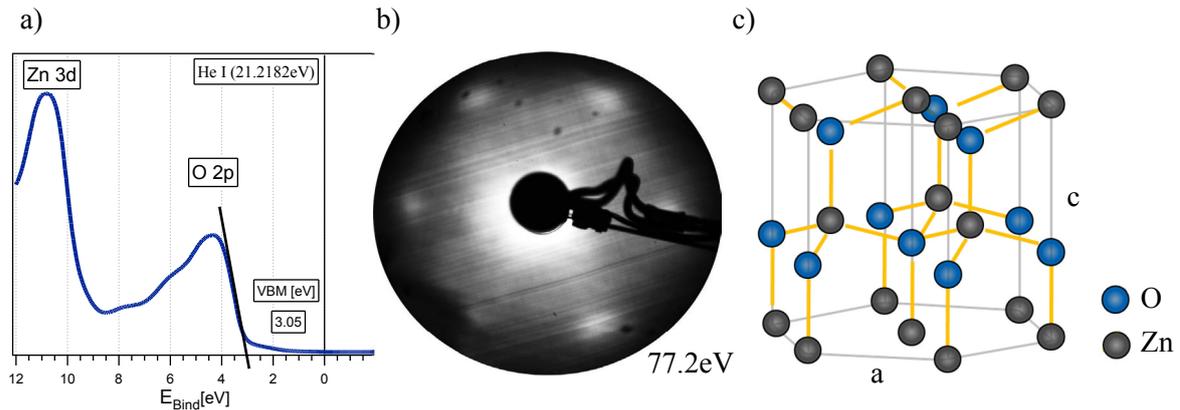


Abbildung 2.6: a) UP-Spektrum einer mittels Xenotaxie auf CuGaSe_2 aufgewachsenen ZnO-Schicht. b) Zugehöriges LEED-Bild der ZnO-Schicht. c) Hexagonale Einheitszelle des Wurtzit-ZnO [33].

2.1.4 Eigenschaften von GaAs

Der binäre III-V Verbindungshalbleiter GaAs kristallisiert wie ZnSe in der Sphalerit-Kristallstruktur. Die Gitterkonstante dieses kubischen Systems beträgt 5.65 \AA [45],[46]. Im Rahmen dieser Arbeit werden mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie Dünnschichten präpariert. Um eine hohe Qualität des epitaktischen Wachstums zu erhalten, dürfen sich die Gitterkonstanten von Substrat (a_S) und Deposit (a_D) nicht zu sehr voneinander unterscheiden. Die Gitterfehlpassung f sollte demnach so gering wie möglich ausfallen.

$$f = \frac{a_S - a_D}{a_D} \quad (2.2)$$

Für das System GaAs/ CuGaSe_2 beträgt $f \approx 0.7\%$. Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich GaAs als Substrat für das epitaktische Aufwachsen der CuGaSe_2 -Schichten benutzt. Die Verwendung von Silizium als Substratmaterial hingegen ergäbe bei einer Gitterkonstanten von Silizium mit $a = 5.43 \text{ \AA}$ eine Gitterfehlpassung von über 3.2%. Darüber hinaus würde Silizium bei höheren Temperaturen mit Kupfer reagieren und

Kupfersilizid bilden [47]. Auch Germanium käme als Substrat nicht in Frage, da dieses Material bereits bei niedrigen Temperaturen mit Kupfer reagiert.

Mit einer direkten Bandlücke von 1.42 eV [48] ist GaAs hervorragend für die Verwendung von Solarzellenmaterialien geeignet.

2.2 Molekularstrahlepitaxie (MBE)

Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Präparation von ein-kristallinen epitaktischen Chalkopyrit-Schichten und deren Analyse. In diesem Kapitel soll die verwendete Methode zur Herstellung der CuGaSe₂-Schichten vorgestellt werden. Ebenso wird auf den Herstellungs-Prozess von CuGaSe₂-ZnO Heterokontakten eingegangen.

2.2.1 MBE-Heteroepitaxie

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden zeichnen sich durch eine hohe Oberflächensensitivität aus, weshalb hohe qualitative Ansprüche an die Probe gestellt werden. Zum einen muss die Probenoberfläche kontaminationsfrei sein. Zum anderen sind zur Bestimmung der Kristallperiodizität mit LEED ein-kristalline Schichten notwendig. Aus diesem Grund wurden die CuGaSe₂-Schichten in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie (eng.: molecular beam epitaxy, kurz: MBE) hergestellt. Durch die Verwendung von ein-kristallinen Substraten ist mit MBE eine Abscheidung von extrem dünnen (einige Monolagen) ein-kristallinen Schichten möglich [49]. Man spricht von Homoepitaxie, wenn Substrat und Schicht aus demselben Material bestehen, und von Heteroepitaxie, wenn unterschiedliche Materialien vorliegen [49]. Im Gegensatz zur Gasphasen-Epitaxie oder Flüssigphasen-Epitaxie erfolgt das Abscheideverfahren bei der MBE physikalisch unter Ultrahochvakuum- (UHV) Bedingungen ($p \leq 10^{-8}$ mbar). Die Auftreffrate von Restgasmolekülen soll damit so gering wie möglich gehalten werden. Eine Faustregel besagt, dass sich, bei einem angenommenen Haftungskoeffizienten von 1, eine Monolage Adsorbate aus Restgasmolekülen bei einem Druck von 10^{-6} mbar nach einer Sekunde an der Oberfläche abgelagert haben können. Durch ein hohes Vakuum wird demnach eine hohe chemische Reinheit der Dünnschicht erreicht. Zusätzlich wird durch UHV-Bedingungen eine große mittlere freie Weglänge L der gasförmigen Depositelemente bereitgestellt.

$$L = \left(\sqrt{2} \cdot \pi \cdot n \cdot d^2 \right)^{-1} \quad (2.3)$$

Dabei sind d der Moleküldurchmesser und n die Konzentration der Gasmoleküle im Vakuum, welche sich durch $n = \frac{P}{k_B \cdot T}$ ermitteln lässt. Bei einem Druck von 10^{-8} mbar beträgt L bereits ca. 1000 m [50]. Der Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten MBE-Kammer wies einen Abstand der Effusionsquellen zum Substrathalter von ca. 30 cm auf. Weiterhin befand sich der Restgas-Dampfdruck im Bereich von 10^{-10} mbar. Somit ist eine Kontamination der Probenoberfläche mit Restgasmolekülen, bzw. eine Wechselwirkung des Molekularstrahls mit Fremdatomen nahezu unmöglich. Resultat sind kontaminationsfreie, monokristalline Schichten, deren Stöchiometrie während des Wachstumsprozesses kontrolliert werden kann [49]. Weiterhin ist aufgrund der geringen Wachstumsrate (max. $1 \mu\text{m/h}$) mit MBE eine monolagengenaue Kontrolle der Schichtdicke möglich, da sich das Kristallwachstum ähnlich wie bei der CBE (engl.: chemical beam epitaxy) abrupt beginnen und abbrechen lässt. Damit sind dünne Schichten mit abrupten Übergängen sowie Vielschichtstrukturen herstellbar. In geheizten abschirmbaren PBN- (pyrolytisches Bornitrit) Tiegeln werden die jeweiligen Elemente bzw. Verbindungen verdampft. Dadurch entstehen Atomar- bzw. Molekularstrahlen, welche auf das ebenfalls geheizte Substrat gerichtet sind.

Auf dem Substrat werden die Elemente bzw. Verbindungen adsorbiert und kristallisieren unter Berücksichtigung der Substratorientierung. Dadurch hat das Substrat einen maßgeblichen Einfluss auf die Qualität der Depositschicht. Um den Einbau von Verspannungen und Fehlstellen im Kristall vorzubeugen, sollte die Gitterfehlpassung

$$f = \frac{a_S - a_D}{a_D} \quad (\text{Gleichung 2.2})$$

so gering wie möglich ausfallen. Weiterhin hängt von der

Substratwahl bzw. der Oberflächenspannung σ von Substrat (σ_s), Deposit (σ_d) und Grenzfläche (σ_g) der resultierende Wachstumsmodus ab. Es werden drei verschiedene Wachstumsarten unterschieden [51].

Als erstes ist hier das Frank van der Merwe- oder auch Lagenwachstum zu nennen. Zu Beginn des Wachstums bilden sich Nukleationskeime mit der Höhe einer Monolage. Zunächst werden die Lücken zwischen den Inseln geschlossen, bevor sich die nächste Monolage auf der ersten bildet. Hier überwiegen die Bindungskräfte zwischen den Deposit- und Substrat-Atomen gegenüber denen aus derselben Schicht. Es gilt $\sigma_s = \sigma_d + \sigma_g$, die Adhäsion überwiegt

hier die Kohäsion. Dadurch wächst das Deposit Monolage für Monolage auf, was bei der Homoepitaxie am besten gegeben ist.

Das Gegenstück zum Lagenwachstum ist das Insel- oder auch Volmer-Weber-Wachstum. Es gilt $\sigma_s \neq \sigma_d + \sigma_g$, das bedeutet die Kohäsion überwiegt die Adhäsion. In diesem Fall bestehen zwischen den adsorbierten Deposit-Atomen untereinander stärkere Bindungskräfte als zwischen den Deposit- und Substrat-Atomen. Ebenso wie beim Frank van der Merwe-Wachstum bilden sich zu Beginn beim Auftreffen der Atome bzw. Moleküle Keime, aus denen in der kondensierten Phase Inseln entstehen. Jedoch scheiden sich in diesem Fall auftreffende Atome/Moleküle bevorzugt auf diesen Inseln, statt auf den Flächen dazwischen ab.

Eine Kombination aus Lagen- und Inselwachstum stellt das Stranski-Krastanov-Wachstum dar. Es gilt wie beim Lagenwachstum $\sigma_s = \sigma_d + \sigma_g$, jedoch unterscheiden sich die Gitterkonstanten von Substrat und Schicht hier deutlich voneinander. Ein Gitterfehler entsteht, welcher bei wachsender Schichtdicke die zunehmende Verspannung durch Inselbildung kompensiert. Das heißt, für die ersten paar Monolagen liegt zunächst ein Frank van der Merwe-Wachstum vor, bis die Kohäsions- die Adhäsionskräfte überwiegen. Dann binden sich die Depositatome bevorzugt untereinander und es entsteht ein Inselwachstum.

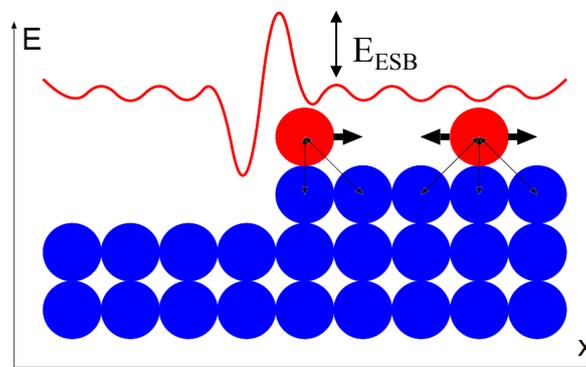


Abbildung 2.7: Querschnitt einer monoatomaren Stufe und schematische Darstellung der Ehrlich-Schwoebel-Barriere (E_{ESB}) eines Atoms an der Oberfläche nach [52], [53].

Ein weiterer Grund für das Inselwachstum ist die geringe Beweglichkeit der Adsorbate durch eine zu hohe Schwoebel-Barriere. Beim Überschreiten einer Stufenkante muss ein Atom eine Energiebarriere überwinden, welche aus der Asymmetrie der Bindungsverhältnisse an der Stufenkante resultiert. Wie in Abbildung 2.7 zu sehen ist, verhindern die Atome am Rand einer Terrasse je nach Höhe der Barriere (abhängig von den beteiligten Elementen), den Übergang eines Atoms, welches sich nah an der Kante befindet, auf die tiefer liegende

Terrasse. Ebenso energetisch ungünstig ist ein Überwinden der Stufe für ein Atom auf die höher gelegene Terrasse. Die Schwoebel-Barriere ist direkt proportional zur Randenergie. Durch das Verhältnis von Rand- zur Flächenenergie entscheidet sich daher, ob ein Insel oder Lagenwachstum begünstigt wird.

Weiterhin hängt das epitaktische Wachstum vom Verhältnis der Symmetrien von Substrat und Deposit ab. Die Oberflächensymmetrie des Substrats bestimmt die Orientierung und Qualität der resultierenden epitaktischen Schicht. Es können folgende drei Fälle auftreten [54].

Bei einer Übereinstimmung der Symmetrie von Substrat und Deposit, wächst das Depositmaterial vollständig einkristallin auf. Diese Wachstumsart nennt man dreidimensionales epitaktisches Wachstum.

Unterschieden sich jedoch die Symmetrien von Deposit und dessen Volumenmaterial dadurch, dass die Depositschicht eine ∞ -zählige Drehachse aufweist, ist ein geordnetes Wachstum der Depositschicht nur in der kristallographischen Richtung dieser ∞ -zähligen Drehachse möglich. Senkrecht zu dieser Ebene verteilen sich Kristallite statistisch. Dieser Fall wird als ein-dimensionales Wachstum bezeichnet.

Besitzt die Depositschicht jedoch eine n -zählige Drehachse, welche durch die Substratsymmetrie vorgegeben ist, tritt der dritte Fall des Wachstums ein. Das ein-dimensionale epitaktische Wachstum weist hier bestimmte substratbedingte Vorzugsrichtungen auf.

Das in dieser Arbeit verwendete Substrat GaAs besitzt durch seine Zinkblendestruktur wie die Chalkopyritstruktur eine tetraedische Verteilung der Atome. Durch die Ähnlichkeit der beiden Strukturen ist es möglich korrespondierende Flächen und Richtungen zu definieren. Aus diesen Flächen ergeben sich die in Tabelle 2.1 dargestellten, für die vorliegende Arbeit relevanten, Epitaxierelationen [33].

Tabelle 2.1: Die für die vorliegende Arbeit interessanten Epitaxie Relationen.

Substrat {hkl}	Deposit {hkl}	Epitaxieart
100	100 / 001	1D, 3D
111	112	1D

In Abbildung 2.8 ist die Symmetrieanpassung des Chalkopyrits für beide Substratorientierungen (100) und (111) veranschaulicht. Für das Chalkopyrit-Wachstum auf

GaAs (100) ist eine Übereinstimmung der Symmetrien von Substrat und Chalkopyrit nur gegeben, wenn sich die c -Achse des Chalkopyrits senkrecht zur Substratoberfläche ausrichtet (vgl. Abbildung 2.8a). Ausschließlich in diesem Fall liegt ein drei-dimensionales Wachstum vor. Orientiert sich die c -Achse in der Substratoberflächenebene, erhält man ein ein-dimensionales Wachstum. Dabei können zwei um 90° rotierte Orientierungen aufgrund der niedrigen Symmetrie des Chalkopyrits auftreten [33].

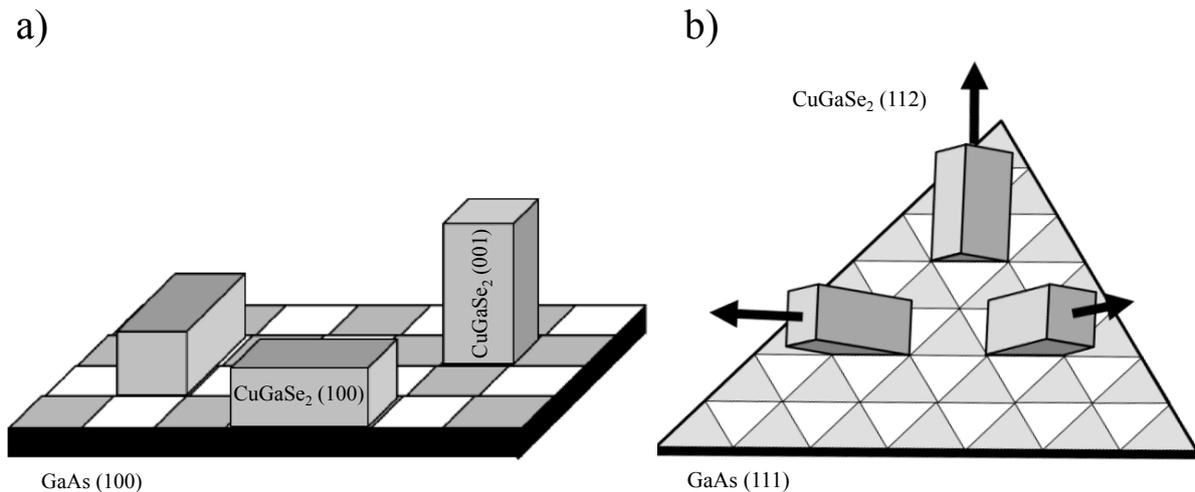


Abbildung 2.8: Orientierungsmöglichkeiten des CuGaSe₂ Kristalls für das epitaktische Wachstum auf a) GaAs (100) und b) GaAs (111), reproduziert nach [33].

Beim Wachstum auf GaAs (111) ist in Abbildung 2.8b die Ausbildung von drei Domänen zu erkennen. Durch die im Vergleich zum Substrat reduzierte Symmetrie der Chalkopyrit-Schicht wächst die Epi-Schicht in diesem Fall ein-dimensional in der [112]-Richtung auf. Es sind bezüglich des (111) Zinkblende-Oberflächengitters drei um 120° gegeneinander verdrehte Orientierungen möglich.

Die Ausbildung der Rotationsdomänen kann durch die Verwendung von Substraten mit Vizinalflächen unterdrückt werden. Diese weisen durch eine geringe Fehlorientierung in regelmäßiger Folge monoatomare Stufen auf, wodurch sich das Wachstum auf solchen Flächen vom Wachstum auf glatten Flächen unterscheidet [55]. Aufgrund der Ehrlich-Schwoebel-Barriere wird die Nukleation von Atomen an den Stufenkanten begünstigt. Für das ein-dimensionale Wachstum ergibt sich dadurch eine bevorzugte Orientierung. Gleichzeitig werden Domänen unterdrückt, welche von dieser Orientierung abweichen [33].

Weiterhin ist eine Erhitzung des Substrats während des Wachstumsprozesses notwendig, um die Beweglichkeit der Adsorbatsbestandteile sowie deren Reaktion miteinander gewährleisten

zu können. Wählt man die Substrattemperatur zu gering, können sich die Atome/Moleküle an der Oberfläche nicht richtig ordnen. Eine zu hohe Substrattemperatur führt dazu, dass die verdampften Materialien nicht auf der Oberfläche adsorbieren, sondern sofort wieder desorbiert werden. Außerdem kann eine deutlich zu hohe Wachstumstemperatur das Substrat zerstören. Eine Optimierung der Wachstumstemperatur ist daher unabdingbar, stellt sie doch auch die Aktivierungsenergie bereit, die zur Reaktion an der Oberfläche notwendig ist. Zusätzlich hat die Temperatur des Substrats auch Einfluss auf eine mögliche Diffusion von beteiligten Elementen (vgl. Kapitel 4.3). Durch die notwendige hohe Substrattemperatur während des Wachstumsprozesses ist eine Änderung der Gitterfehlpassung aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht möglich.

Beim Abscheidvorgang mit MBE wird das Wachstum meist von einer Komponente vorgegeben. So wird zum Beispiel beim Abscheiden von GaAs der Wachstumsprozess durch das Gallium bestimmt. Dabei werden die Gallium-Quellentemperatur sowie die Substrattemperatur so eingestellt, dass sich lediglich eine Monolage Gallium an der Substratoberfläche abscheidet. Arsen hingegen wird im Überschuss angeboten, wodurch das gesamte Gallium abreagieren kann. Beim Abscheidvorgang von CuGaSe_2 , wird das Wachstum von den Metallen Kupfer und Gallium vorgegeben, während Selen im Überschuss angeboten wird.

2.2.2 Metallorganische Molekularstrahlepitaxie (MOMBE)

Die metallorganische Molekularstrahlepitaxie (eng.: metal organic molecular beam epitaxy, kurz: MOMBE) vereint wichtige Vorteile der MBE und metallorganischen bzw. chemischen Gasphasenabscheidung (MOVPE bzw. CVD). Durch die Verwendung gasförmiger Ausgangsstoffe lässt sich der Materialfluss präzise kontrollieren, womit die MOMBE auch für großflächige Abscheidungen anwendbar ist. Gleichzeitig ist durch den gerichteten Molekularstrahl eine kontrollierte Abscheidung im Monolagenbereich möglich und somit die Präparation von abrupten Halbleiter-Heterokontakten [56],[50],[57]. Anders als bei der MBE, bei der die Element-Quellen auf hohe Temperaturen gebracht werden müssen, um Molekularstrahlen zu erzeugen, werden bei der MOMBE Gasstrahlen ohne deutliche Erwärmung aus Precursoren erzeugt. Die Ausgangsstoffe besitzen hohe Dampfdrücke, wodurch eine zusätzliche Erhitzung der Quellen überflüssig ist. Der Einlass der gasförmigen Precursoren in die Kammer erfolgt dann über Dosierventile. Für die in der vorliegenden Arbeit relevante Abscheidung von ZnO herrschte in der MOMBE-Kammer während des Wachstumsprozesses ein Druck von ca. 10^{-5} mbar. Somit ist die mittlere freie Weglänge der

Moleküle (siehe Gleichung 2.3) größer als der Abstand von Auslass zum Substrat (hier ca. 30 cm). Bei diesem Druck ist auch eine Reaktion im Strahl ausgeschlossen. Die gerichteten Molekularstrahlen treffen auf das geheizte Substrat, wo die Reaktion der Ausgangsstoffe stattfindet. Es muss eine „saubere“ Reaktion ablaufen, wie beispielsweise bei der Herstellung von GaAs unter Verwendung von Trimethyl-Gallium und Arsin [58]. Das Methyl am Gallium reagiert mit dem Wasserstoff vom Arsin und es entsteht als Nebenprodukt Methan, welches abgepumpt werden kann. Übrig bleibt GaAs auf dem geheizten Substrat.



2.3 Analysemethoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die in dieser Arbeit verwendeten Oberflächen-Analysemethoden erläutert. Informationen über die Oberflächenstöchiometrie, das Valenzband sowie den chemischen Bindungszustand der beteiligten Elemente konnten durch die Photoelektronen-Spektroskopie (PES) erhalten werden. Weiterhin ist mit dieser Methode für Heterokontakte auch eine Bestimmung der Bandanpassung möglich.

Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe von niederenergetischer Elektronen Streuung (eng.: low energy electron diffraction, kurz: LEED) untersucht. Ex-situ erfolgte eine Analyse der Morphologie der Oberfläche sowie eine Schichtdickenbestimmung mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (eng.: scanning electron microscopy, kurz: SEM).

2.3.1 Photoelektronen-Spektroskopie (PES)

Die Grundlage für PES bildet der äußere photoelektrische Effekt, für dessen theoretische Erklärung [59] Albert Einstein im Jahr 1922 den Nobelpreis erhielt. Durch die Bestrahlung eines Festkörpers mit Photonen wird eine Emission von Elektronen induziert. Die PES wird in Abhängigkeit der Anregungsenergien meist in zwei Bereiche unterteilt. Die Photonenenergie bei der XPS (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy) beträgt einige keV, bei der UPS (eng.: ultraviolet photoelectron spectroscopy) hingegen nur einige eV. Demnach werden mit Hilfe der XPS überwiegend Rumpfelektronen angeregt. Die UPS erlaubt eine Analyse von Valenzbandzuständen [60]. Zwar ist auch mit XPS eine Valenzbandspektroskopie möglich,

jedoch erzielt man mit UPS in diesem Bereich eine höhere Auflösung sowie einen erhöhten Wirkungsquerschnitt.

Das Photon überträgt seine Energie auf das Elektron. Dieses kann den Festkörper nur dann verlassen, wenn die Photonenenergie $h\nu$ (h : Plancksches Wirkungsquantum und ν : Frequenz des anregenden Photons) größer als die Summe von Bindungsenergie des Elektrons E_{Bind} und Austrittsarbeit ϕ des Materials ist. Nach der Energieerhaltung ergibt sich daher folgender Zusammenhang für die kinetische Energie E_{kin} des Photoelektrons:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{Bind}} - \Phi \quad (2.5)$$

Bei konstanter und bekannter Anregungsenergie lässt sich Gleichung 2.5 nach E_{Bind} umformen zu:

$$E_{\text{Bind}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi \quad (2.6)$$

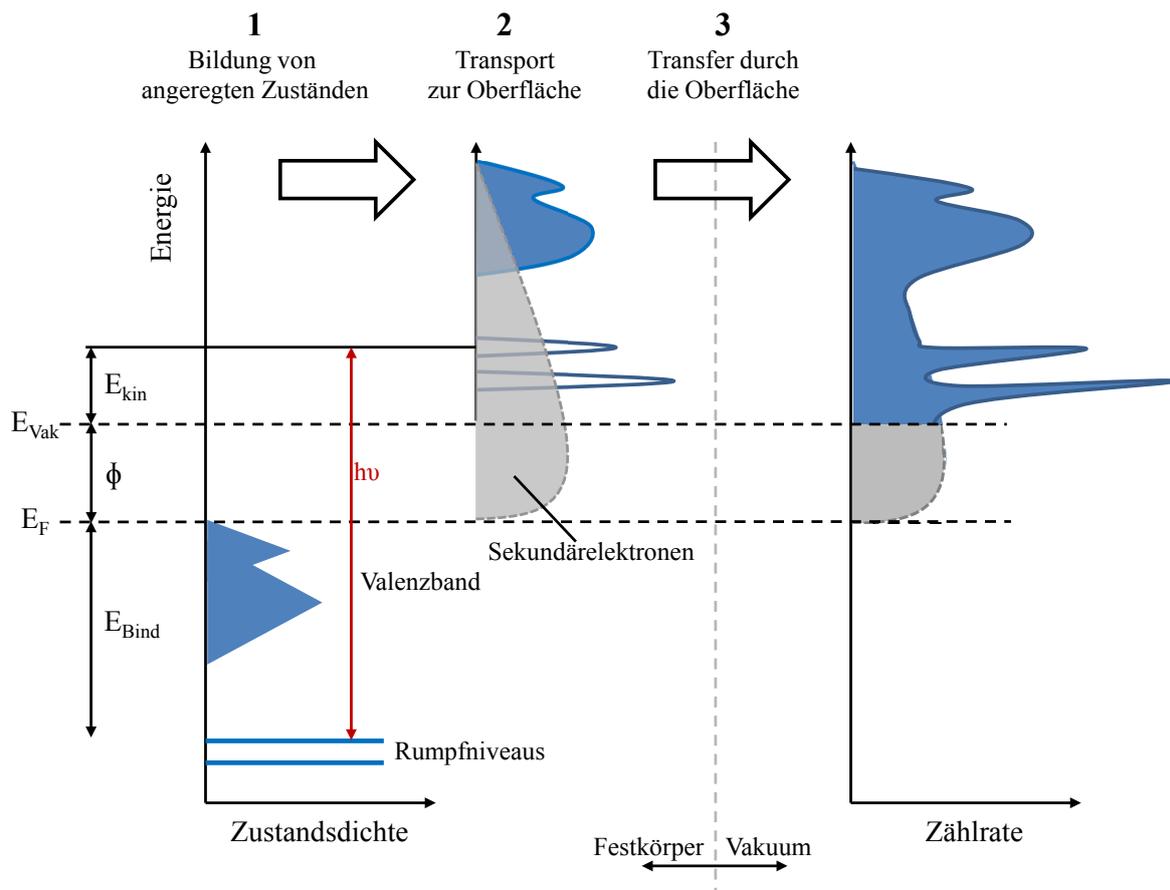


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Photoemissions-Prozesses, reproduziert nach [61],[62],[63].

Unter Verwendung eines Energiefilters für die emittierten Elektronen ist die Darstellung einer energieaufgelösten Intensitätsverteilung möglich. Der Prozess der Photoelektronen-Emission wird oft durch ein Drei-Stufen Modell beschrieben [61]. Wie in Abbildung 2.9 gezeigt, setzt sich der Emissionsprozess eines Photoelektrons nach dem Modell aus folgenden voneinander unabhängigen Prozessen zusammen. 1.) Anregung des Elektrons im Festkörper, 2.) Transport des Elektrons zur Oberfläche und 3.) dem Austritt ins Vakuum.

1.) Anregung des Elektrons im Festkörper durch Photoabsorption

Die Wechselwirkung eines Photons mit einem Elektron wird als Störungsrechnung 1. Ordnung behandelt. Mit Hilfe von *Fermis Goldener Regel* lässt sich die Übergangswahrscheinlichkeit ω_{EA} eines Grundzustandes $|\Psi_A\rangle$ in einen angeregten Endzustand $|\Psi_E\rangle$ beschreiben. Die Anregung findet durch ein Photon statt, dessen elektromagnetisches Vektorpotenzial \mathbf{A} betrachtet wird. Dabei wird eine kleine Störung Δ für die Übergangswahrscheinlichkeit ω_{EA} in Abhängigkeit von der Zeit angenommen. Der Störungsoperator Δ beinhaltet unter anderem die Wechselwirkung des Vektorpotentials \mathbf{A} mit dem Impuls \mathbf{p} des Elektrons vor der Anregung [61].

$$\omega_{EA} \propto \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_E | \Delta | \Psi_A \rangle \right|^2 \delta(E_E - E_A - h\nu) \quad (2.7)$$

$$\Delta = \frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) - e\theta + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A} \quad (2.8)$$

Die Verwendung von $\mathbf{p} = i\hbar\nabla$ führt zur Relation $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + i\hbar(\nabla \cdot \mathbf{A})$. Benutzt man zusätzlich die Lorenz Eichung für das skalare Potential $\theta = 0$ sowie die Dipolnäherung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ (die Wellenlänge ist groß gegenüber der Gitterkonstanten) und vernachlässigt den Term $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ welcher nur für Zwei-Photonenprozesse von Bedeutung ist, so erhält man für den Störungsoperator [64]:

$$\Delta = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \quad (2.9)$$

Für eine konkrete kinetische Energie E_{kin} sowie einen Wellenvektor \mathbf{k} ergibt sich eine direkte Proportionalität der Intensität der Photoemission $I(E_{\text{kin}}, \mathbf{k})$ zur Übergangswahrscheinlichkeit aller Anfangs- und Endzustände [64].

$$I(E_{\text{kin}}, \mathbf{k}) \propto \sum_{A,E} \left| \langle \Psi_E | \Delta | \Psi_A \rangle \right|^2 \delta\left(E_{\text{kin}} + E_E(\vec{k}) - E_A(\vec{k}) - h\nu\right) \quad (2.10)$$

Damit wird das Photoelektronen-Spektrum der mit $h\nu$ angeregten Elektronen für diskrete und kontinuierliche Endzustände wiedergegeben.

2.) Elektronentransport zur Festkörperoberfläche

Auf dem Weg an die Oberfläche können die Elektronen durch Wechselwirkungen an Energie verlieren. Inelastische Stöße mit noch gebundenen Elektronen erzeugen Sekundärelektronen geringerer Energie, welche im XP-Spektrum zum strukturlosen Untergrund beitragen. Auch eine Wechselwirkung mit dem durch die Emission erzeugten Lochs verringert in diesem Energiebereich die kinetische Energie des davonfliegenden Photoelektrons. Durch diese Effekte sind die Lebensdauer sowie die mittlere freie Weglänge (engl.: inelastic mean free path, kurz: IMFP) begrenzt.

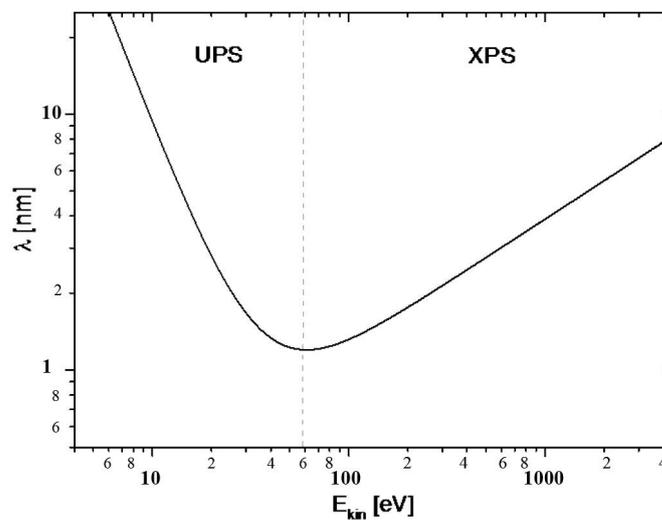


Abbildung 2.10: Mittlere freie Weglänge der Elektronen in CuGaSe₂, reproduziert nach [65],[66]. Die jeweiligen Arbeitsbereiche der beiden PES Methoden sind gekennzeichnet.

Die IMFP gibt die Distanz zwischen zwei Streuprozessen an. Für die PES sind jedoch nur ungestreute Photoelektronen von Bedeutung. Daher gibt die IMFP gleichzeitig auch die Informationstiefe dieser Analysemethode wieder. Für anorganische Verbindungen kann die IMPF (in Monolagen) durch folgende empirische Formel ausgedrückt werden [65]:

$$\lambda_{ML}(E_{kin}) = \frac{2170}{E_{kin}^2} + 0.72 \cdot \sqrt{d_{ML} \cdot E_{kin}} \quad (2.11)$$

Durch Kenntnis der Kristallstruktur sowie der Gitterparameter von CuGaSe₂ (siehe Kapitel 2.1.1) kann die Dicke einer Monolage d_{ML} erhalten und somit die IMPF in Nanometern ausgedrückt werden.

Eine Darstellung ist durch die Abbildung 2.10 gegeben. Typische Werte für die IMPF in der PES liegen zwischen 0.5 – 3.5 nm und können zum Beispiel durch die Verwendung von harter Röntgenstrahlung noch erhöht werden.

3.) Austritt der Photoelektronen ins Vakuum

Nach Überwindung der Austrittsarbeit des Materials können die Photoelektronen, die nah genug an der Oberfläche sind, den Festkörper verlassen. Dazu müssen die Elektronen ausreichend kinetische Energie besitzen, um das Potential $V = \phi + E_0$ zu überwinden. E_0 entspricht hier der Energie des unteren Valenzbandes. Durch den Austritt aus dem Festkörper wird der Impuls des Elektrons \mathbf{p} (in Richtung der Oberfläche) beeinflusst. Die parallele Komponente \mathbf{p}_{\parallel} bleibt erhalten, nur die senkrechte Komponente \mathbf{p}_{\perp} verringert sich [67]. Dabei ist die Wellenfunktion eines Zustandes keine einzelne ebene Welle, sondern eine Blochwelle mit ebenen Wellen Anteilen. Jede Komponente hat die Möglichkeit sich an eine aus dem Festkörper austretende Welle anzukoppeln [61], die man wie eine LEED-Welle bei der entsprechenden Energie beschreiben kann.

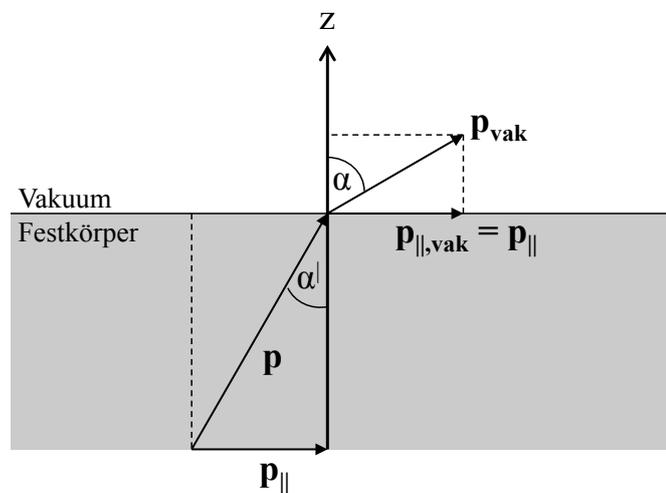


Abbildung 2.11: Impuls-Relationen beim Übergang eines Elektrons vom Festkörper ins Vakuum, reproduziert nach [61].

Für Elektronen mit nicht ausreichender Energie bzw. mit einem Impuls kleiner als ein bestimmter kritischer Impuls \mathbf{p}^k kommt es durch das Oberflächenpotential zur Totalreflektion dieser Elektronen zurück in das Volumen. Elektronen mit $\mathbf{p} > \mathbf{p}^k$ werden zur Oberfläche hin gebrochen. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2.11

schematisch veranschaulicht. Nach dem Snelliuschen Brechungsgesetz ergibt sich folgende Relation:

$$\vec{p}_{\parallel} = \sin \alpha \sqrt{\left(\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}\right)} = \sin \alpha \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_E - E_0)} \quad (2.12)$$

Aufgrund des elektrischen Kontakts von Probe und Spektrometer muss eine Korrektur der Austrittsarbeit ϕ vorgenommen werden.

$$E_{Bind} = h\nu - E_{kin} - (\Phi - (\Phi - \Phi_S)) = h\nu - E_{kin} - \Phi_S \quad (2.13)$$

Die Austrittsarbeit des Spektrometers ϕ_S ist bekannt, wodurch eine Kalibrierung anstatt auf das Vakuumniveau auf das Fermi-Niveau möglich ist.

Die Bindungsenergie setzt sich aus vier unterschiedlichen Beiträgen zusammen [63].

$$E_{Bind} = E_{Bind}^0 + \Delta E_{chem} + \Delta E_{Mad} + \Delta E_{relax} \quad (2.14)$$

Es wird zwischen Anfangs- und Endzustandseffekten unterschieden. Beiträge zur Bindungsenergie, welche nicht durch die Wechselwirkung des Photons mit dem Festkörper entstanden sind, werden als Anfangszustandseffekte bezeichnet. Hier findet bereits vor der Emission eines Photoelektrons eine Energieniveau-Verschiebung der Elektronen statt. Demnach werden Einflüsse auf die Bindungsenergie, welche erst durch den Prozess der Photoelektronenemission entstehen, als Endzustandseffekte bezeichnet. Im Folgenden sollen die vier Beiträge zur Bindungsenergie näher betrachtet werden.

1.) Atomarer Grundbeitrag E_{Bind}^0

Da jedes Element eine einzigartige elektronische Struktur besitzt, resultieren elementspezifische Bindungsenergien der Elektronen einer Atomschale. Durch diesen chemischen Fingerabdruck ist eine Elementzuordnung aus PE-Spektren möglich [68]. Damit gehört dieser Beitrag zur Bindungsenergie zu den Anfangszustandseffekten.

2.) Chemische Verschiebung ΔE_{chem}

Durch chemische Verbindungen von Elementen, kommt es aufgrund unterschiedlicher Elektronegativitäten der Bindungspartner und dem daraus resultierendem Valenzelektronentransfer zu Partialladungen. Dieser Transfer erfolgt immer in die Richtung der größeren Elektronegativität. Durch ΔE_{chem} sind daher eine Bestimmung der effektiven Ladung sowie der Einfluss der nächsten Nachbaratome möglich. Liegt

eine positive Partiaalladung vor, resultiert daraus eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien. Das emittierte Photoelektron muss zusätzlich die Anziehungskraft der positiven Ladung überwinden. Im Gegensatz dazu impliziert eine negative Partiaalladung eine Verschiebung hin zu niedrigeren Bindungsenergien. Diese Verschiebung ist direkt proportional zum Unterschied der Elektronegativitäten der beteiligten Elemente. Auch hierbei handelt es sich um einen Anfangszustandseffekt.

3.) Madelung-Term ΔE_{Mad}

Der Einfluss der übernächsten Nachbarn wird mit Hilfe des Madelung-Terms ausgedrückt. Zudem beinhaltet er das elektrische Potential der Gitterbausteine am Ort des Zentralatoms. Dieser Beitrag wirkt der chemischen Verschiebung entgegen und kann diese sogar vollständig kompensieren. Jedoch tritt er nur in Ionenkristallen auf [54]. Wie die vorangegangenen Beiträge ist auch dieser ein Anfangszustandseffekt.

4.) Relaxations-Term ΔE_{relax}

Der Endzustandseffekt ΔE_{relax} beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Photoelektron und dem nach der Emission kurzzeitig existierenden Loch. Dieser Beitrag kann ebenfalls eine Kompensation des Beitrags ΔE_{chem} bewirken. Das entstandene Rumpf-Loch kann als positive Ladung aufgefasst werden und wechselwirkt mit dem davonfliegenden Photoelektron. Dieses muss zusätzlich die Anziehungskraft des Loches überwinden, um den Festkörper verlassen zu können. Daraus resultiert eine Verschiebung der Bindungsenergie hin zu höheren Energien. Valenzelektronen können das entstandene Loch teilweise vom Photoelektron abschirmen, was den Beitrag des ΔE_{relax} reduziert. In welchem Maße diese Abschirmung erfolgt, hängt von der chemischen Umgebung des betreffenden Elements ab. Liegt eine Verbindung mit einem anderen Element höherer Elektronegativität vor, stehen zur Abschirmung des Loches weniger Valenzelektronen zur Verfügung, als bei einer chemischen Bindung mit einem Element niedrigerer Elektronegativität.

Bestandteile des XP-Spektrums

Neben den Photoemissionspeaks enthält ein XP-Übersichtsspektrum eine Reihe weiterer Strukturen und Informationen. Diese sollen anhand eines aufgenommenen CuGaSe_2 -Spektrums (siehe Abbildung 2.12) genannt und kurz erläutert werden.

Um eine verlässliche Energieskala zu erhalten, ist im Vorfeld einer Halbleiter Messung eine Referenzmessung mit Hilfe eines Metalls durchzuführen. Dazu diente in dieser Arbeit ein Gold-Einkristall. Durch Messung des Au 4f-Niveaus sowie der Valenzbandkante (ebenfalls Abbildung 2.12) konnte die Nullposition der Energieskala zuverlässig bestimmt werden. Solange die Anlage unter UHV-Bedingungen betrieben wird, kann auch davon ausgegangen werden, dass dieser Wert keiner Änderung unterliegt. Zusätzlich ist eine Erdung der Probe nötig, um eine Aufladung und eine daraus resultierende konstante Verschiebung des Spektrums zu verhindern.

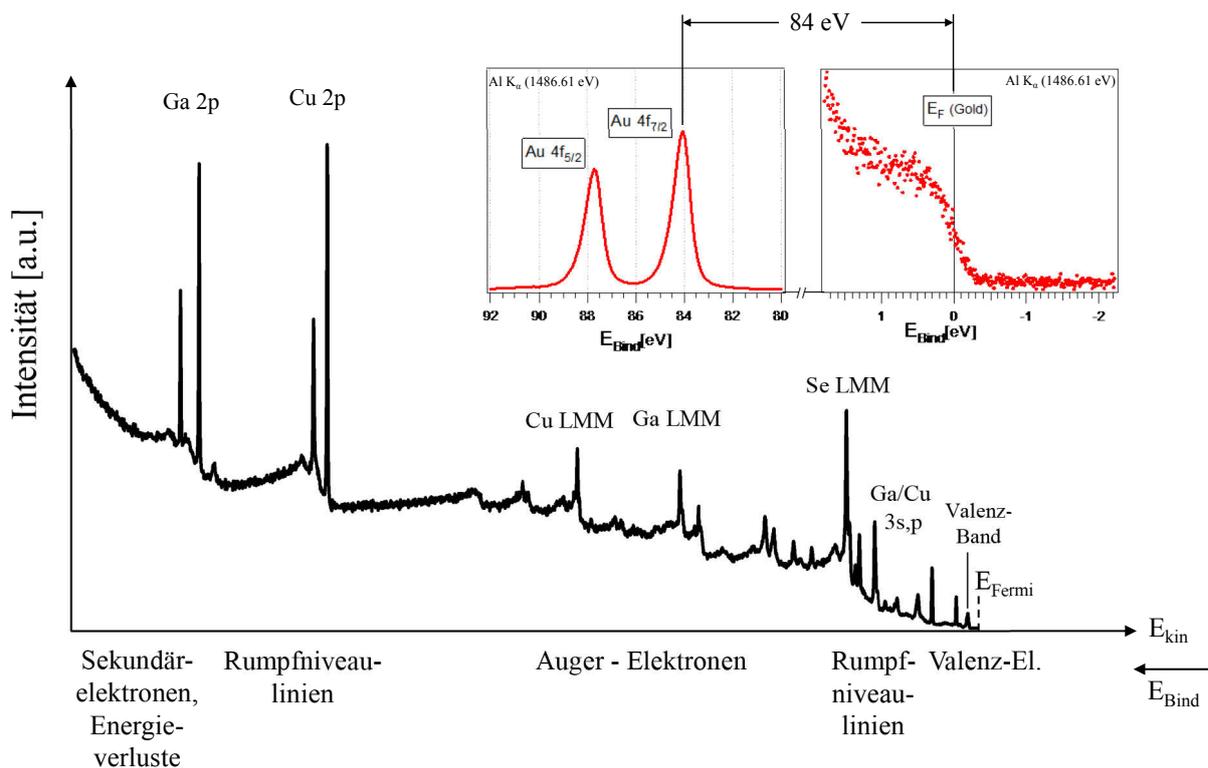


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Bestandteile eines CuGaSe_2 XP-Übersichtsspektrums sowie Kalibrierung der Energieskala mit Hilfe einer Gold-Messung.

Sekundärelektronenuntergrund

Im Bereich des Spektrums mit niedrigster kinetischer und höchster Bindungsenergie werden die charakteristischen Photoemissionslinien des Spektrums zunehmend von einem kontinuierlichen Untergrund überlagert. Dieser entsteht durch Sekundärelektronen (vgl. Schritt 2 des Photoemissionsprozesses in Kapitel 2.3.1), welche keine diskreten Energieverteilungen aufweisen.

Rumpfniveaulinien

Für etwas niedrigere Bindungsenergien erscheinen im abgebildeten Spektrum die Rumpfniveau-Peaks der kernnahen Schalen von Gallium und Kupfer. Für p, d oder f Orbitale ist eine Aufspaltung der Linien in Dupletts bzw. Multipletts zu erkennen [61]. Die Spin-Bahn-Kopplung wird durch den Gesamtdrehimpuls j beschrieben, welcher sich aus der Quantenzahl des Bahndrehimpulses l sowie der Spinquantenzahl s zusammensetzt [69]. Mit der Hauptquantenzahl n ergibt sich folgende Relation:

$$j = |l \pm s| \quad \text{mit } l \leq n-1 \quad \text{und } s = \frac{1}{2} \quad (2.15)$$

Spins von Elektronen, die gepaart vorliegen, heben sich gegenseitig auf. Durch die Photoemission wird ein Elektron aus einer Schale entfernt, was die Erzeugung eines ungepaarten Elektrons zur Folge hat. Dieses Elektron sowie das emittierte, können in zwei unterschiedlichen Energiezuständen vorliegen. Das bedeutet für das Photoelektron, dass zwei verschiedene kinetische Energien möglich sind. Für $j = l-s$ ist eine niedrigere, für $j = l+s$ eine höhere kinetische Energie zu erwarten. Daraus resultiert im Spektrum eine Duplett- bzw. Multiplettaufspaltung. Hierbei ist eine Häufigkeitsverteilung der möglichen Kopplungszustände zu beachten, welche $2j+1$ beträgt [63]. Dadurch ist eine Berechnung des Intensitätsverhältnisses I für den jeweiligen Gesamtdrehimpuls möglich.

$$\frac{I\left(j = \frac{1}{2}\right)}{I\left(j = \frac{3}{2}\right)} = \frac{2\left(l - \frac{1}{2}\right) + 1}{2\left(l + \frac{1}{2}\right) + 1} = \frac{2l}{2l + 2} = \frac{l}{l + 1} \quad (2.16)$$

Mit Hilfe von Gleichung 2.16 lässt sich eine Übersicht der Spin-Bahn-Kopplungsparameter und der daraus resultierenden Flächenverhältnisse erstellen.

Tabelle 2.2: Flächenverhältnisse der Spin-Bahn-Aufspaltungen für die jeweiligen Orbitale nach Gleichung 2.16.

Bahndrehimpulsquantenzahl l	Orbitalbezeichnung	Gesamtdrehimpuls j	Flächenverhältnis
0	s	1/2	
1	p	1/2, 3/2	1:2
2	d	3/2, 5/2	2:3
3	f	5/2, 7/2	3:4

Die Größe der Aufspaltung ist für jedes Element spezifisch. Die relevanten Duplett-Aufspaltungen für CuGaSe_2 betragen 26.84 eV (Ga 2p), 19.8 eV (Cu 2p) und 0.86 eV (Se 3d) [68]. Es handelt sich um einen Anfangszustandseffekt [63].

In definiertem Abstand zu den Photoemissionslinien sind zudem Elektronenenergieverlustpeaks zu beobachten, welche häufig durch Plasmonenanregung erzeugt werden. Die kollektiven Elektronenschwingungen (Plasmonen) werden durch die Emission des Photoelektrons angeregt. Dieses Photoelektron gibt einen definierten Teil seiner Energie an das Kollektiv ab. Man spricht auch von Plasmonensatellitenpeaks [63].

Auger-Elektronen

Den „mittleren“ Bereich des XP-Spektrums in Abbildung 2.12 dominieren die Auger-Elektronen. Der gleichnamige Effekt ist ein Folgeprozess des Photoeffekts.

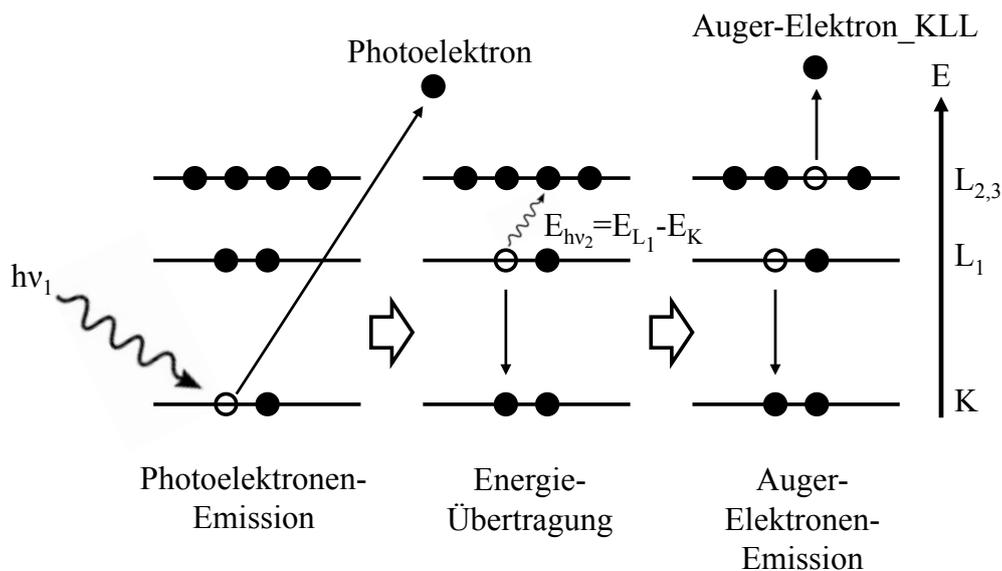


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Auger-Prozesses für ein Auger-Elektron der Nomenklatur KLL, reproduziert nach [9].

Durch die Emission eines Photoelektrons wird ein Loch erzeugt, welches mit einem Elektron eines höheren Energieniveaus rekombinieren kann. Die Energiedifferenz der beiden Niveaus kann auf ein weiteres Elektron eines höheren Energieniveaus übertragen werden und dieses emittieren [70]. Dadurch entsteht ein Zwei-Loch-Endzustand [9].

Wird die Energiedifferenz hingegen in Form eines Photons abgegeben, ohne dass dieses mit einem Elektron wechselwirkt, kommt es zur klassischen Röntgenemission.

Im Gegensatz zu Photoelektronen lassen sich Auger-Elektronen unabhängig von der Anregungsenergie immer bei gleicher jeweiliger kinetischer Energie lokalisieren, da ihre Energie nur von der Energiedifferenz der beteiligten Schalen abhängt. Diese Energiedifferenzen sind für jedes Element einzigartig, sodass mit Hilfe einer Analyse von Auger-Elektronen der chemische Bindungszustand der vorliegenden Elemente untersucht werden kann. Dazu wird der Augerparameter α verwendet, welcher sich aus der Summe der Bindungsenergie des Photoemissionspeaks und der kinetischen Energie der dazugehörigen Augerlinie zusammensetzt [68].

$$\alpha = E_{\text{Bind}}(\text{Photoelektron}) + E_{\text{kin}}(\text{Auger - Elektron}) \quad (2.17)$$

Die Kombination von Bindungs- und kinetischer Energie führt dazu, dass Einflüsse von beispielsweise Oberflächendipolen oder Dotierung in Halbleitern kompensiert werden, welche eine konstante Verschiebung des Spektrums verursachen.

Satelliten

Durch „Shake-up“- bzw. „Shake-off“-Prozesse können in der Nähe der Hauptemissionslinien weitere Peaks auftreten. Das Photoelektron kann auf seinem Weg durch den Festkörper einen Teil seiner Energie auf ein Valenzelektron übertragen, wodurch das Photoelektron an kinetischer Energie verliert und folglich im Spektrum bei höherer Bindungsenergie detektiert wird. Man spricht von einem Shake-up Prozess, wenn durch den Energieübertrag das Elektron angeregt wird, aber dennoch gebunden bleibt. Ein Shake-off Prozess liegt demzufolge vor, wenn das Elektron ebenfalls emittiert wird [63].

Das UP-Spektrum

Um mit Hilfe der PES das Valenzband näher zu analysieren, erfolgt die Anregung nicht mit Röntgenstrahlung sondern unter Verwendung ultravioletter Strahlung (He I bzw. He II). Diese Art der PES wird UPS genannt und ermöglicht eine erhöhte Oberflächenempfindlichkeit (vgl.

Abbildung 2.10) und Energieauflösung. Mit Hilfe der UPS können wichtige Informationen über das zu untersuchende Material gewonnen werden. Durch lineare Extrapolation der Sekundärelektronen- bzw. der Valenzbandkante können Austrittsarbeit ϕ bzw. Valenzbandmaximum VBM [18] (für Halbleiter) bestimmt werden. Die Summe aus diesen beiden Werten führt zur Ionisierungsenergie E_{Ion} .

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Halbleiter untersucht. Da zur Analyse, die Bindungsenergie auf das Fermi-Niveau kalibriert wurde, kann sich das gesamte Photoemissionsspektrum aufgrund von Bandverbiegungen, Dotierungen sowie Oberflächendipolen in der Größenordnung der Bandlücke verschieben. In Abbildung 2.14 ist zunächst die Flachbandsituation eines Halbleiters in Form eines PE-Spektrums dargestellt.

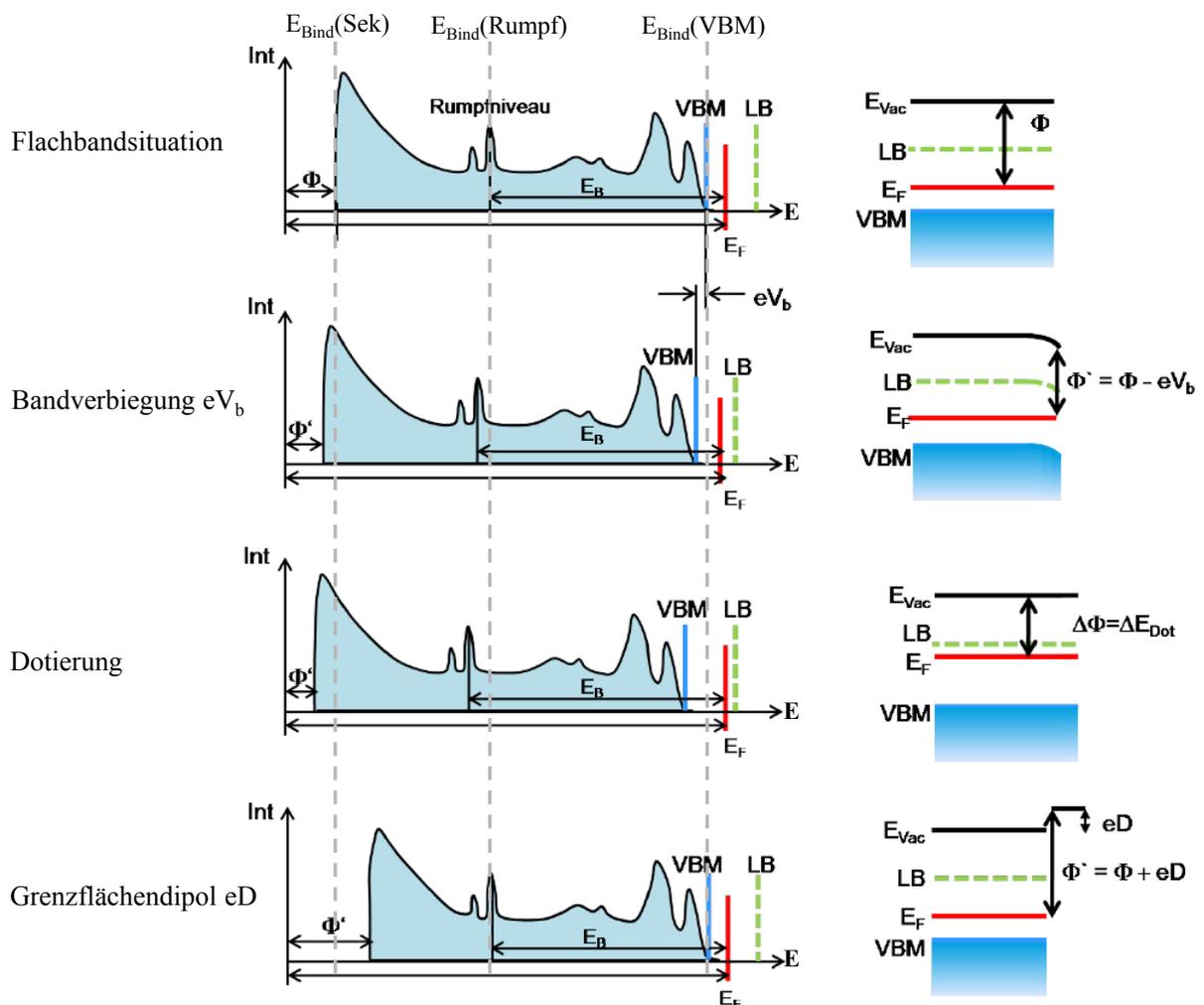


Abbildung 2.14: Auswirkung von Bandverbiegung, Dotierung und Oberflächendipolen auf Halbleiter-Photoemissionsspektren nach [33],[71].

Der Abstand von VBM zu einem Bezugs-Rumpfniveau ist für jedes Material eine charakteristische Größe. Weiterhin kann aus der relativen Position des VBM zum Fermi-Niveau im Falle einer Flachbandsituation die Dotierung bestimmt werden.

Liegt durch eine Grenzflächenladung eine Bandverbiegung eV_b oder eine veränderte Dotierung vor, verschiebt sich das gesamte Spektrum um eV_b bzw. ΔE_{Dot} . Das Auftreten eines Oberflächendipols verschiebt hingegen lediglich die Sekundärelektronenkante, wodurch die Austrittsarbeit und die Ionisierungsenergie um eD angepasst werden.

Theorie der Bandanpassung

Werden zwei unterschiedliche Halbleitermaterialien in Kontakt gebracht, nehmen die Energiebänder in Abhängigkeit ihrer elektronischen Struktur zueinander eine bestimmte Position ein. Für einen abrupten Grenzflächenübergang innerhalb weniger Ångström, findet keine Änderung der elektronischen Zustände statt [72]. In diesem Fall lässt sich eine Bandanpassung durch den Unterschied von Valenzbandmaxima sowie Leitungsbandminima der beiden Halbleiter bestimmen. Dabei ist die Festlegung eines Referenzniveaus von elementarer Bedeutung. Dieses Referenzniveau kann als Analogon zum Fermi-Niveau im Homokontakt p-n-Übergang angesehen werden.

Eine Dünnschichtsolarzelle besteht aus mehreren Schichten (vgl. Abbildung 1.1). Für die Transporteigenschaften und somit den Wirkungsgrad ist eine optimale Bandanpassung der einzelnen Schichten zueinander von entscheidender Wichtigkeit.

Die meisten älteren Modelle zur Bestimmung der Bandanpassung basieren auf *intrinsic reference levels*. Jedem Material wird individuell ein Energie-Referenzniveau innerhalb seiner elektronischen Struktur zugeordnet. Diese Referenzniveaus gleichen sich beim Kontakt beider Materialien an (Abbildung 2.15). Damit ist die energetische Lage von Valenz- und Leitungsband festgelegt.

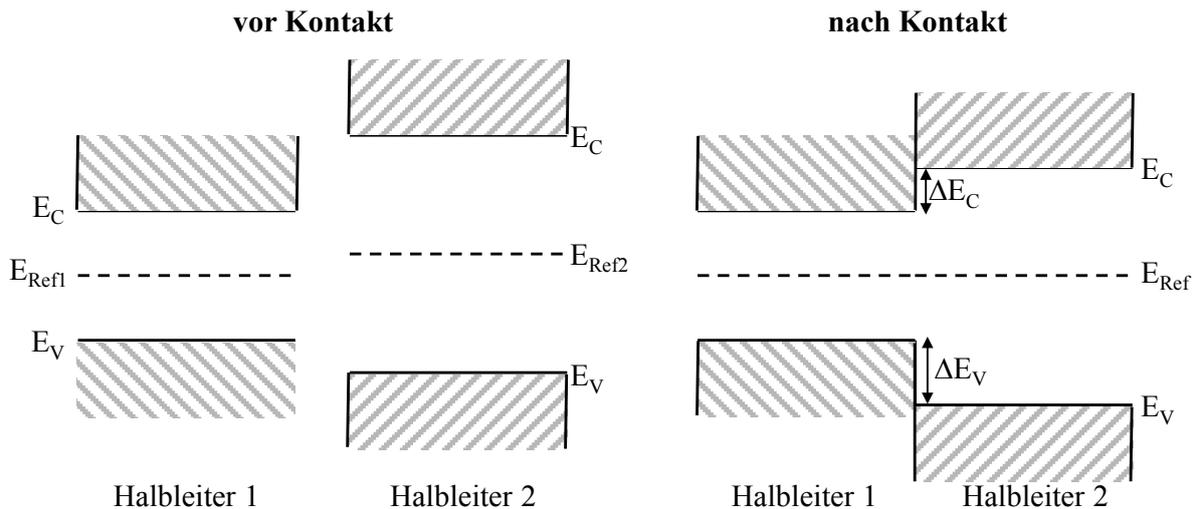


Abbildung 2.15: Energieschema von zwei Halbleitermaterialien vor und nach dem Kontakt.

Das ist der Ausgangspunkt für die 1962 von Anderson vorgestellte Elektronen-Affinitäts-Regel [73], auch Anderson-Modell genannt. Dabei wird der Versatz des Leitungsbandes mit dem Unterschied der Elektronenaffinitäten beider Materialien gleichgesetzt [74]. Diese Regel wurde für Halbleiter-Heterokontakte aufgestellt und ist eine Erweiterung des Schottky-Mott Modells, welches für Metall-Halbleiterübergänge entwickelt wurde. Der Schwachpunkt des Anderson Modells liegt in der Annahme, die verwendeten Oberflächeneigenschaften der Materialien würden sich nach dem Kontakt an der Grenzfläche nicht verändern. Es ist bisher noch nicht hinreichend geklärt, wie und in welchem Maße die Materialeigenschaften an der Grenzfläche beeinflusst werden. Sicher jedoch ist, dass die Lage des Vakuumniveaus für beide Materialien nicht konstant bleiben kann, wie von Anderson angenommen. Aus diesem Grund ergaben die Ergebnisse des Anderson-Modells keine guten Übereinstimmungen zu experimentell ermittelten Banddiskontinuitäten [75].

Weiterführende Theorien verwenden das Konzept des Ladungsneutralitätsniveaus (engl. *charge neutrality level*, kurz: CNL). Oberhalb dieses Niveaus sind virtuell besetzte Zustände positiv und unterhalb davon negativ. Für einen Heterokontakt wird die Bandanpassung durch das Angleichen der CNLs der beiden Halbleiter erhalten [76]. Das CNL ist für jeden Halbleiter charakteristisch. Die genaue Position in der Bandlücke hängt von der Grenzfläche ab. Gewöhnlich stimmen die CNLs von zwei Halbleitern nicht überein [74]. Beim Kontakt entsteht ein Ladungsfluss über die Grenzfläche wodurch sich ein Grenzflächendipol ausbildet, der die Angleichung der Neutralitätsniveaus bewirkt [76]. Auf Grundlage des Tunneleffekts dringen die Wellenfunktionen der Elektronen der beiden Halbleiter beidseitig in die

Grenzfläche ein [77],[78]. Bei einem Übergang vom Halbleiter ins Vakuum klingt die Wellenfunktion von Elektronen aus dem Volumen des Festkörpers exponentiell ins Vakuum hinein ab (Abbildung 2.16a). Das Gleiche passiert bei einem Heterokontakt von zwei Festkörpern (Abbildung 2.16b). Auch hier reicht die Wellenfunktion in den angrenzenden Festkörper hinein und wird dort exponentiell gedämpft. Der Unterschied zum Festkörper-Vakuum Übergang besteht darin, dass die Wellenfunktion bei der Dämpfung weiter oszilliert. Diese beiden Vorgänge sind in Abbildung 2.16 gegenübergestellt. Für die Bandanpassung für Halbleiter-Heterokontakte sind die abklingenden Zustände im Bereich der Bandlücke von Interesse. Die Ausläufer der Wellenfunktionen über die Grenzschicht hinweg erzeugen aufgrund ihrer Ladung virtuelle Bandlückenzustände (engl.: virtual gap states, kurz: ViGS). Diese grenzflächeninduzierte Bandlückenzustände (engl.: interface-induced gap states, kurz: IFIGS) werden aus Valenz- und Leitungsbandzuständen gebildet. Sie können je nach energetischer Lage in der Bandlücke valenzbandartige (Donator) oder leitungsbandartige (Akzeptor) Eigenschaften besitzen. Die energetische Position des Übergangspunktes von Donator- zu Akzeptor-Charakter wird Verzweigungspunkt (eng.: branchpoint) genannt. Die Netto-Ladung der IFIGS hängt von der energetischen Position des Verzweigungspunktes relativ zur Lage des CNL ab. Die Bandanpassung wird demnach durch einen Ladungsausgleich beider Halbleiter sowie einem elektrischen Dipolbeitrag beschrieben [78].

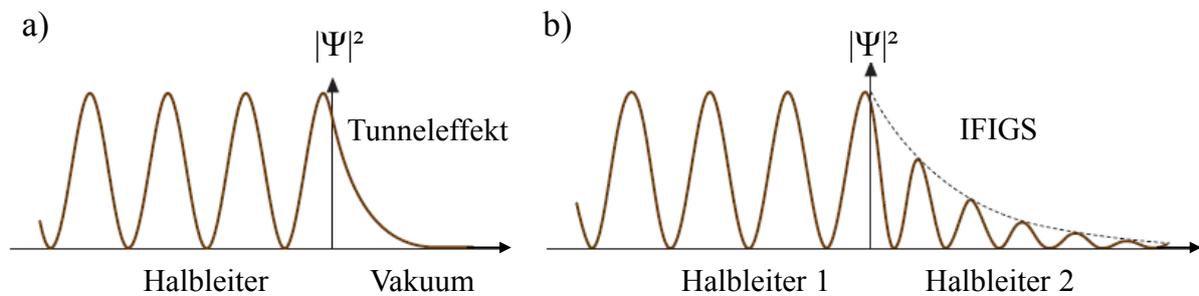


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Wellenfunktion für einen a) Halbleiter-Vakuum und b) Halbleiter-Halbleiter-Übergang nach [51].

Die Bandanpassung ist für den Ladungsträgertransport und folglich den Wirkungsgrad einer Solarzelle von besonderer Bedeutung. Sind die Bandlücken der beiden Halbleiter bekannt, kann mit Hilfe der Valenzbanddiskontinuität ΔE_V auf die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_L geschlossen werden. Eine genauere Erläuterung findet sich in Kapitel 3.4.2. Am Beispiel der Leitungsbandanpassung sollen im Folgenden für unterschiedliche ΔE_L sowie ausschließlich positive ΔE_V die möglichen Bandanpassungen erläutert werden (Abbildung 2.17).

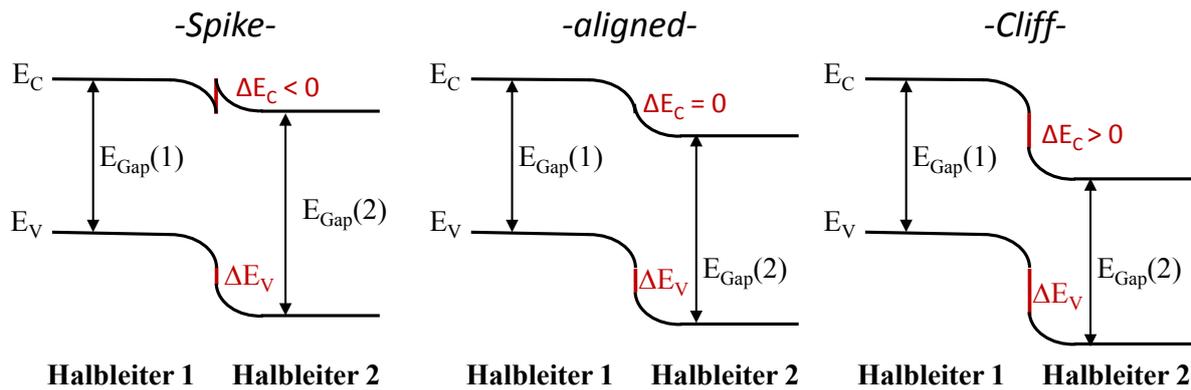


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der möglichen Leitungsbandanpassungen für einen Halbleiterheterokontakt, reproduziert nach [79].

Jede der drei möglichen Leitungsbandanpassungen bedeutet unterschiedliche Bedingungen für den Ladungsträgertransport.

Der „Spike“ stellt die günstigste Art der Leitungsbandanpassung dar. Ein moderater Spike mit $|\Delta E_C| \leq 0.3 \text{ eV}$ [80] führt zu einer Verschiebung des Absorber-Fermi-Niveaus in Leitungsbandrichtung. Dadurch verschiebt sich auch die Ladungsneutralitätszone tiefer in den Absorber. Dies führt zu einer Verringerung der Rekombination. Durch einen zu großen Spike mit $|\Delta E_C| > 0.3 \text{ eV}$ werden jedoch photo-generierte Elektronen im Absorber daran gehindert, in die Verarmungszone einzudringen, was sich negativ auf den Kurzschlussstrom und den Füll-Faktor auswirkt [81].

Aus diesem Grund geht man meist davon aus, dass die „aligned“-Situation bei $\Delta E_C = 0 \text{ eV}$ die optimale Anpassung für den Ladungsträgertransport im Leitungsband ist. In diesem Fall behindert keine energetische Barriere den Transport der Ladungsträger. Auf eine Verringerung der Rekombination, wie für niedrige Spikes vorhanden, muss hier jedoch verzichtet werden.

Für $\Delta E_C > 0$ entsteht ein „Cliff“ in der Leitungsbandanpassung. Diese Konfiguration stellt zwar keine Barriere für die Majoritätsladungsträger dar, verschiebt aber die Neutralitätszone der Ladungsträger in Richtung der Grenzfläche. Aus der Verschiebung resultiert eine erhöhte Rekombinationsrate. Dies führt zu einer Abschwächung des elektrischen Feldes, welches die Ladungsträger trennen und abführen soll. Als Folge dessen sinken die offene Klemmspannung sowie der Wirkungsgrad der Solarzelle, da die Photospannung nicht optimal genutzt werden kann [82]. Zur Vereinfachung wurden in Abbildung 2.17 ausschließlich positive Werte für ΔE_V angenommen, natürlich ist $\Delta E_V < 0$ dennoch möglich. Demnach

ergäbe sich für die Konstellation $\Delta E_C < 0$ und $\Delta E_V < 0$ ebenfalls ein Cliff in der Bandanpassung.

2.3.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Zur Analyse der Oberflächenstruktur der ein-kristallinen Epi-Schichten, wurde in dieser Arbeit die Beugung niederenergetischer Elektronen (eng.: low energy electron diffraction, kurz: LEED) verwendet. Dies ermöglicht eine Überprüfung der Kristallinität der gewachsenen Schichten unter UHV-Bedingungen [83]. Als Grundlage für diese Analysemethode dient der Wellen-Teilchen Dualismus, welcher erstmals 1927 von Davission und Germer nachgewiesen werden konnte [84]. Materieteilchen wie Elektronen haben nach De Broglie bei ihrer Ausbreitung Wellencharakter [85]. Demnach kann ihnen eine Wellenlänge λ zugeordnet werden, welche in Relation zum Planckschen Wirkungsquantum h und dem Impuls des Teilchens p gesetzt werden kann.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} \quad (2.18)$$

Für das LEED-Experiment wird aus einer Elektronenkanone ein paralleler Elektronenstrahl, mit einer kinetischen Energie E_{kin} von 20-500 eV erzeugt [63]. Für eine solche ebene Elektronenwelle lässt sich die De Broglie Wellenlänge unter Zuhilfenahme von Gleichung 2.18 berechnen.

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \frac{1}{2} m_e \cdot v_e^2 \Rightarrow 2E_{kin} = m_e \cdot v_e^2 \\ \lambda^2 &= \frac{h^2}{m_e^2 \cdot v_e^2} = \frac{h^2}{2m_e \cdot E_{kin}} \\ \Rightarrow \lambda &= \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot E_{kin}}} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Setzt man für die Energie 20 bzw. 500 eV ein, erhält man eine Wellenlänge von 3 bzw. 0.5 Å. Damit liegen die Wellenlängen der Elektronen für LEED im Bereich atomarer Abstände. Aus der niedrigen kinetischen Energie resultiert eine geringe Eindringtiefe der Elektronen von wenigen Monolagen. Folglich wird das Streumuster annähernd komplett durch Oberflächenatome erzeugt. Aus diesem Grund eignet sich die elastische Streuung von Elektronen besser als Röntgenstreuung zur Oberflächenstrukturanalyse [86].

Durch $\Psi = \Psi_0 \cdot e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}$ kann die einfallende Elektronenwelle mit dem Wellenvektor $\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ beschrieben werden [87]. Bei der elastischen, also energieverlustfreien, Rückstreuung der Elektronen an den Kristallatomen handelt es sich um eine Bragg-Reflexion [49]. Es kommt zur konstruktiven Interferenz wenn die dazugehörige Laue Bedingung erfüllt ist [88].

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}^l - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G} \quad (2.20)$$

\mathbf{k}^l ist der Wellenvektor des gestreuten Elektrons und \mathbf{G} der reziproke Gittervektor des Oberflächengitters des Kristalls. Aufgrund der extremen Oberflächensensitivität des LEED kann das Gitter, an dem die Elektronenstreuung stattfindet, als zwei-dimensional angenommen werden. Somit lassen sich die reziproken Gittervektoren in der folgenden Form darstellen [88]:

$$\mathbf{G}_{\parallel} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 \quad (2.21)$$

Die möglichen Beugungsreflexe können somit mit \mathbf{k}_{hk} bezeichnet werden, welche mit Hilfe der Ewald-Konstruktion in Abbildung 2.18 veranschaulicht sind.

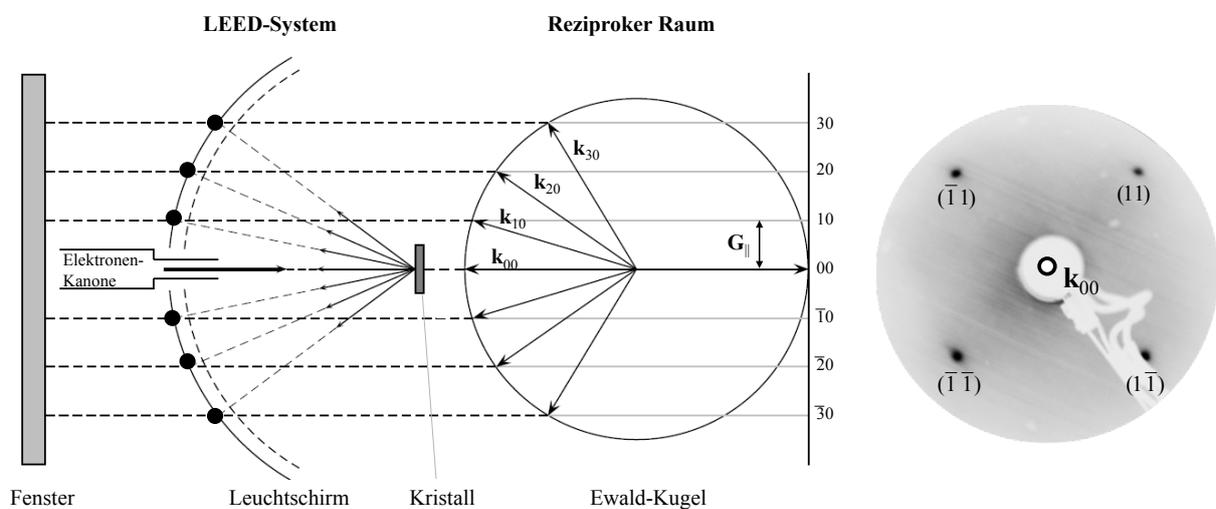


Abbildung 2.18: Schematischer Aufbau des verwendeten LEED-Systems sowie Darstellung des zwei-dimensionalen Beugungsbildes mit Hilfe der Ewald-Konstruktion nach [63],[56]. Ebenfalls abgebildet ist das LEED-Bild einer (1x1) GaAs (100) Struktur.

Durch die reziproken Gitterpunkte verlaufen senkrecht zur Oberfläche unendlich ausgedehnte Gitterstäbe, deren Schnittpunkte mit der Ewald-Kugel die Beugungsreflexe ergeben. Die Krümmung des Leuchtschirms und der Ewald-Kugel heben sich gegenseitig auf. Das erzeugte LEED-Bild stellt ein unverzerrtes Abbild des reziproken Oberflächengitters, der Brillouin-Zone, dar. Durch Interpretation des LEED-Bildes kann auf die Periodizität der

Oberflächenstruktur im Realraum geschlossen werden. Der Wellenvektor \mathbf{k}_0 entspricht dem Radius der Ewald-Kugel und ist proportional zur Elektronenenergie (vgl. Gleichung 2.19). Aus diesem Grund nähern sich die Beugungsreflexe mit steigender Energie dem 00-Reflex.

2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscopy, kurz: SEM) ist ein Verfahren zur Visualisierung der Oberflächentopographie dünner Schichten [89],[90]. Dafür wird ein Elektronenstrahl mit einer Energie im Bereich von 1-10 keV mit Hilfe von elektronischen Linsen auf einen Punkt mit einem Durchmesser von ca. 1-10 nm fokussiert [62]. Mit Hilfe dieses Elektronenstrahls wird die Probenoberfläche abgerastert. Durch elastische und inelastische Streuprozesse werden Sekundärelektronen aus den obersten Schichten des Materials herausgelöst. Diese werden detektiert und das Signal verstärkt. Durch unterschiedliche Zusammensetzung und Anordnung der Oberfläche wird die Austrittsarbeit beeinflusst und somit der Kontrast des Bildes verändert. Weiterhin wird die Sekundärelektronenemission auch durch unterschiedliche Neigungswinkel der Oberfläche beeinträchtigt, womit auch Unebenheiten erkennbar werden. [63].

Es können beim SEM neben den Sekundärelektronen weitere Signale detektiert werden, dazu gehören rückgestreute Elektronen und Röntgenstrahlen [62]. Letzteres ermöglicht eine Röntgenanalyse.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (eng.: energy dispersive X-ray spectroscopy, kurz: EDX) nutzt man den Effekt, dass durch ein Elektron des Elektronenstrahls ein kernnahes Elektron des Materials emittiert wird und dieses Loch mit einem Elektron eines höheren Energieniveaus rekombiniert [91]. Die Energiedifferenz wird als charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben, wodurch EDX eine Analyse der Elementzusammensetzung der Probe erlaubt. Aufgrund der großen Ausdringtiefe der Photonen stammen die Informationen beim EDX aus einer Tiefe von bis zu 1 μm [63]. Eine Analyse von dünnen Schichten im Bereich von wenigen 100 nm ist daher schwierig, weil das Messsignal der Schicht dort größtenteils durch Signale aus dem Substrat überlagert wird.

3 Experimenteller Teil

Gegenstand dieses Abschnittes sind die experimentellen Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Es werden die Präparation des Substrats sowie die Herstellung der Epi-Schichten mit MBE und MOMBE erläutert. Die Vorgehensweisen zur Charakterisierung der präparierten Schichten mit Hilfe von (M)XPS/UPS und LEED werden ebenfalls beschrieben.

3.1 Das Integrierte UHV-System

Mit Ausnahme der Rasterelektronenmikroskopie erfolgten alle Arbeiten und Analysen, am integrierten UHV-System. Mit Hilfe dieses Systems war eine Präparation der Epi-Schichten und anschließende Oberflächenanalyse ohne Vakuumunterbrechung möglich. Für das epitaktische Wachstum sowie die verwendeten Analysemethoden sind UHV-Bedingungen unverzichtbar. Nur so kann die Erzeugung von kontaminationsfreien Oberflächen gewährleistet werden. Dazu herrschte im gesamten System ein Druck von ca. 10^{-10} mbar. Mit den sich in den Transferrohren befindenden Probenschlitten sowie den Manipulator Stangen, wurden eingeschleuste Proben durch das System transferiert.

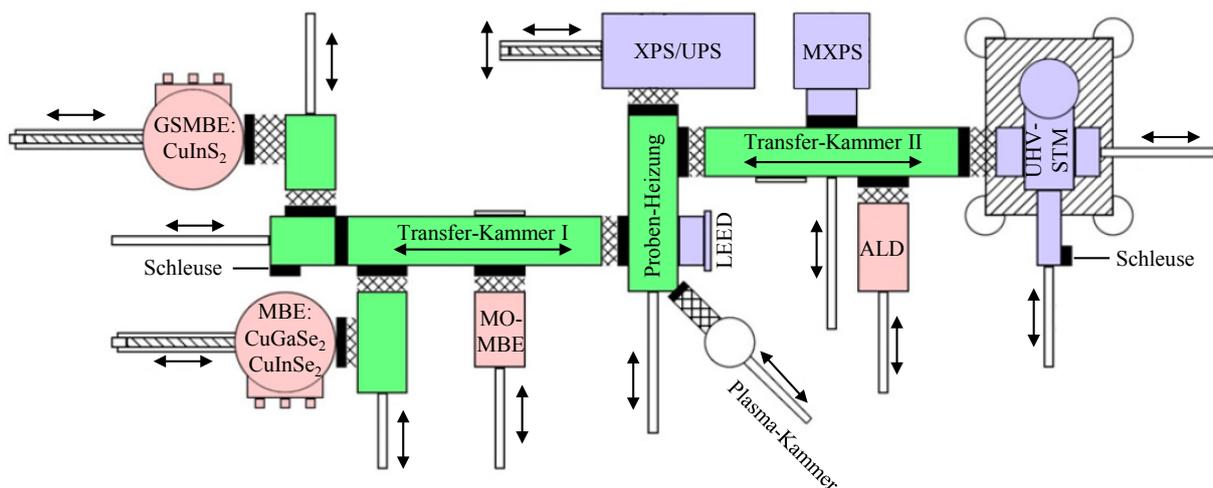


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des integrierten UHV-Systems. Die Präparationskammern sind rot, die Analysekammern violett und die Transferkammern grün gekennzeichnet.

3.2 Präparation des GaAs-Substrats

Basierend auf den in Kapitel 2.1.4 erläuterten Gründen werden im Verlauf der Arbeit GaAs Kristalle der Orientierungen (100) sowie (111)A als Substrat verwendet. Der Zusatz A bei der (111)A Orientierung weist auf eine Gallium-Terminierung der Oberfläche hin. Zusätzlich wurden auch GaAs (111)A Substrate mit einer Fehlorientierung von 5° in [100]-Richtung verwendet, welche sich in der Präparation von den „normalen“ GaAs (111)A Substraten aber nicht unterscheiden.

3.2.1 Nasschemische Präparation der Substrate

Für die Molekularstrahlepitaxie ist eine kontaminationsfreie, atomar glatte und geordnete Substratoberfläche unabdingbar. Um diesen Anforderungen zu genügen, erfolgte eine nasschemische Behandlung der Substrate vor dem Einschleusen in das UHV-System. Diese Behandlung beinhaltet drei Schritte. Zuvor wurden die GaAs Wafer mit Hilfe eines Diamantschneiders in Proben zu 0.8×1.0 cm gebrochen und zur besseren Handhabung in einen Teflon Halter eingespannt. Der erste Präparationsschritt beinhaltet das Entfernen organischer Verunreinigungen von der GaAs Kristalloberfläche in einem Ethanol Ultraschallbad bei 40°C . Eine anschließende Spülung mit destilliertem Wasser entfernt das Ethanol wieder. Im zweiten Schritt folgt das Ätzen und Glätten der Oberfläche. Da orientierungsabhängig verschiedene chemische Bindungen an der Oberfläche vorliegen, kommen bei diesem Schritt auch unterschiedliche Chemikalien zum Einsatz (vgl. Tabelle 3.1). Weiterhin unterscheiden sich auch die Ätzdauer sowie die Temperaturen der verwendeten Lösungen voneinander.

Tabelle 3.1: Nasschemische Präparationsschritte für GaAs unterschiedlicher Orientierung nach [92],[93].

Funktion	Orientierung	Chemikalie	Dauer	Bedingung
Vorreinigung	alle	Ethanol	10 min	Ultraschallbad, 40°C
Ätzen/ Glätten	(100)	$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ [1:1:5]	3 min	Bad, Raumtemperatur
	(111)A	$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCL}:\text{H}_2\text{O}$ [2:2:5]	20 min	Bad, 50°C
Passivierung	alle	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	30 min	Bad, 60°C

Nach erneutem Spülen mit destilliertem Wasser erfolgt orientierungsunabhängig die Passivierung der Kristalloberfläche mit Ammoniumsulfid, was zugleich den dritten und letzten nasschemischen Präparationsschritt darstellt. Der in der Lösung enthaltene Schwefel

soll frei liegende Bindungen, „*dangling bonds*“ an der Oberfläche absättigen, um die Reaktivität zu verringern. Dies soll eine Rekonstruktion sowie Oxidation der Probenoberfläche auf dem Weg zum UHV-System verhindern [94],[95]. Die Proben wurden mit Stickstoff getrocknet, wodurch überschüssiges Ammoniumsulfid entfernt wurde. Anschließend konnten die Proben auf Probenhalter montiert und in das integrierte UHV-System eingeschleust werden.

3.2.2 In-situ Präparation der Substrate

Im integrierten UHV-System konnte die Schwefel-Passivierung durch einen Heizschritt wieder entfernt werden. Dazu wurde das GaAs mit Hilfe einer Rampe von $13.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf eine Temperatur von 400°C gebracht und dort für 30 Minuten gehalten. Die Abkühlung erfolgte ebenfalls $13.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Mit Hilfe des LEED konnte im Anschluss überprüft werden, ob tatsächlich eine für das MBE-Wachstum gewünschte hoch geordnete Oberfläche vorliegt (vgl. Abbildung 3.2).

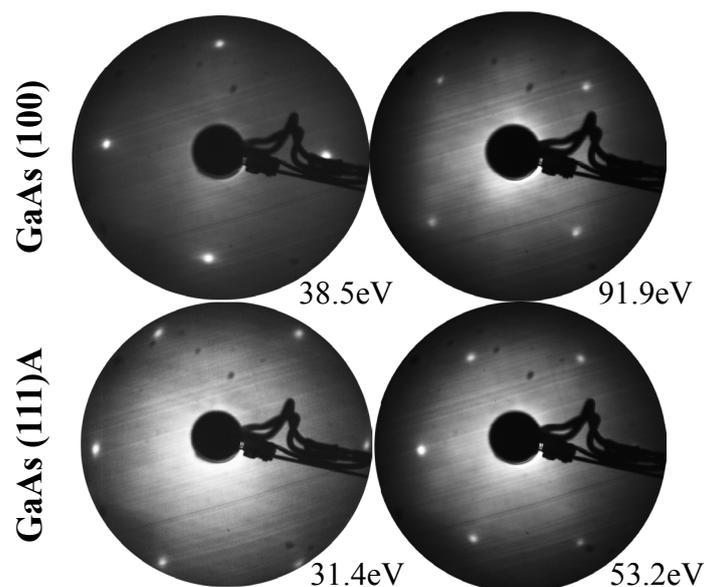


Abbildung 3.2: LEED-Bilder von GaAs (100) und GaAs (111)A bei verschiedenen Anregungsenergien nach dem Heizschritt auf 400°C .

Die LEED-Bilder zeigen für das GaAs (100) eine vier-zählige (1x1) Zinkblendestruktur sowie für das GaAs (111)A die entsprechende sechszählige (1x1) hexagonale Zinkblendestruktur. Scharfe und intensive Spots lassen auf eine geordnete Oberfläche mit hoher Periodizität schließen. Eine deutliche Kontamination mit Sauerstoff kann ausgeschlossen werden, da ansonsten keine LEED-Reflexe sichtbar wären. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass

es bei der (111) Orientierung im Gegensatz zur (100) auch vor dem Heizen möglich ist ein LEED-Bild zu erhalten.

Eine Heiztemperatur von 400°C wurde gewählt, da bei deutlich niedriger Temperatur die Entfernung der Passivierung nicht bzw. nur unter erhöhtem Zeitaufwand möglich war. Bei zu hoher Temperatur kann es passieren, dass die Oberfläche nach der Desorption des Schwefels rekombiniert oder sogar zerstört wird. In einer Studie zu Eigenschaften von GaAs [96] wurden GaAs-Proben schrittweise von 500°C bis auf 800°C geheizt und die Morphologie jeweils mit AFM überprüft. Dabei wurde bereits ab einer Temperatur von über 500°C eine beginnende Desorption der GaAs Oberfläche beobachtet, welche durch zunehmende Oberflächenrauigkeit sichtbar wird.

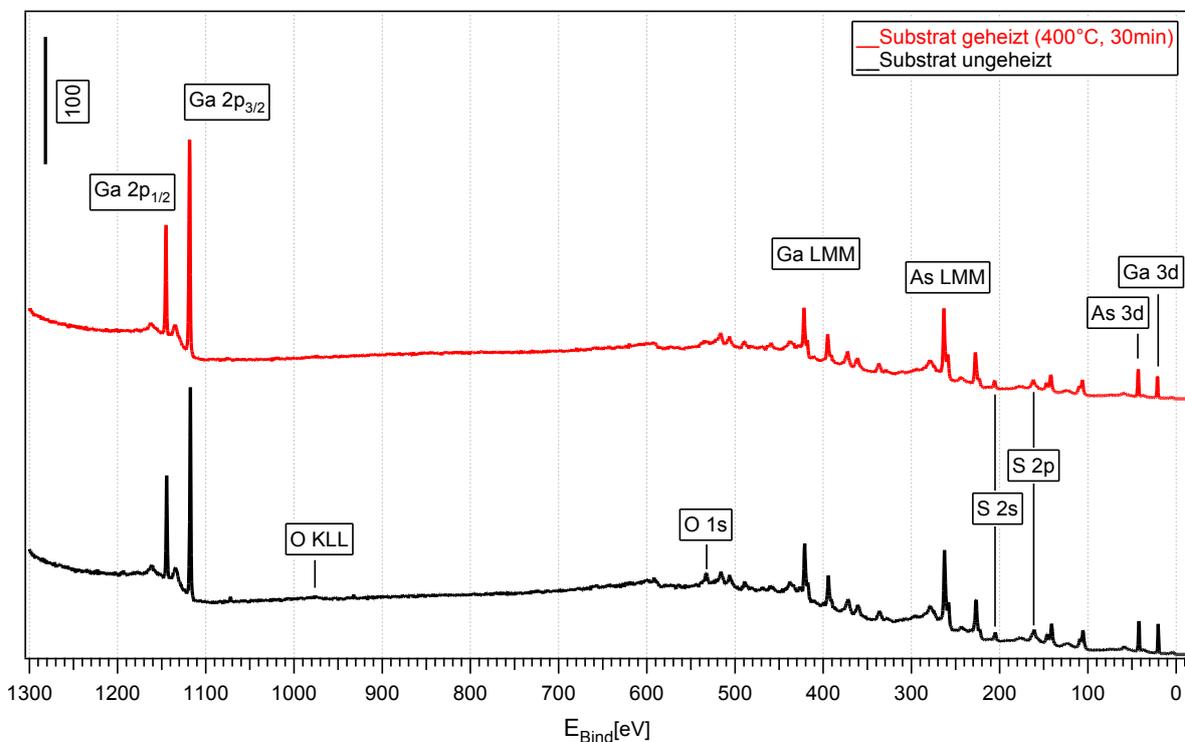


Abbildung 3.3: Mit monochromatisierter Al K α aufgenommene Übersichtspektren von GaAs (100) vor und nach dem Heizschritt auf 400°C für 30 Minuten.

Bei Temperaturen $\geq 600^\circ\text{C}$ findet bereits eine thermische Zersetzung des GaAs statt. Es bilden sich „Gallium-Droplets“, deren Größe mit der Temperatur zunimmt. Eine beginnende leichte Ausbildung der Droplets wurde bereits ab Temperaturen von 580°C nachgewiesen. Somit ist eine optimale Temperatur für den Heizschritt des GaAs-Substrats für ein anschließend erfolgreiches epitaktisches Wachstum mit Hilfe der MBE unabdingbar.

Ein Vergleich der XP-Übersichtsspektren vor und nach dem Heizschritt in Abbildung 3.3 zeigt, dass eine minimale Kontamination mit Sauerstoff (O 1s bei 532 eV Bindungsenergie) nach dem Heizschritt beseitigt werden konnte. Weiterhin lässt sich eine Verminderung des Schwefel-Signals (von der Passivierung) durch den Heizschritt feststellen.

3.3 Präparation der Epi-Schichten mit MBE

Um die Stöchiometrie der epitaktischen Schichten kontrollieren zu können, ist eine Bestimmung der Quellraten unerlässlich. Diese wurden mit Hilfe einer wassergekühlten Quarzwaage durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.4 graphisch dargestellt.

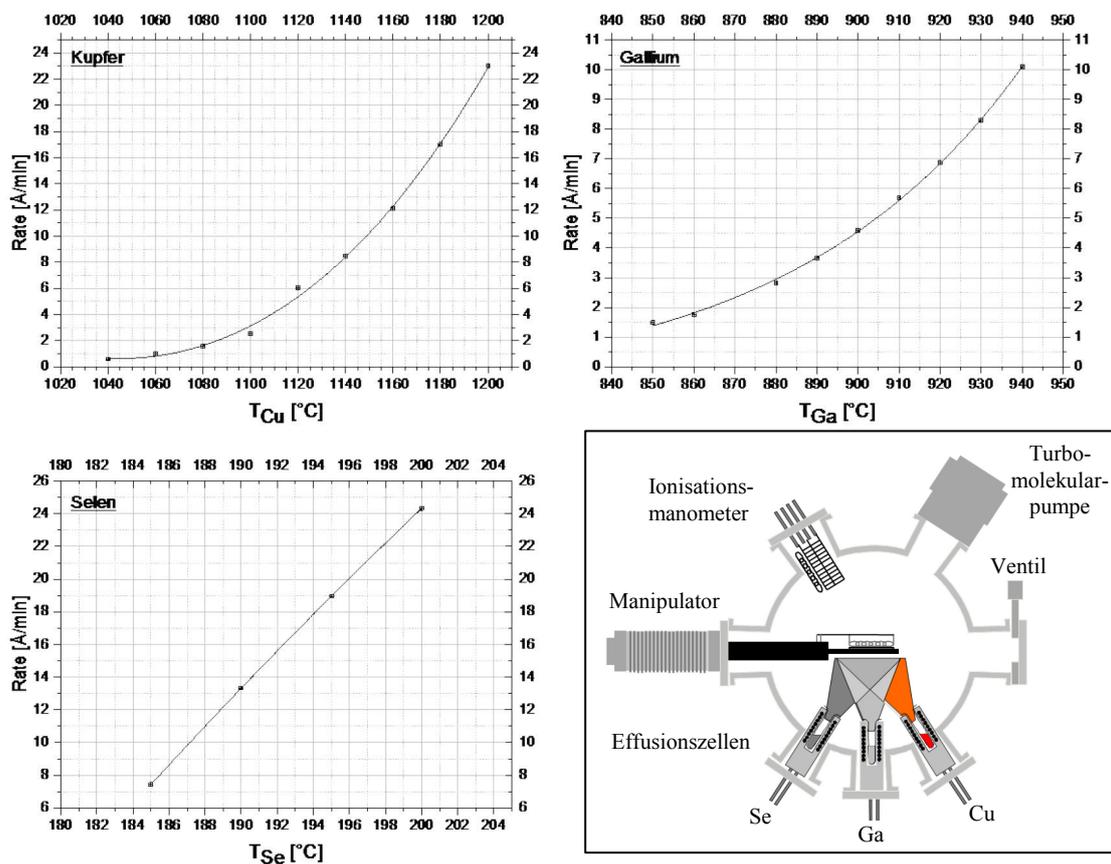


Abbildung 3.4: Wachstumsrate der MBE-Quellen in Abhängigkeit der Quellentemperatur für Kupfer, Gallium und Selen. Ein schematischer Aufbau der MBE-Kammer [33] ist ebenfalls abgebildet.

Der Wachstumsprozess in der MBE folgte für alle Proben dem gleichen Ablauf. Zunächst wurde das Substrat mit Hilfe eines Fünf-Achsen-Manipulators mittig vor den Effusionsquellen positioniert. Der Ausgangsdruck in der MBE-Kammer mit wassergekühltem

Schild betrug $2\text{-}3\cdot 10^{-10}$ mbar. Dieser ist nach unten durch den Selen-Hintergrunddruck limitiert. Jede der Quellen besitzt einen Shutter, mit dem das Verschließen der Tiegel möglich ist. Die Shutter waren zunächst geschlossen. Das Substrat und die Quellen wurden kontrolliert über Rampen, welche Eurotherm-Regler steuerten, auf die gewünschten Wachstumstemperaturen gebracht. Bei einer Substrattemperatur von 300°C wurde bereits die Selenquelle bei einer Temperatur von ca. 170°C geöffnet. Dadurch sollte der restliche Schwefel von der Passivierung durch Selen ersetzt werden. Unter Selenatmosphäre erfolgte dann die weitere Erwärmung des Substrats. Nachdem sich für die Quellen und die Probe jeweils ein thermisches Gleichgewicht bei der jeweiligen Wachstumstemperatur eingestellt hatte, wurden auch die Shutter der Metall-Quellen geöffnet und damit der Wachstumsprozess gestartet. Durch den hohen Selen-Hintergrunddruck in der Kammer herrschten ca. $1\text{-}2\cdot 10^{-7}$ mbar. Die Wachstumsdauer betrug für die gewachsenen CuGaSe_2 -Schichten meist 60 Minuten. Durch das Schließen der Kupfer- und Gallium-Shutter wurde der Wachstumsprozess beendet und die Probe sowie die Quellen wieder kontrolliert heruntergefahren. Der Selen-Shutter wurde geschlossen sobald die Substrattemperatur unter 500°C gefallen war, um eine Adsorption von elementarem Selen bei einem weiteren Abkühlen der Probe zu verhindern. Nach dem Abkühlen der Probe wurde diese in die Analysekkammern transferiert.

3.4 Oberflächencharakterisierung der Schichten

Die Analyse der gewachsenen Epi-Schichten startete immer mit der Methode mit der geringsten Anregungsenergie, um die Wechselwirkung mit der Probenoberfläche für die oberflächensensitivsten Analyseschritte so gering wie möglich zu halten. Das bedeutet, es wurde zunächst die Kristallstruktur mit dem LEED-Experiment überprüft, gefolgt von der Valenzbandanalyse mit UPS. Abschließend erfolgte die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mit (M)XPS.

3.4.1 LEED

Zur Bestimmung der Oberflächenstruktur wurde die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) verwendet. Dazu wurde eine SpectraLEED-Apparatur der Firma Omicron verwendet. Da nur geordnete Kristalloberflächen Beugungsreflexe erzeugen (vgl. Kapitel 2.3.2), ist in erster Linie mit dem LEED-Experiment der Nachweis von epitaktischen Wachstum möglich.

In Abbildung 3.5a ist das Beugungsbild einer mit MBE gewachsenen CuGaSe_2 -Schicht abgebildet. Welche Informationen lassen sich daraus ableiten?

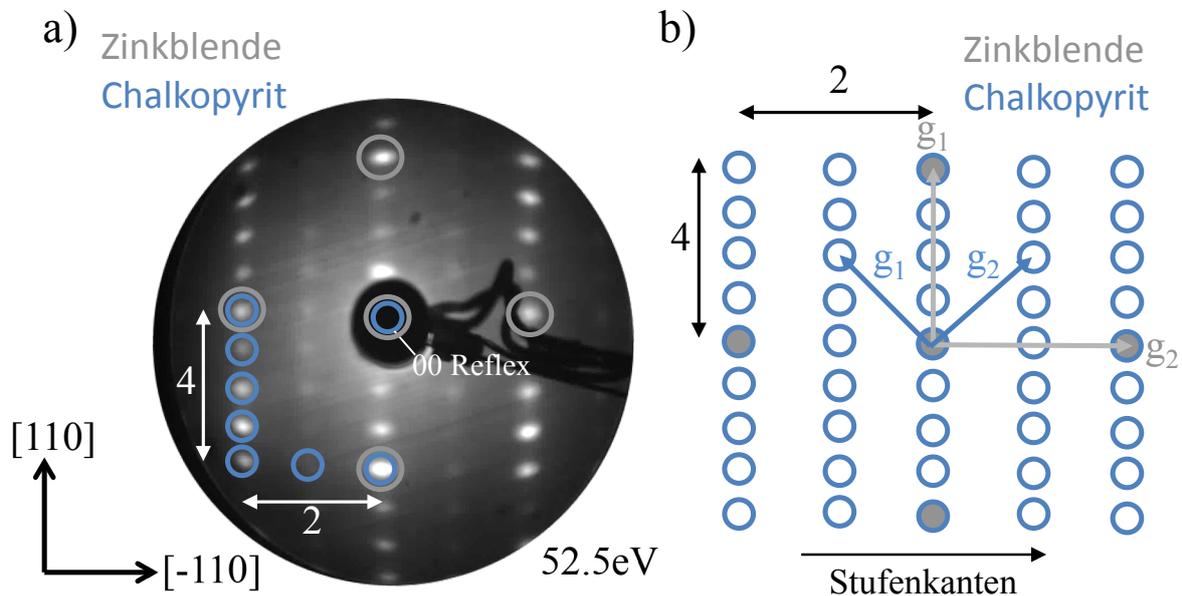


Abbildung 3.5: a) LEED-Bild einer kupferreichen ($\text{Cu}/\text{Ga} = 1.23$) CuGaSe_2 (001) Probe, die Zinkblende-Grundstruktur ist grau, die (4×2) Rekonstruktion der Zinkblende-Ordnung blau gekennzeichnet. b) Schematische Darstellung der in (a) gezeigten (4×2) Rekonstruktion.

Zunächst einmal deutet das Bild aufgrund der vier-zähligen Grund-Symmetrie auf ein kubisches Kristallsystem hin. In diesem Fall handelt es sich um das Zinkblende-Gitter. Dessen Einheitszelle ist hier um den Faktor vier vergrößert. Eine zwei-zählige (4×2) Rekonstruktion der Zinkblende-Ordnung liegt vor. Ohne an dieser Stelle bereits detailliert auf die genaue vorliegende Struktur einzugehen, kann man anhand der Spots bereits einige Aussagen über die Qualität der präparierten Schicht treffen. Das LEED-Bild zeichnet sich durch scharfe Spots mit geringem diffusem Untergrund aus, was auf eine hohe Periodizität und hohe Qualität der Oberfläche schließen lässt. Weiterhin erscheinen die Hauptspots mit gleicher Intensität und sind nicht streifig. Das deutet auf eine ungestufte Probenoberfläche hin.

3.4.2 PES

Für die Photoelektronen-Spektroskopie standen im Integrierten-System zwei Systeme zur Verfügung. Zum einen eine Kombination aus UPS (Anregung durch Helium-Gasentladungslampe) und XPS mit einer Mg K_α Röntgenquelle und zum anderen eine MXPS-Analysekammer welche eine monochromatisierte Röntgenröhre zur Erzeugung von Al K_α

Strahlung beinhaltetete. Beide Systeme verfügten jeweils über einen Specs Phoibos 150 Analysator ausgerüstet mit einem Delay-Line Detektor der Firma Surface Concept. Die Eigenschaften der verwendeten Lichtquellen sind in der folgenden Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Tabelle 3.2: Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Anregungsquellen und Pass-Energien für die Photoelektronen-Spektroskopie sowie deren Eigenschaften: Photonenenergie $h\nu$, Linienbreite $\Delta h\nu$ und typischer Photonenfluss $\phi_{h\nu}$.

PES-Art	Linie	$h\nu$ [eV]	$\Delta h\nu$ [meV]	$\phi_{h\nu}$ [s^{-1}]	E_{Pass} [eV]
UPS	He I	21.22	3	$1 \cdot 10^{12}$	1.0/3.0
XPS	Mg K_{α}	1253.6	680	$1 \cdot 10^{12}$	10.0/30.0
MXPS	Al K_{α}	1486.6	300-400	$\ll 1 \cdot 10^{12}$	10.0/30.0

Die Pass-Energie E_{Pass} gibt an, wie viele Elektronen zum Detektor durchgelassen werden. E_{Pass} ist direkt proportional zur Energieauflösung. Für Übersichtsspektren wurde eine geringere Pass-Energie von 10 eV benutzt. Da sich das Signal-Rauschverhältnis ebenfalls direkt proportional zu E_{Pass} verhält, wurde für die Detail-Spektren eine Pass-Energie von 30 eV gewählt.

Durch Verwendung eines Monochromators bei der Al K_{α} Quelle wird eine niedrigere Zählrate für eine höhere Energieauflösung in Kauf genommen. Gleichzeitig nimmt der Untergrundbeitrag ab und es wird eine bessere Statistik der Photoemissionslinien erhalten. Außerdem werden die Satellitenemissionen α_3 und α_4 der Anregungsquelle unterdrückt.

UP-Valenzbandspektroskopie

Im Anschluss an den Nachweis epitaktischen Wachstums durch das LEED-Experiment erfolgte die Valenzbandanalyse mit Hilfe der He I UP-Spektroskopie. Aus dem Spektrum des Valenzbandes lassen sich neben Informationen über die Valenzzustände der Probe auch die Austrittsarbeit ϕ sowie das Valenzbandmaximum VBM erhalten. In der folgenden Abbildung 3.6 sind die UP-Spektren einer kupferreichen (blau) und einer nahstöchiometrischen (grün) CuGaSe₂ (001) Probe abgebildet. Zur Bestimmung des VBM wurde die vordere Valenzbandkante linear angefitet und extrapoliert. Eine Gerade durch den Untergrund bildet einen Schnittpunkt mit der Extrapolation der Valenzbandkante. Eine Orthogonale auf der Untergrundgeraden am Schnittpunkt erzeugt wiederum einen Schnittpunkt mit dem Graph. Die x-Koordinate des Punktes entspricht dem VBM. Sämtliche

Valenzbandmaxima in der vorliegenden Arbeit werden mit einer Ungenauigkeit von ± 0.15 eV angegeben.

Für die kupferreiche Probe ist die Valenzbandkante undefiniert (Abbildung 3.6). Scheinbar liegt eine Sekundärphase an der Oberfläche vor, deren Valenzbandkante sich mit der des Chalkopyrits überlagert. Eine genaue Bestimmung des VBM ist daher problematisch. Weiterhin ist der Cu 3d Peak für die kupferreiche Probe stark ausgeprägt. Im Gegensatz zur nahstöchiometrischen Probe liegt keine reine Chalkopyritstruktur des Valenzbandes vor, was auf die Sekundärphase zurückzuführen ist.

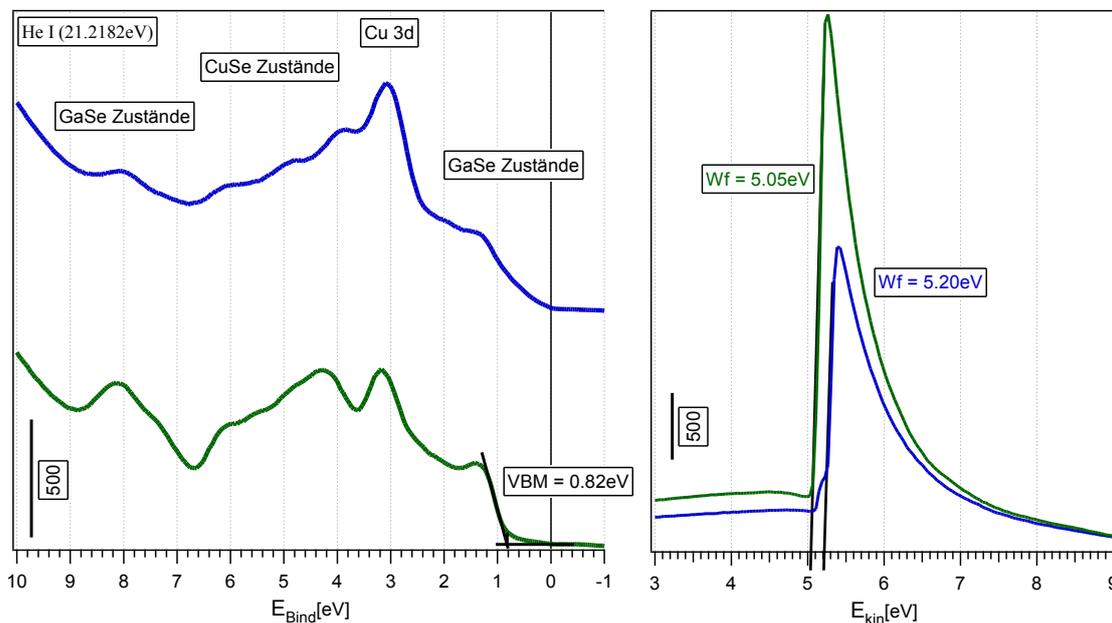


Abbildung 3.6: Valenzbandverlauf zweier CuGaSe_2 (001) Proben unterschiedlicher Stöchiometrie, kupferreich (blau) und nahstöchiometrisch (grün). Die zugehörigen Sekundärelektronenkanten (abzüglich 4 eV Bias) sind ebenfalls abgebildet.

Die Intensität der Sekundärelektronen, welche aus inelastischen Streuprozessen resultieren, steigt mit abnehmender kinetischer Energie an und fällt dann schlagartig an der Sekundärelektronenkante ab. Die kinetische Energie der Elektronen ist dann kleiner als die Austrittsarbeit des Materials. Somit ist mit Hilfe der Sekundärelektronenkante eine Bestimmung der Austrittsarbeit möglich. Zur Messung der Sekundärelektronenkante ist eine Spannung zwischen Analysator und Probe notwendig. Durch diese Nach-Beschleunigung der Elektronen werden lokale Störungen durch mögliche elektronische und magnetische Felder unterdrückt. Somit können auch freie Elektronen detektiert werden, deren kinetische Energie zwar ausreicht, um den Festkörper verlassen zu können, jedoch nicht bis zum Analysator gelangen würden. Zur Bestimmung der Austrittsarbeit wird die Sekundärelektronenkante

linear extrapoliert und bildet einen Schnittpunkt mit der E_{kin} -Achse. Der Schnittpunkt muss um den angelegten Bias (hier -4 eV) korrigiert werden. Dieser sollte so klein wie möglich gewählt werden, um einer Feldemission vorzubeugen.

Die Sekundärelektronenkante der kupferreichen Probe (blau) weist eine kleine Schulter auf, welche ebenfalls wie die undefinierte Valenzbandkante der kupferreichen Schicht auf das Vorhandensein einer Sekundärphase an der Oberfläche hindeutet.

Stöchiometrie-Bestimmung mit XPS

Die Stöchiometrie-Zusammensetzung sowie die chemischen Bindungszustände der Probenoberfläche wurden mit Hilfe der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie bestimmt.

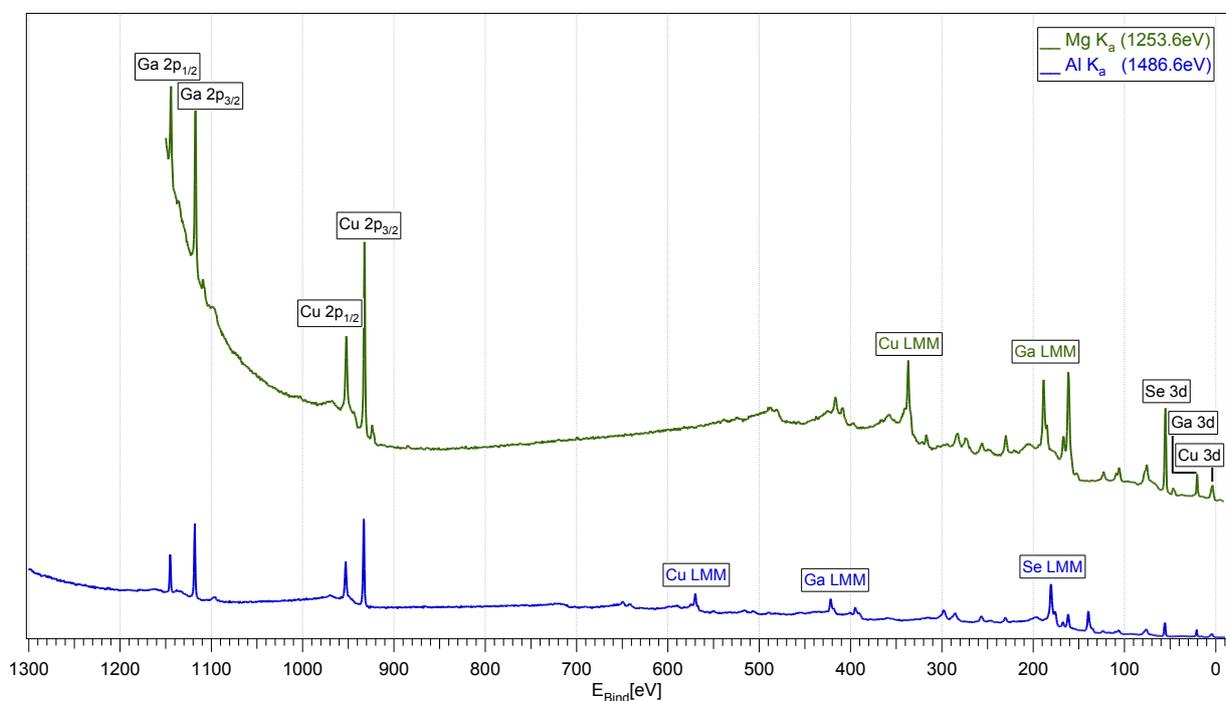


Abbildung 3.7: Vergleich der Übersichtspektren einer kupferreichen CuGaSe₂ (001) Probe bei zwei verschiedenen Anregungsenergien.

Die Beschaffenheit des Spektrums unterscheidet sich für unterschiedliche Anregungsenergien leicht, wie Abbildung 3.7 verdeutlicht. Die Rumpfniveaulinien gleicher Elemente lassen sich bei einer Umrechnung in Bindungsenergie an der gleichen Position lokalisieren. Die Augerlinien hingegen, welche von der Anregungsenergie unabhängig sind, erscheinen nach der Umrechnung in Bindungsenergie für XPS und MXPS verschoben (vgl. Kapitel 2.3.1). Die Verschiebung beträgt den Unterschied der Anregungsenergien.

Durch Analyse der Detailspektren wurden die jeweiligen Konzentrationen der beteiligten Elemente bestimmt. Die relevanten Hauptemissionslinien sind im Falle von CuGaSe_2 $\text{Cu } 2p_{3/2}$, $\text{Ga } 2p_{3/2}$ und $\text{Se } 3d$. Für Kupfer und Gallium können einzelne Emissionslinien der Spin-Bahn Dupletts betrachtet werden. Die Spin-Bahn Aufspaltung ist mit 20 eV für $\text{Cu } 2p$ und 27 eV für $\text{Ga } 2p$ ausreichend groß. Für das $\text{Se } 3d$ Niveau ist eine Separierung der Komponenten schwieriger, da die Spin-Bahn Aufspaltung dort lediglich 0.9 eV beträgt [68]. Somit wird die Spin-Bahn Aufspaltung für das $\text{Se } 3d$ Niveau zwar mit MXPS sichtbar, eine vollständige Separierung ist aber auch aufgrund der natürlichen Linienbreite nicht möglich.

Auswertung der Spektren wurde mit Hilfe des Analyseprogramms „Igor Pro“ [97] durchgeführt. Zunächst konnte die Linienform der Rumpfemissionen der beteiligten Elemente durch die Faltung einer Gaußkurve (Spektrometerfunktion) mit einer Lorentzkurve (natürliche Intensitätsverteilung), dem Voigtprofil, bestimmt werden (Abbildung 3.8).

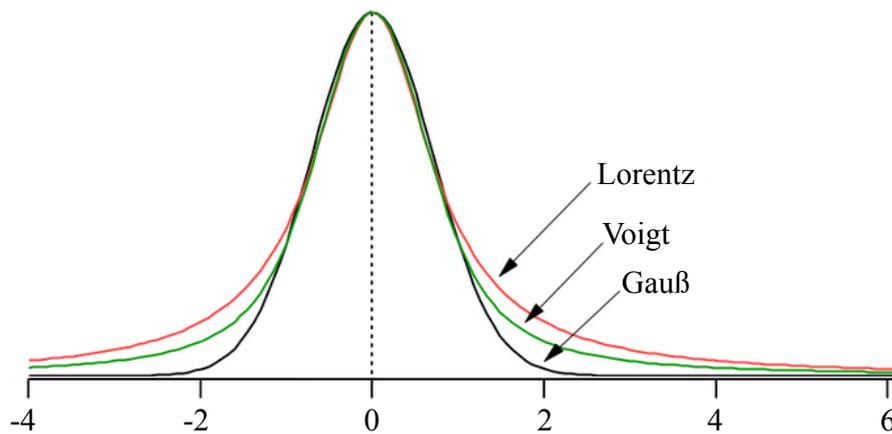


Abbildung 3.8: Darstellung der Faltung einer Gauß- mit einer Lorentzkurve zu einer Voigtfunktion [97].

Die Emissionen eines Elements wurden stets mit den gleichen Fit-Parametern modelliert, die folgender Nomenklatur folgten:

Tabelle 3.3: Übersicht der Nomenklatur der wichtigsten Fit-Parameter.

Parameter	Gauss-Anteil	Lorentz-Anteil	Verhältnis (Lorentz/Gauss)
Symbol	W_G	W_L	W_L/W_G

Im Anschluss war der Abzug des Sekundärelektronenuntergrundes notwendig (Abbildung 3.9). Dieser Untergrundabzug erfolgte auf Basis der Shirley Methode [98], welche auf der Annahme basiert, dass der Untergrund die Integralform des tatsächlichen Spektrums besitzt.

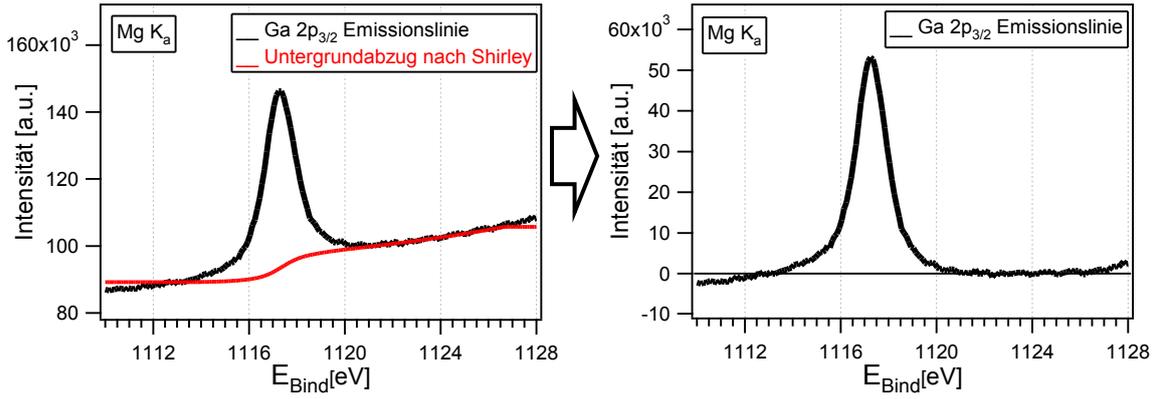


Abbildung 3.9: Untergrundabzug nach Shirley am Beispiel der Ga $2p_{3/2}$ Emissionslinie.

Der Sekundärelektronenanteil bei einer bestimmten kinetischen Energie ist proportional zum Photoelektronenanteil mit höherer kinetischer Energie, womit der Untergrund folgende Form hat [99]:

$$I_S(E_{kin}^{\downarrow}) = c \int_{E_{kin}^{\downarrow}}^{\infty} I_P(E_{kin}^{\uparrow}) dE_{kin}^{\uparrow} \quad (3.1)$$

Dabei sind $I_S(E_{kin}^{\downarrow})$ und $I_P(E_{kin}^{\uparrow})$ die Intensität des Untergrunds, bzw. die Peak-Intensitäts-Verteilung und c das Verhältnis der Differenz der Untergrundintensitäten zu beiden Seiten eines Peaks.

Die gemessenen Peakintensitäten sind von mehreren Faktoren abhängig. Nach Wagner et al. [100] ist die Anzahl der detektierten Photoelektronen I pro Sekunde eines beliebigen Übergangs gegeben durch:

$$I = n \cdot f \cdot \sigma \cdot \Theta \cdot y \cdot A \cdot T \cdot \lambda \quad (3.2)$$

Dabei ist n die Anzahl der Atome des betrachteten Elements pro cm^3 , f entspricht dem Fluss der Photonen der Röntgenröhre in $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, σ ist der photoelektrische Wirkungsquerschnitt für den betrachteten Übergang in cm^2 pro Atom, Θ bezeichnet die Winkeffizienz des Spektrometers (Winkel zwischen den einfallenden Photonen und den zu detektierenden Elektronen), y ist die Ausbeute der durch den photoelektrischen Prozess ohne Energieverlust entstandenen Photoelektronen, A bezeichnet die Fläche der Probe von wo Photoelektronen nachgewiesen werden können in cm^2 , T gibt die Ausbeute des Detektors an (Transmissionsfunktion) und λ ist die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons in der Probe. Im Rahmen dieser Arbeit wurde immer mit den gleichen Einstellungen gemessen, um

eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten. Auch die Pass-Energie E_{Pass} , blieb für die Messung von den Detail-Spektren unverändert.

Zur Bestimmung des Elementkonzentrationsverhältnisses reicht es aber nicht aus, nur die Intensitäten der betreffenden Emissionslinien ins Verhältnis zu setzen. Die Elementkonzentration N entspricht dem Integral der Linienintensität I durch den jeweiligen linienspezifischen Sensitivitätsfaktor S . In Tabelle 3.4 sind die in dieser Arbeit verwendeten Sensitivitätsfaktoren aufgelistet [101]. Die Stöchiometrie-Bestimmung erfolgte ausnahmslos mit Hilfe der MXPS.

Tabelle 3.4: Sensitivitätsfaktoren der für diese Arbeit relevanten Elemente.

Photoemissionslinie	$E_{\text{bind}}[\text{eV}]$	S
Cu 2p _{3/2}	933	20.28
Ga 2p _{3/2}	1117	28.60
Se 3d	56	2.22

Da aufgrund der geringen Aufspaltung für das Se 3d über das gesamte Duplett integriert wird, erfolgt eine Korrektur der berechneten Selenkonzentration um 1/3 nach unten. Dies gewährleistet die Vergleichbarkeit zu Cu 2p_{3/2} und Ga 2p_{3/2}.

Unter Beachtung der Wertigkeiten der beteiligten Elemente, berechnen sich die relevanten Elementkonzentrationen demnach wie folgt.

$$\frac{Cu}{Ga} = \frac{\left(\frac{I_{Cu}}{S_{Cu}}\right)}{\left(\frac{I_{Ga}}{S_{Ga}}\right)} = \frac{N_{Cu}}{N_{Ga}} \quad (3.3)$$

$$\frac{Se}{(Cu + Ga)} = \frac{\left(\frac{2I_{Se}}{S_{Se}}\right)}{\left(\frac{I_{Cu}}{S_{Cu}} + \frac{3I_{Ga}}{S_{Ga}}\right)} = \frac{2N_{Se}}{(N_{Cu} + 3N_{Ga})} \quad (3.4)$$

Schichtdickenmessung dünner Epitaxieschichten

Weiterhin ist es möglich mit Hilfe der XP-Spektroskopie eine Schichtdickenmessung dünner Heteroepitaxieschichten durchzuführen. Die XP-Linienintensität von Substrat und Deposit steht in direktem Zusammenhang mit der Schichtdicke [49]:

$$I_{Su} = I_{Su}^{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Su}}\right) \quad \text{für das Substrat} \quad (3.5)$$

$$\text{und} \quad I_D = I_D^{\infty} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right)\right) \quad \text{für das Deposit} \quad (3.6)$$

I_{Su}^{∞} gibt die Intensität des Substrats an ohne eine Monolage Deposit, und I_D^{∞} die Intensität einer dicken Depositschicht, bei der das Substrat nicht mehr messbar ist. Unterscheiden sich die kinetischen Energien der Emissionslinien von Deposit und Substrat nicht zu stark voneinander, kann $\lambda_{Su} \approx \lambda_D$ angenähert werden. Mit Hilfe der Gleichungen 3.5 und 3.6 kann die Schichtdicke wie folgt bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \frac{I_{Su}}{I_D} &= \frac{I_{Su}^{\infty}}{I_D^{\infty}} \cdot \left(\frac{\exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right)} \right) \Rightarrow \frac{I_{Su}}{I_D} = \frac{I_{Su}^{\infty}}{I_D^{\infty}} \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right) + \frac{I_{Su}}{I_D} \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right) \\ \Rightarrow 1 &= \frac{I_{Su}^{\infty} \cdot I_D}{I_D^{\infty} \cdot I_{Su}} \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right) + \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right) \Rightarrow \exp\left(\frac{d}{\lambda_D}\right) = \left(\frac{I_{Su}^{\infty} \cdot I_D}{I_D^{\infty} \cdot I_{Su}} + 1 \right) \\ &\Rightarrow d = \lambda_D \cdot \ln\left(1 + \frac{I_D \cdot I_{Su}^{\infty}}{I_{Su} \cdot I_D^{\infty}}\right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

In Abbildung 3.10 sind schematisch XP-Linienintensitäten von I_{Su} und I_D in Abhängigkeit der Schichtdicke für verschiedene Wachstumsmodi dargestellt. Somit kann aus den XPS-Daten auch die Wachstumsart bestimmt werden.

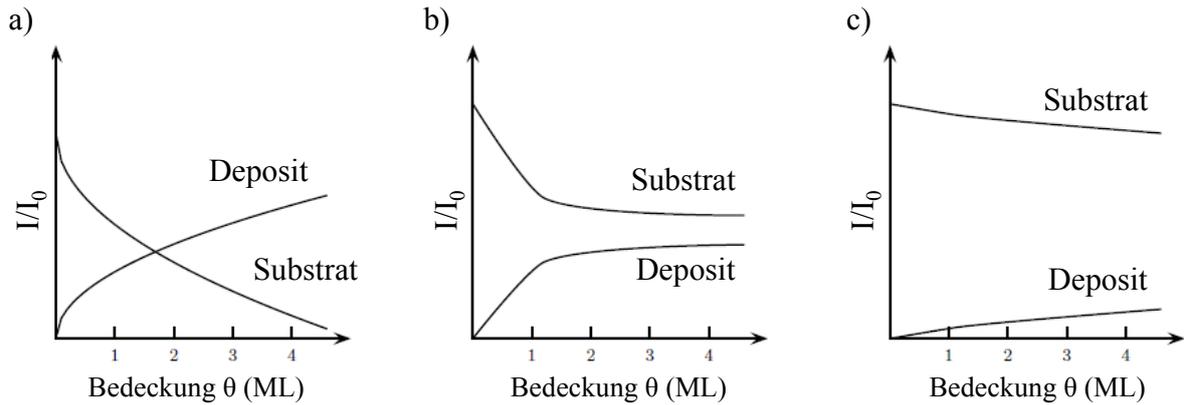


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der XP-Intensitäten von Substrat und Deposit in Abhängigkeit der Deposit-Bedeckung für a) Lagenwachstum (Frank van der Merwe), b) Lagen- und Inselwachstum (Stranski-Krastanov) und c) Inselwachstum (Volmer-Weber) [49].

Augerparameter

Durch die Verwendung des Augerparameters (vgl. Kapitel 2.3.1) kann die chemische Umgebung unabhängig von Dotierung und Oberflächenbandverbiegung untersucht werden. Dieser Parameter setzt sich aus der Addition der Bindungsenergie des Photoelektrons und der kinetischen Energie des dazugehörigen Auger-Elektrons zusammen.

$$\alpha = E_{\text{Bind}}(\text{Rumpfniveau}) + E_{\text{kin}}(\text{Auger}) \quad (3.8)$$

Sämtliche Werte für Augerparameter werden in der vorliegenden Arbeit mit einer Ungenauigkeit von ± 0.2 eV angegeben. Die Werte für α können mit Hilfe der NIST Datenbank für Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie [102] abgeglichen werden. Dort liegen Augerparameter für die meisten Elemente und Element-Verbindungen in tabellarischer Form vor.

Bandanpassung mit PES

Für Halbleiter-Heterokontakte ist die Bandanpassung an der Grenzfläche für den Ladungsträgertransport von großer Bedeutung (vgl. Kapitel 2.3.1). Eine Kombination aus UPS und XPS ermöglicht die Bestimmung der Valenz- und Leitungsbanddiskontinuitäten [71]. Dazu wird in dünnen Schichten ein Halbleiter (Deposit) auf einen zweiten Halbleiter (Substrat) schrittweise aufgewachsen. Nach jedem Depositionsschritt erfolgt eine Analyse mit UPS und XPS. Die Schichtdicken für jeden Depositionsschritt sollten 1 nm nicht übersteigen, um deutlich unterhalb der mittleren freien Weglänge für die PES zu bleiben (siehe IMFP, Kapitel 2.3.1). Dadurch wird erneut deutlich, dass ein solches extrem

oberflächenempfindliches Experiment nur unter UHV-Bedingungen stattfinden kann. Eine schematische Darstellung der Bandanpassung für einen Halbleiter-Heterokontakt ist in Abbildung 3.11 gezeigt.

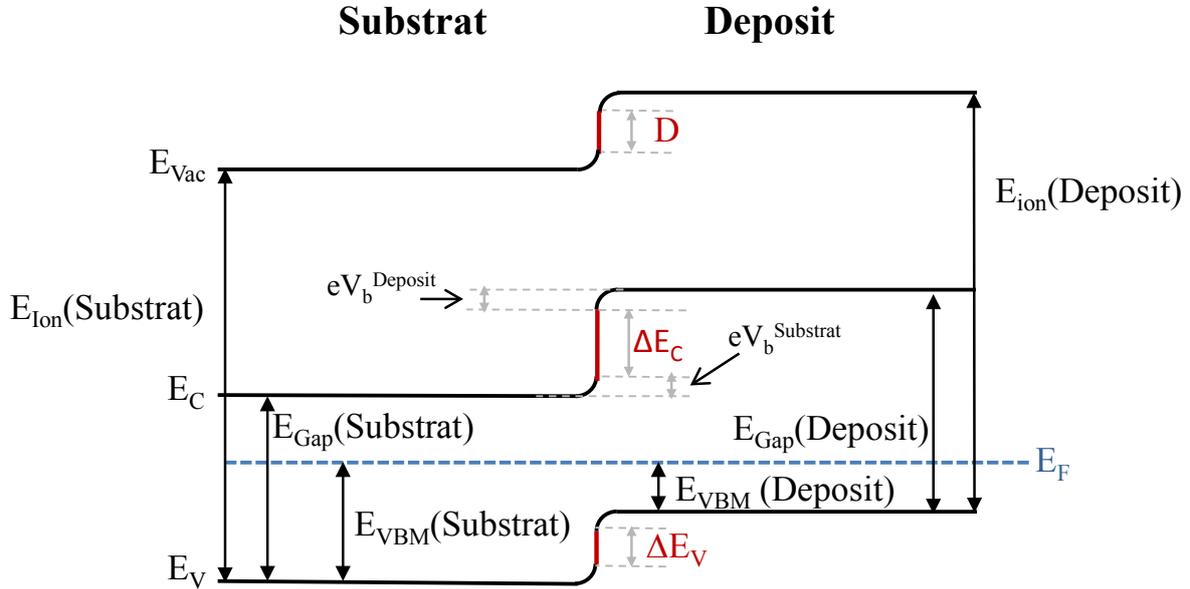


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Bandanpassung für einen Halbleiter-Heterokontakt.

Zur Berechnung der Valenzbanddiskontinuität ΔE_V sind die Messwerte für das Valenzbandmaximum des Substrats $E_{VBM}^{Substrat}$ vor der Deposition und für die Depositschicht $E_{VBM}^{Deposit}$ nach vollständiger Bedeckung notwendig. Außerdem muss die Bandverbiegung eV_b im Substrat und der Depositschicht berücksichtigt werden.

$$\Delta E_V = E_{VBM}^{Deposit} - E_{VBM}^{Substrat} - eV_b^{Deposit} - eV_b^{Substrat} \quad (3.9)$$

Zu beachten ist, dass das Fermi-Niveau dabei als 0-Punkt für die Bindungsenergie gilt, was ausschließlich positive Bindungsenergien zulässt. Demnach handelt es sich um eine positive Bandverbiegung, wenn sich das Valenzband vom Fermi-Niveau weg biegt. Im umgekehrten Fall liegt eine negative Bandverbiegung für eine Verbiegung hin zu niedrigeren Bindungsenergien vor.

Für die Anwendung des Heterokontakts in einer Solarzelle ist jedoch, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, die Leitungsbanddiskontinuität ausschlaggebend. Eine Messung des Leitungsbandes ist mit der PES nicht möglich, dazu wäre eine Analyse beispielsweise mit der Inversen Photoemission (eng.: inverse photoemission, kurz: IPE) nötig [87],[103]. Um auch ohne eine IPE-Messung die Leitungsbanddiskontinuität zu bestimmen, können aus optischen

Messungen aus der Literatur die Bandlücken der entsprechenden Materialien entnommen werden.

$$\Delta E_C = E_{Gap}^{Substrat} - E_{Gap}^{Deposit} + \Delta E_V \quad (3.10)$$

Diese Art der Bestimmung von ΔE_L stellt lediglich eine Annäherung dar, da hier davon ausgegangen wird, dass die Bandlücken an der Grenzschicht und im Volumen übereinstimmen. Dies muss aufgrund möglicher Interdiffusionsprozesse der beteiligten Elementen nicht immer gegeben sein [104].

Aus der Summe der jeweiligen mit UPS gemessenen Austrittsarbeit ϕ und dem Valenzbandmaximum VBM von Substrat und Deposit kann die dazugehörige Ionisierungsenergie E_{Ion} und damit ein durch Ladungsübertrag entstandener Grenzflächendipol D bestimmt werden.

$$D = E_{Ion}^{Substrat} - E_{Ion}^{Deposit} + \Delta E_V \quad (3.11)$$

Sämtliche Werte für die Bandanpassungen werden in der vorliegenden Arbeit mit einer Ungenauigkeit von ± 0.1 eV angegeben.

4 Oberflächenanalyse der CuGaSe₂-Schichten

Dieser Abschnitt beinhaltet die Analyse der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten epitaktischen CuGaSe₂-Schichten auf GaAs (100) und (111)A. Dabei wurde der prinzipielle Ablauf des Abscheidvorgangs mit Hilfe der MBE, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, eingehalten. Eine Stöchiometrie-Variation von kupferarm bis kupferreich wurde durch systematische Änderung der Temperaturparameter der Kationenelemente (Kupfer und Gallium) sowie der Substrattemperatur erreicht. Anfangs stellte sich die Abscheidung auf GaAs (100) trotz der, wie in Kapitel 2.1.4 errechneten, niedrigen Gitterfehlpassung als problematisch heraus. Clusterförmige Materialauscheidungen an der Oberfläche, die sich während des Wachstumsprozesses bildeten, verhinderten eine glatte CuGaSe₂-Oberfläche. Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes werden daher die erarbeiteten Maßnahmen zur Vermeidung dieser unregelmäßigen Ausscheidungen vorgestellt und analysiert. Bisher ist für die CuGaSe₂ (001) Orientierung nur die (4x1) Rekonstruktion nachgewiesen [105]. Frühere Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe zu CuInSe₂ [106], ließen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit für CuGaSe₂ gefundene (4x2) Rekonstruktion bereits erwarten. Zusätzlich soll eine ermittelte Bandanpassung den Übergang von GaAs zu CuGaSe₂ veranschaulichen. Weiterhin wird eine Alternativmethode zur konventionellen MBE für die Abscheidung von CuGaSe₂-Schichten eingeführt. Hierbei dient das GaAs-Substrat als Galliumquelle. Dies ermöglicht eine Erklärung für das gute epitaktische Wachstum von CuInSe₂ auf GaAs [38]. Abschließend wird der Einfluss eines nachträglichen Heizschrittes auf die gewachsenen CuGaSe₂-Proben untersucht. Teile des Kapitels sind veröffentlicht in [107],[108],[109].

4.1 CuGaSe₂ auf GaAs (100)

Epitaktische CuGaSe₂-Schichten unterschiedlicher Stöchiometrie wurden mit Hilfe der MBE auf GaAs Wafer der Orientierung (100) aufgewachsen. Eine Vorbehandlung des GaAs-Substrats, um eine atomar glatte, kontaminationsfreie sowie geordnete Oberfläche zu erhalten, wurde wie in Kapitel 3.2 beschrieben durchgeführt. Die elektronische und chemische Struktur, insbesondere das Kupfer/Gallium Verhältnis, wurde mit MXPS untersucht. Eine Analyse von Valenzbandstruktur und Sekundärelektronenkante erfolgte mittels UPS. LEED-

Experimente ermöglichten eine Analyse der Kristallstruktur. Die Morphologie der Probenoberfläche wurde nachträglich ex-situ mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (Hitachi S-4100) untersucht. Anhand der in Kapitel 3.3 erhaltenen Charakteristiken der Quellen wurden die Raten der Effusionsquellen zunächst nahe des stöchiometrischen Punktes eingestellt. Das heißt Kupfer und Gallium wurden 1:1 angeboten und Selen unter Überschuss bereitgestellt, um eine chemische Zusammensetzung von CuGaSe₂ (1:1:2) zu erhalten. Überschüssiges, nicht in die Schicht integriertes, Selen konnte von der Probenoberfläche während des Wachstumsvorgangs abdampfen, da sich die Wachstumstemperatur des Substrats weit oberhalb der Verdampfungstemperatur des Selens befand. In Übereinstimmung mit Yamada et al. [37] blieb das Verhältnis (Se/(Cu+Ga)) stets nahe dem stöchiometrischen Punkt. Daher wird in dieser Arbeit davon ausgegangen, dass dieses Verhältnis als nahezu unbeeinflussbar angesehen werden kann.

In Tabelle 4.1 sind die Wachstumsparameter angegeben. Angelehnt an das Phasendiagramm von CuGaSe₂ (Abbildung 2.3b) wurden zunächst weite Temperaturbereiche der einzelnen Komponenten experimentell erprobt, um daraus die stabilsten Bedingungen während des Wachstums herauszufiltern. Dies hatte zum Ziel reproduzierbare Wachstumsergebnisse zu schaffen.

Tabelle 4.1: Wachstumsparameter der CuGaSe₂ (001) Proben.

t [min]	60
T _{Kupfer} [°C]	1080 - 1160
T _{Gallium} [°C]	845 - 900
T _{Substrat} [°C]	530 - 590
T _{Selen} [°C]	185 - 200
p _{MBE} [mbar]	1.4·10 ⁻⁷

4.1.1 Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie

Von großer Bedeutung für die elektronischen Eigenschaften der Schicht ist ihre Stöchiometrie-Zusammensetzung, insbesondere das Kupfer/Gallium Verhältnis. Wie in Kapitel 3.4.2 detailliert beschrieben, wird die Elementkonzentration aus den Detailspektren ermittelt. Mit den oben genannten Parametern war es möglich, Stöchiometrieverhältnisse von kupferarm (0.51) bis kupferreich (1.65) zu erhalten. In der folgenden Abbildung 4.1 sind repräsentativ für diesen Stöchiometrie-Bereich Detailspektren der Rumpfniveaus von

CuGaSe₂-Proben abgebildet. Bei steigendem Kupfer/Gallium Verhältnis ist ein Anstieg der Kupfer-Intensität bzw. eine Verringerung der Gallium-Intensität deutlich zu erkennen, wobei die Selen-Intensität erwartungsgemäß stabil bleibt.

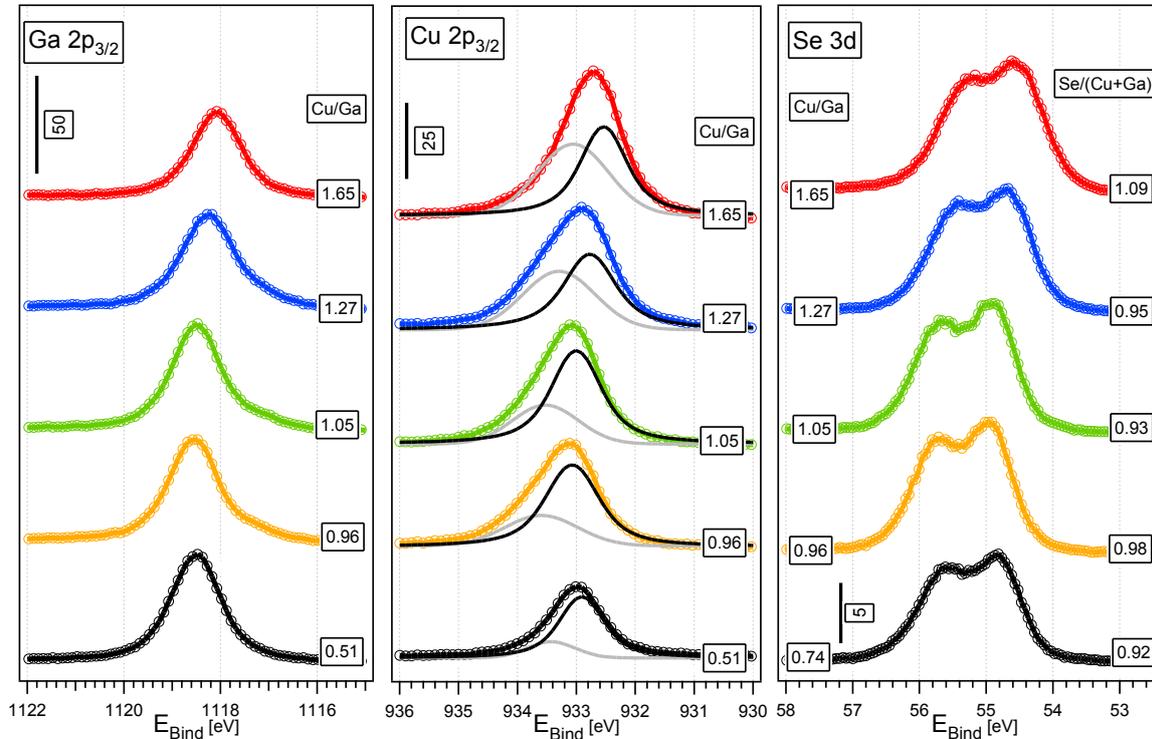


Abbildung 4.1: Mit monochromatisierter Al K_α aufgenommene Hauptemissionslinien von CuGaSe₂ (001) Proben verschiedener Stöchiometrie von kupferarm bis kupferreich.

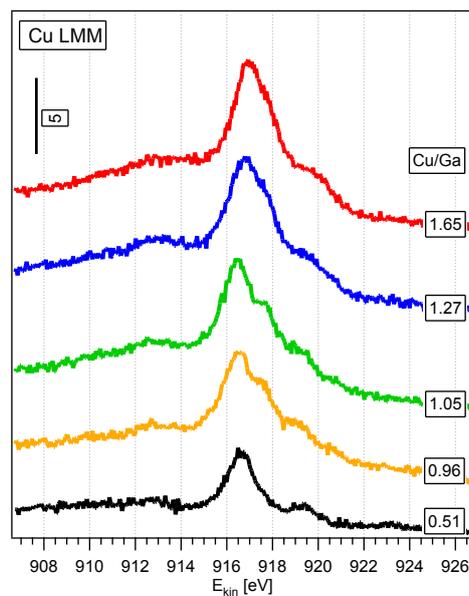


Abbildung 4.2: Kupfer-Augeremissionen von CuGaSe₂-Proben mit Stöchiometrien von kupferarm bis kupferreich.

Des Weiteren ist am Kupfer 2p Peak (Abbildung 4.1) eine deutliche Schulter hin zu höheren Bindungsenergien ausgeprägt, welche mit steigendem Kupfer/Gallium Verhältnis sogar noch zunimmt. Betrachtet man die dazugehörigen Kupfer-Augerlinien in Abbildung 4.2 so ist auch hier das Herausbilden einer signifikanten Schulter bei steigendem Kupfer/Gallium Verhältnis sichtbar. Zur genaueren Untersuchung wird der Kupfer 2p Peak einer kupferreichen Probe (Cu/Ga = 1.27) und die dazugehörige Augeremission im Detail betrachtet (Abbildung 4.3).

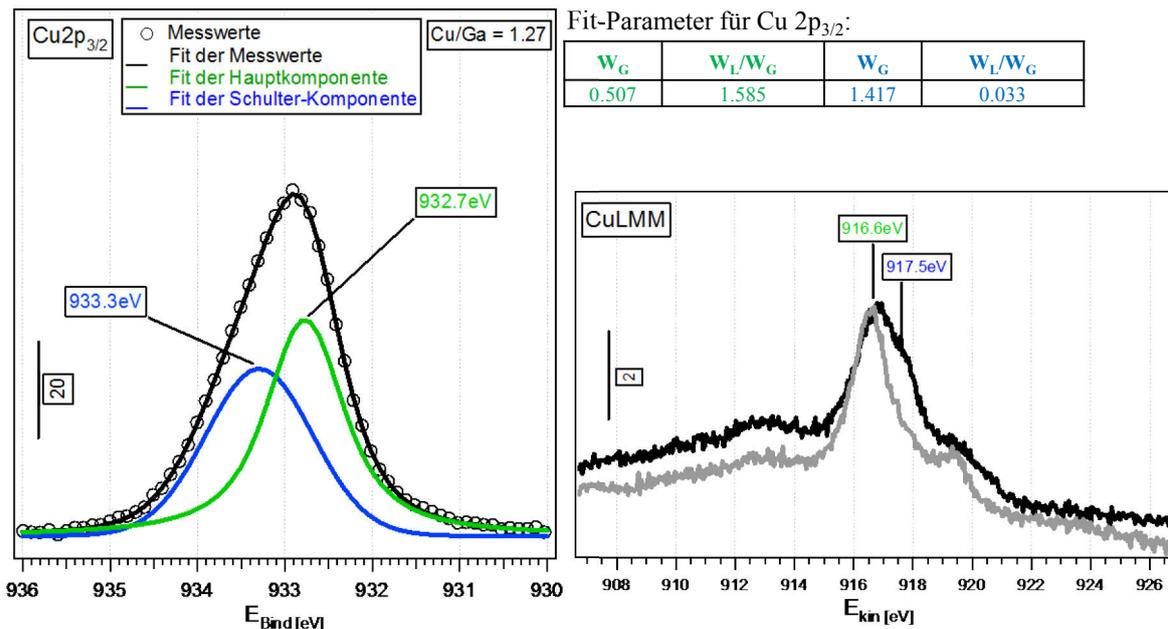


Abbildung 4.3: Kupfer 2p_{3/2} Peak mit modellierten Fit-Kurven einer Kupferreichen CuGaSe₂ (001) Probe der Stöchiometrie Kupfer/Gallium = 1.27 und dazugehöriger Augeremission (blau). Die graue Augerlinie zeigt zum Vergleich eine Referenzprobe ohne Schulter. Die verwendeten Fit-Parameter sind tabellarisch ebenfalls abgebildet.

Durch Modellierung der Daten des Kupfer 2p_{3/2} Peaks mit zwei symmetrischen Voigtprofilen (Abbildung 4.3) wird deutlich, dass der Cu 2p_{3/2} aus zwei Teilen besteht. Auch die Augerlinie hat offensichtlich eine zweite Komponente, welche für die Schulter verantwortlich ist. Eine exakte Modellierung ist hier jedoch deutlich schwieriger, da es sich nicht um einen symmetrischen Peak handelt. Unter Zuhilfenahme des Kupfer-Augerparameters (vgl. Gleichung 3.8) und der NIST Datenbank für Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie [102] ist eine Zuordnung dieser Schultern möglich. Betrachtet man nur die Hauptpeaks ohne Schultern so setzt sich der Augerparameter wie folgt zusammen:

$$\alpha_{Cu} = E_{Bind}(Cu2p_{3/2}) + E_{kin}(CuL_3M_{45}M_{45}) = (932.7 + 916.6)eV = 1849.3eV$$

Ein Blick in die NIST Datenbank verrät, dass dieser Wert für den Kupfer-Augerparameter zum aufgewachsenen Chalkopyrit gehört. Betrachtet man nur die beiden

Schulterkomponenten der Hauptemission sowie der Augerlinie verändert sich der Augerparameter zu:

$$\alpha_{Cu} = E_{Bind}(Cu2p_{3/2}) + E_{kin}(CuL_3M_{45}M_{45}) = (933.3 + 917.5)eV = 1850.8eV$$

Dieser Wert für α_{Cu} entspricht einer Kombination aus reinem Kupfer mit einer Sekundärphase, in diesem Fall Cu_{2-x}Se. Eine Cu_{2-x}Se Segregation für kupferreiche Kupfer-Chalkopyrite ist bereits früher beobachtet worden [37],[38],[110],[111], insbesondere für CuInS₂. Dort tritt das Analogon CuS für kupferreiche Stöchiometrien auf und kann wie auch CuSe unter Verwendung einer KCN Ätzlösung beseitigt werden [112],[113],[40]. Cu_{2-x}Se Ausscheidungen sind für Solarzellen auf CIGS Basis mit CdS Pufferschicht unerwünscht. Sie bilden eine rauere Oberfläche auf dem Absorber, woraus eine unvollständige Bedeckung mit dem CdS Puffer resultiert. Außerdem ist Cu_{2-x}Se ein leitendes Material. Hochleistungs-CIGS basierte Solarzellen besitzen einen p-n-Übergang, erzeugt durch den p-leitenden Absorber und der n-leitenden CdS Pufferschicht. Durch das Vorhandensein von Cu_{2-x}Se wird dieser p-n-Übergangsverlauf zerstört und der Wirkungsgrad der Solarzelle deutlich verringert [114]. Die Anwesenheit von reinem Kupfer scheint jedoch ungewöhnlich.

4.1.2 Valenzbandstruktur

Nun soll der Einfluss der Stöchiometrie auf den Valenzbandverlauf näher untersucht werden. Abbildung 4.4a zeigt die Struktur des Valenzbandes für Proben von kupferarm bis kupferreich. Bei steigendem Kupfergehalt verschiebt sich das Valenzbandmaximum in Richtung des Fermi-Niveaus. Während das Valenzbandmaximum bei kupferarmen Proben nahe 1 eV liegt, sinkt es mit steigendem Kupfergehalt auf nahe Null. Weiterhin fällt auf, dass die Valenzbandkante für kupferreiche Verhältnisse an Definition verliert. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine Sekundärphase auf der Oberfläche, in diesem Fall Cu_{2-x}Se. Auch die Struktur des Valenzbandes scheint eine starke Abhängigkeit von der Stöchiometrie zu besitzen.

Bei etwa 3 eV Bindungsenergie befinden sich die Cu 3d Zustände, welche sich bei steigendem Kupfergehalt deutlich herausheben. Hingegen werden die Gallium-Selen Zustände bei etwa 8 eV bei abnehmendem Galliumgehalt deutlich schwächer. Parallel zum Valenzbandmaximum verschiebt sich die Austrittsarbeit ϕ , wie Abbildung 4.4b zeigt. Diese parallele Verschiebung von Austrittsarbeit und Valenzbandmaximum deutet auf eine zunehmende p-Dotierung bei steigendem Kupfergehalt hin.

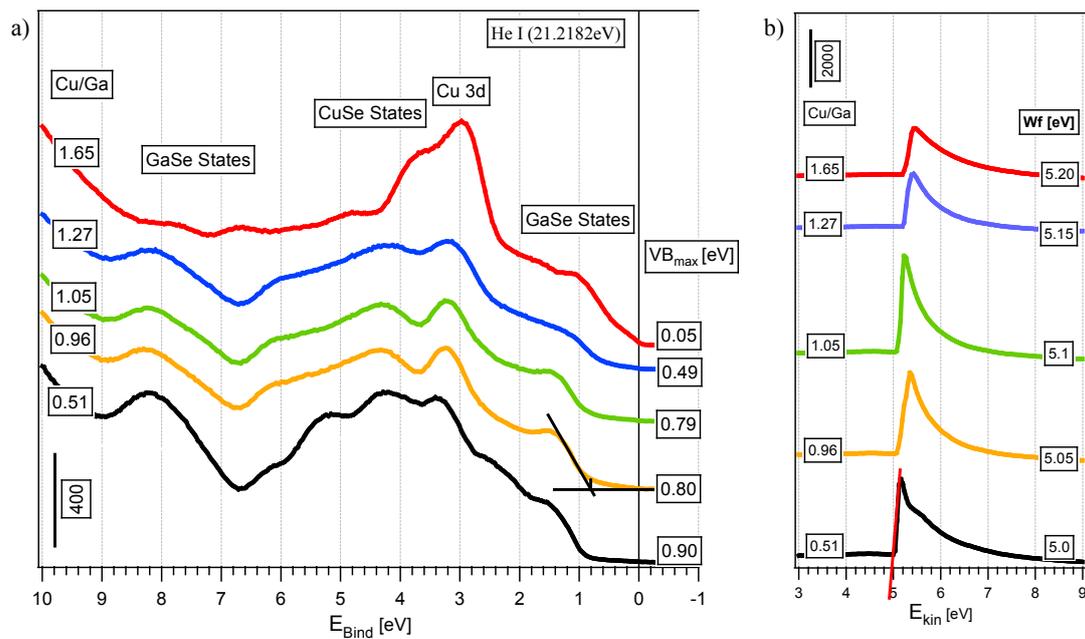


Abbildung 4.4: a) Valenzbandstruktur der CuGaSe₂ (001) Proben unterschiedlicher Stöchiometrie von kupferarm bis kupferreich. b) Zugehörige Sekundärelektronenkanten mit berechneten Austrittsarbeiten (Wf).

4.1.3 Oberflächenstruktur und Morphologie

Wie Abbildung 4.5 veranschaulicht scheint die Kristallstruktur abhängig von der Stöchiometrie der Oberfläche zu sein. Aus den Stöchiometrie-Bereichen kupferarm, nahstöchiometrisch und kupferreich wurde jeweils eine Probe repräsentativ ausgewählt. Die LEED-Bilder zeigen einige Unterschiede zwischen den einzelnen Bereichen. So ist in Übereinstimmung mit der Literatur [105] in den LEED-Bildern für den kupferarmen und nahstöchiometrischen Bereich eine (4x1) Rekonstruktion der Zinkblende-Oberfläche sichtbar. Für kupferreiche Proben sind zur (4x1) zusätzliche Reflexe der (4x2) Überstruktur zu erkennen. Ergebnisse vorangegangener Arbeiten an CuInSe₂ [106] ließen die (4x2) Rekonstruktion bereits erwarten, welche von Deniozou et al. [115] als eine Kupfer-, Indium-Adatom und Selen-Dimer-Rekonstruktion beschrieben wurde (Abbildung 4.6). Dort wurde die (4x2) Rekonstruktion allerdings nicht für in-situ gewachsene Proben beobachtet. Nach Abscheidung mittels MBE, ebenfalls auf GaAs (100), wurden diese Proben für die Untersuchung im UHV mit Selen gecappt. Nach Entfernen der Selen-Schicht durch einen Heizschritt bei 300°C erhielten Deniozou et al. zunächst eine facettierte (1x1) Struktur. Durch Sputtern mit Argon Ionen und gleichzeitigem Heizen der Probe auf 350°C wurde erst eine zwei-domänige (4x2) und nach einem weiteren Sputter- sowie Heizschritt auf 350°C eine ein-domänige (4x2) Rekonstruktion erhalten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die

(4x2) Struktur (eine Domäne) für kupferreiche Proben bereits direkt nach dem Aufwachsen in der MBE erhalten werden.

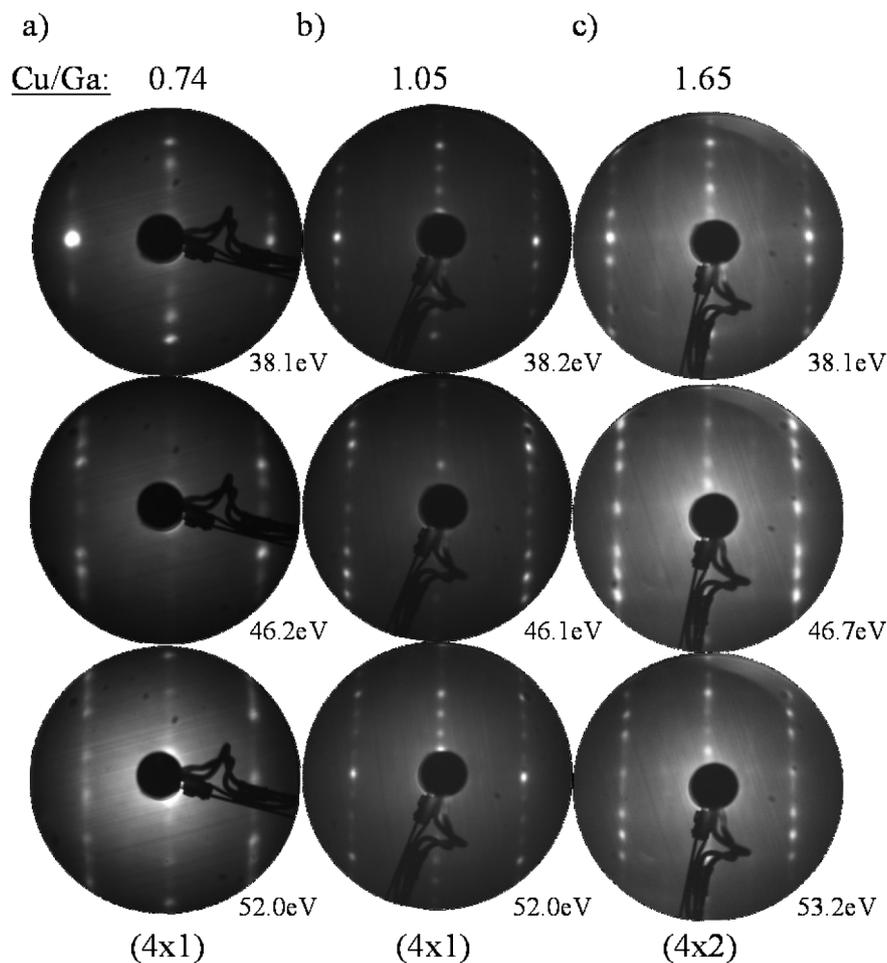


Abbildung 4.5: LEED-Bilder der CuGaSe₂ (001) Proben unterschiedlicher Stöchiometrie-Bereiche, von a) kupferarm, über b) nah-stöchiometrisch bis c) kupferreich. Nur für kupferreiche Proben ist die (4x2) Rekonstruktion sichtbar.

Die (4x2) Überstruktur lässt vermuten, dass frei liegende Bindungen an der Oberfläche (dangling bonds) untereinander energetisch günstigere Verbindungen eingegangen sind. Die Selen-Dimerisierung entspricht nach dem Strukturmodell demnach der x4 Rekonstruktion. Die x2 Rekonstruktion ist auf die Anlagerung der beteiligten Kationen zwischen den Selenatomen zurückzuführen. Die Zinkblende-Einheitszelle ist somit um den Faktor vier in der [110]-Richtung und um den Faktor zwei in der [-110]-Richtung vergrößert. Man erhält die tetragonale Chalkopyritstruktur. Fehlt die Adatomordnung, bildet sich lediglich eine (4x1) Rekonstruktion aus. Für CuGaSe₂ scheint die Bildung der Adatome schwieriger als für CuInSe₂. Wie in Abbildung 4.5 zu sehen, ist eine deutliche (4x2) Rekonstruktion der Zinkblende-Ordnung für CuGaSe₂ nur für kupferreiche Stöchiometrieverhältnisse sichtbar.

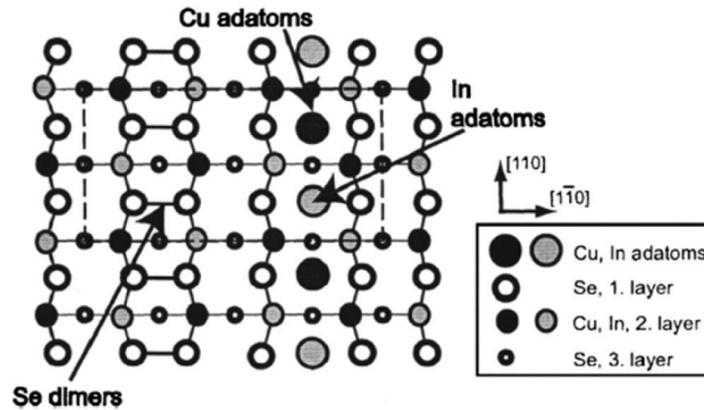


Abbildung 4.6: Strukturmodell der CuInSe₂ (001) Oberfläche mit (4x2) Rekonstruktion nach [115]. Die Oberfläche ist mit Selen-Dimeren und Kupfer- sowie Indium-Adatomen terminiert.

Für CuInSe₂-Schichten wurde jedoch auch für kupferarme und nah-stöchiometrische Präparationsbedingungen eine (4x2) Rekonstruktion der Zinkblende-Ordnung gefunden [115], [106]. Die schärfsten und deutlichsten Spots mit geringem Untergrund sind in den LEED-Bildern des nah-stöchiometrischen Bereichs zu finden. Für die Kristallstruktur bedeutet dies eine hohe Periodizität. Bei Kupferverarmung erscheinen die Spots etwas breiter und zusätzlich ist eine Helligkeitsmodulation zu erkennen, was auf eine gestufte Oberfläche mit Terrassen hindeutet. Weiterhin werden die Spots zu höheren Energien hin zunehmend streifiger, was eine unregelmäßig gestufte Oberfläche vermuten lässt. Bei Kupfer-Überschuss sind ebenfalls die Spots in den LEED-Bildern streifig und ein hoher Untergrundanteil ist vorhanden. Demnach liegt hier ebenfalls eine unregelmäßig gestufte Oberfläche vor, deren Periodizität aufgrund des erhöhten Untergrundanteils gegenüber der nah-stöchiometrischen Probe allerdings geringer ausfällt. Trotz der vier-zähligen Symmetrie des Substrats erscheint nur eine Domäne des zwei-zähligen Films. Die c-Achse des Chalkopyrit-Systems scheint demnach senkrecht auf der GaAs (100) Substratoberfläche zu stehen, wie es auch schon von Yamada et al. vermutet [37] und von Tseng et al. [116] beobachtet wurde. Die Gitterkonstante von GaAs ist nur geringfügig größer als die von CuGaSe₂, wodurch sich die in Kapitel 2.1.4 berechnete Gitterfehlpassung von 0.7% ergibt. Weiterhin ist die Gitterkonstante der c-Achse der CuGaSe₂ Einheitszelle kleiner als 2a der GaAs Einheitszelle. Orientiert sich die c-Achse horizontal zum GaAs-Substrat, beträgt die Gitterfehlpassung aufgrund der gestauchten c-Achse 2.4%. Somit ist beim senkrechten Aufwachsen des Chalkopyrits die Verspannungsenergie kleiner als diejenige in horizontaler Richtung.

Zu den einzelnen Stöchiometrie-Bereichen wurden jeweils ex-situ SEM Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 4.7), welche sich anders als die LEED-Bilder nur unwesentlich

Woraus bestehen nun diese Kristallite? Da diese Ablagerungen teilweise eine Ausdehnung von mehr als 1 µm besitzen, ist eine Analyse mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) möglich. Aus den EDX Analysen (Bezeichnung A in Abbildung 4.9) geht hervor, dass es sich bei den Ausscheidungen überwiegend um pures Kupfer und eine Kupfer-Gallium Legierung handelt.

Bezeichnung A: auf Ablagerungen

Bezeichnung B: zwischen Ablagerungen

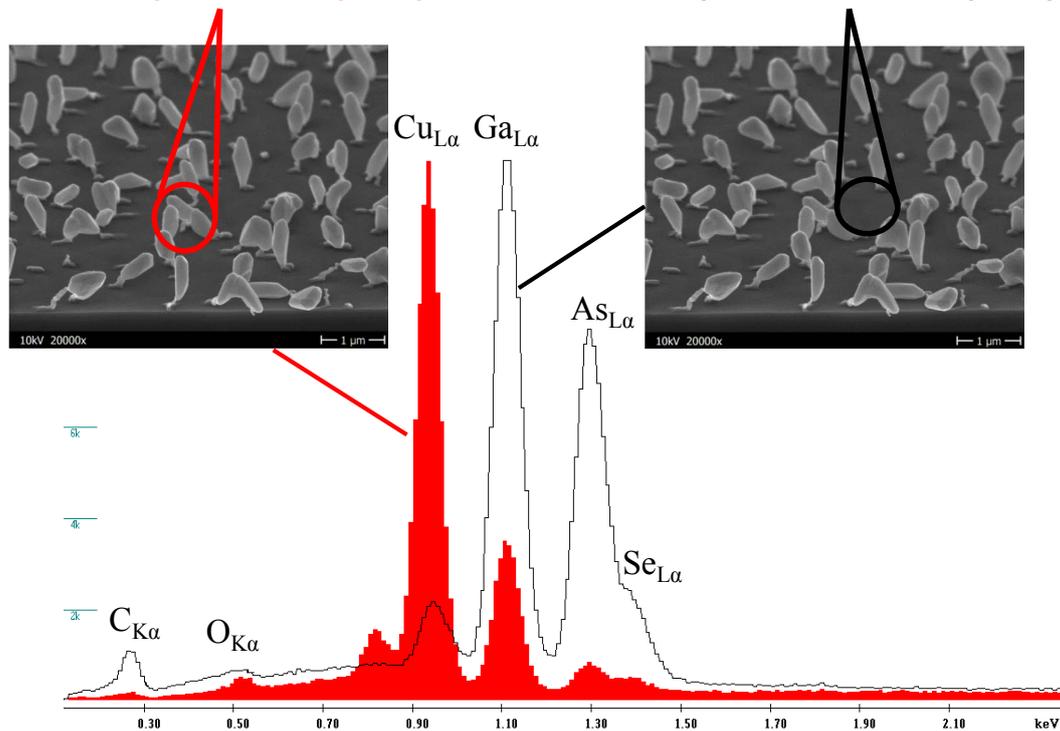


Abbildung 4.9: Vergleich von EDX Analyseergebnissen einer CuGaSe₂ (001) Schicht mit Ablagerungen, einmal direkt auf den Ausscheidungen (rot) und einmal dazwischen (schwarz). Zur besseren Anschauung wurde der jeweilige Messbereich im dazugehörigen SEM Bild markiert.

Zusätzlich sind durch den hohen Selen-Hintergrunddruck, der während des Wachstumsprozesses in der MBE-Kammer herrscht, diese Kupferausscheidungen an der Oberfläche selenisiert, was das Selen-Signal im Spektrum erklärt. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit den vorangegangenen Analysen des Kupfer-Augerparameters, welche eine Cu/Cu_{2-x}Se Sekundärphase an der Oberfläche vermuten ließen. Offensichtlich wird nur ein Teil des angebotenen Kupfers in die Schicht integriert. Demnach wird während des Wachstumsschrittes zu viel Kupfer angeboten. Bei Messungen an Positionen zwischen den Ausscheidungen (Bezeichnung B in Abbildung 4.9) ist das Kupfer-Signal signifikant schwächer. Es dominieren Gallium und Arsen. Da die Messmethode der EDX eine Eindringtiefe von 500-1000 nm besitzt und die aufgewachsene CuGaSe₂-Schicht nur ca. 100 nm dick ist, wird hier größtenteils das GaAs-Substrat gemessen. Ein mögliches Selen-

Signal wird vom Arsen aus dem Substrat überlagert. Wie kann das Bilden dieser Ausscheidungen verhindert werden?

4.1.4 CuGaSe₂ (001) auf ZnSe-Zwischenschicht

Ein Versuch zur Vermeidung der clusterförmigen Kupfer-Gallium Ausscheidungen an der Oberfläche ist die Erprobung der Verwendung einer ZnSe-Pufferschicht. Dazu wurde vor dem CuGaSe₂ Wachstumsprozess auf ein bei 400°C für 30 Minuten geheiztes GaAs (100) Substrat mit Hilfe der MBE eine dünne ZnSe-Zwischenschicht aufgetragen. ZnSe hat wie GaAs ebenfalls die Kristallstruktur der Zinkblende. Zudem beträgt die Gitterfehlpassung von ZnSe zu GaAs ca. 0.3% [117],[118] und ist somit ungefähr halb so groß wie die ohnehin günstige Gitterfehlpassung von CuGaSe₂ zu GaAs mit 0.7%. Das ZnSe wurde als Verbindung aus einer Effusionsquelle bei 590°C verdampft. Eine vorangegangene Ratenmessung lässt bei dieser Temperatur eine Wachstumsgeschwindigkeit von ca. 2.5 nm/min erwarten. Die Substrattemperatur wurde mit 350°C etwas höher gewählt als von Suprun et al. [119] empfohlen. Dort wurde bei erhöhter Substrattemperatur eine Diffusion des Galliums aus dem Substrat beobachtet. Im vorliegenden Fall soll aber auf die ZnSe-Schicht eine Chalkopyrit-Schicht aus CuGaSe₂ aufgewachsen werden, die ohnehin Gallium enthält.

Das Substrat wurde mit einer Rampe von 15°C/min auf Wachstumstemperatur gebracht, dort für die Wachstumszeit von 15 Minuten gehalten und im Anschluss wieder kontrolliert mit gleicher Rate heruntergekühlt. Während des Wachstumsprozesses herrschte in der MOMBE-Kammer ein Druck von $2.2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Im Anschluss erfolgte eine Analyse der gewachsenen ZnSe-Schicht mit MXPS/UPS und LEED. Erst danach wurde die eigentliche Schicht, das Chalkopyrit CuGaSe₂ in der MBE auf dem gewachsenen ZnSe abgeschieden. Die Wachstumsparameter sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die Wachstumstemperatur wurde niedriger gewählt als bisher, um die ZnSe-Zwischenschicht nicht zu zerstören.

Tabelle 4.2: Parameter für das Wachstum von CuGaSe₂ auf ZnSe.

t [min]	60
T _{Kupfer} [°C]	1120
T _{Gallium} [°C]	850
T _{Substrat} [°C]	500
T _{Selen} [°C]	195
p[mbar]	$5.5 \cdot 10^{-8}$

Auch hier erfolgte im Anschluss eine Analyse der Oberfläche. Ex-situ wurde die Morphologie auf mögliche Ausscheidungen mit Hilfe der SEM untersucht. Dieser letzte Analyseschritt ist für die Zwischenschicht leider nicht möglich, da die Probe vom Integrierten-System zum SEM mit Luft in Kontakt kommt und die, durch Oxidation und Aufnahme von Kohlenstoff-Adsorbaten kontaminierte, Oberfläche ein erneutes epitaktisches Wachstum unmöglich macht. Im ZnSe-Übersichtsspektrum, welches in Abbildung 4.10 zu sehen ist, lässt sich kein Gallium, das aus dem Substrat diffundiert ist, finden. Auch Arsen lässt sich nicht nachweisen. Das ZnSe Deposit scheint demnach als geschlossene Schicht auf das GaAs aufgewachsen zu sein. Ob es sich tatsächlich um eine reine ZnSe-Schicht handelt, kann durch Analyse des Zink-Augerparameters verifiziert werden. Der Zn 2p_{3/2} lässt sich bei 1023 eV Bindungsenergie lokalisieren. Die dazugehörige Augerlinie liegt bei 988.9 eV. Mit Hilfe der Gleichung 3.8 aus Kapitel 3.4.2 berechnet sich der Zink-Augerparameter α_{Zn} zu 2011.9 eV \pm 0.2 eV. Dieser Wert lässt sich laut NIST Datenbank ZnSe (2011.7 eV) zuordnen.

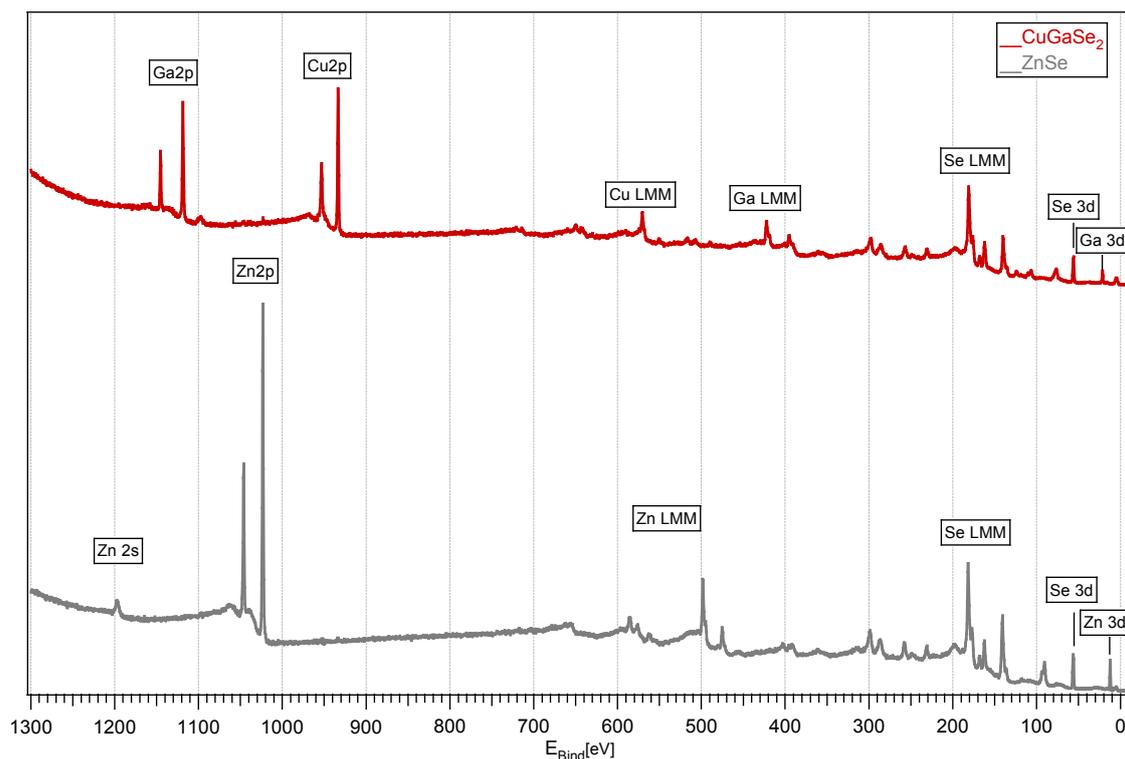


Abbildung 4.10: Mit monochromatisierter Al K_α aufgenommene Übersichtsspektren der ZnSe (100) Pufferschicht und der im Anschluss aufgewachsenen CuGaSe₂ (001) Chalkopyrit-Schicht

Auch das im Anschluss an das ZnSe aufgewachsene CuGaSe₂ scheint geschlossen auf die Pufferschicht aufgewachsen zu sein, da das Zink Signal praktisch verschwunden ist, wie im Übersichtsspektrum in Abbildung 4.10 zu erkennen. Kupfer und Gallium dominieren nun das

Spektrum. Die Schicht fällt deutlich kupferreich aus ($\text{Cu}/\text{Ga} = 1.39$). Eine Analyse des Kupfer $2p_{3/2}$ Rumpfniveaus und der zugehörigen Augeremission ist in der folgenden Abbildung 4.11 zu sehen.

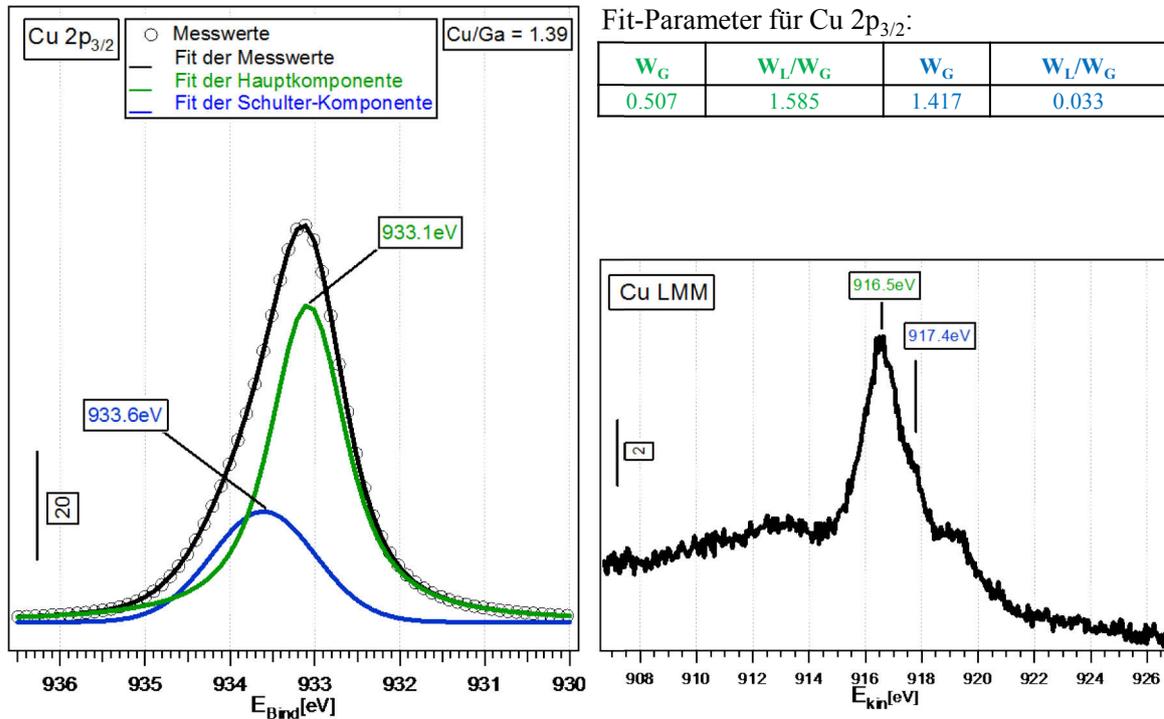


Abbildung 4.11. Kupfer $2p_{3/2}$ Peak mit modellierten Fit-Kurven einer kupferreichen ($\text{Cu}/\text{Ga} = 1.39$) CuGaSe₂ (001) Probe, welche auf einer ZnSe-Pufferschicht aufgewachsen wurde. Die dazugehörige Augeremission ist ebenfalls abgebildet. Die verwendeten Fit-Parameter entsprechen den in Kapitel 4.1.1 verwendeten Parametern.

Wie schon bei den CuGaSe₂ (001) Proben mit Kupferausscheidungen an der Oberfläche, ist auch hier der Cu $2p_{3/2}$ Peak deutlich verbreitert und besteht somit aus mindestens zwei Komponenten. Auch in der Augerlinie ist eine Schulter erkennbar. Für α_{Cu} ergibt sich ohne die Beachtung der Schulter ein Wert von $1849.6 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$. Dieser kann mit Hilfe der NIST Datenbank dem aufgewachsenen Chalkopyrit zugeordnet werden. Wird nur die Schulterkomponente betrachtet, beträgt $\alpha_{\text{Cu}} = 1851.0 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$, was reinem Kupfer zugeordnet werden kann. Die Vermutung liegt daher nahe, dass es sich hierbei erneut um Kupferausscheidungen an der Oberfläche handelt.

Wie die UP-He I-Spektren in Abbildung 4.12 zeigen, verschiebt sich das VBM von stark n-dotiert beim ZnSe nach leicht p-dotiert beim CuGaSe₂. Für die Bestimmung des VBM der ZnSe-Schicht, wurde die vordere Erhebung bei ca. 1 eV vernachlässigt. Dabei muss es sich um einen ungewollten Beitrag der Probenmaske handeln. Der Cu 3d Peak der CuGaSe₂-

Schicht ist deutlich ausgeprägt, was ebenfalls auf eine stark kupferreiche Oberfläche hindeutet.

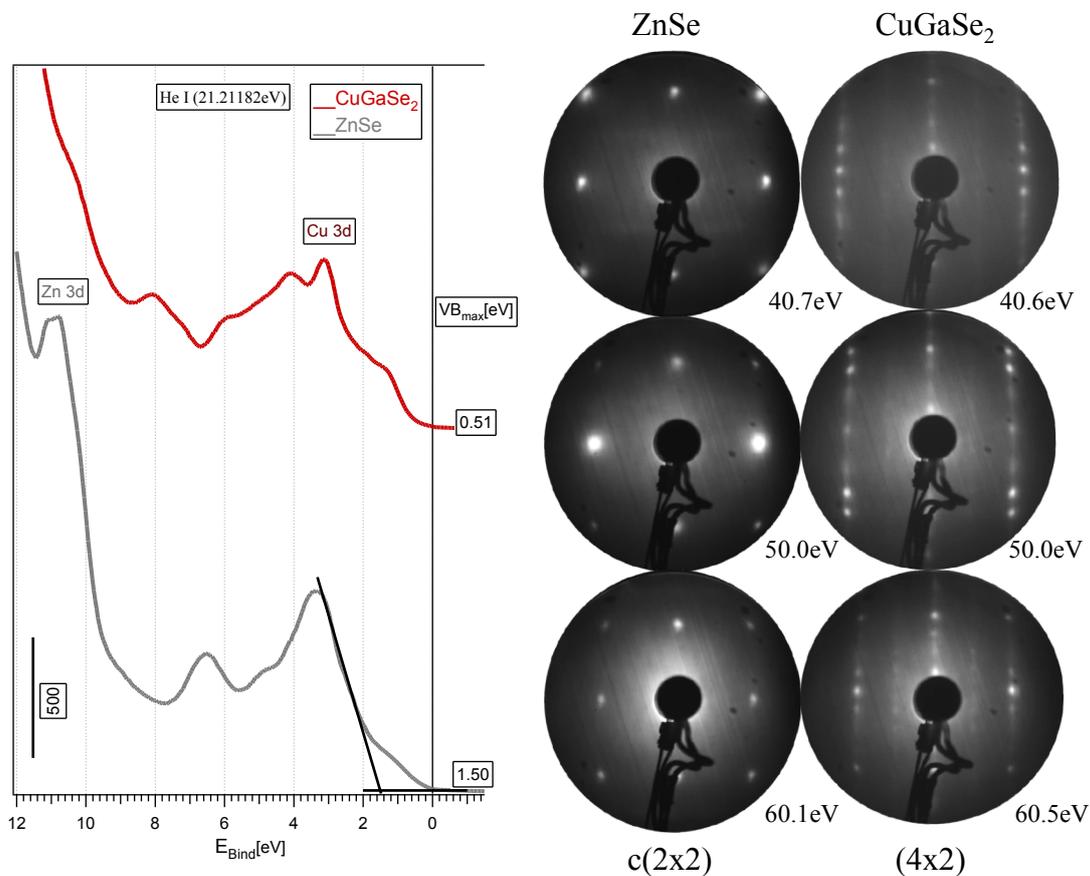


Abbildung 4.12: UP-He I-Spektren der ZnSe-Zwischenschicht sowie der darauf aufgewachsenen CuGaSe₂ (001) Schicht. Die LEED-Bilder bei verschiedenen Energien beider Präparationsschritte sind ebenfalls abgebildet.

Die Ergebnisse des LEED-Experiments zeigen für das ZnSe scharfe kontrastreiche Spots mit wenig Untergrund. Es liegt eine geordnete Oberfläche mit hoher Periodizität vor. Wie von Heske et al. [34] berechnet, ist eine c(2x2) Rekonstruktion der vier-zähligen Symmetrie der Zinkblendestruktur erkennbar. Weiterhin ist der Übergang zur (4x2) Rekonstruktion der Zinkblende-Ordnung mit ihren zusätzlichen Spots für das Chalkopyrit sichtbar, was eine Vergrößerung der Oberflächen-Einheitszelle der Zinkblendestruktur bedeutet. Die Spots der CuGaSe₂-Probe sind zwar ebenfalls scharf, aber streifig, was auf eine unregelmäßig gestufte Oberfläche hindeutet. Das LEED-Bild weist auf einen Kupferüberschuss hin, da die (4x2) Rekonstruktion aus Kupfer- und Gallium-Adatomen resultiert, welche sich für Cu/Ga Verhältnisse > 1 bilden.

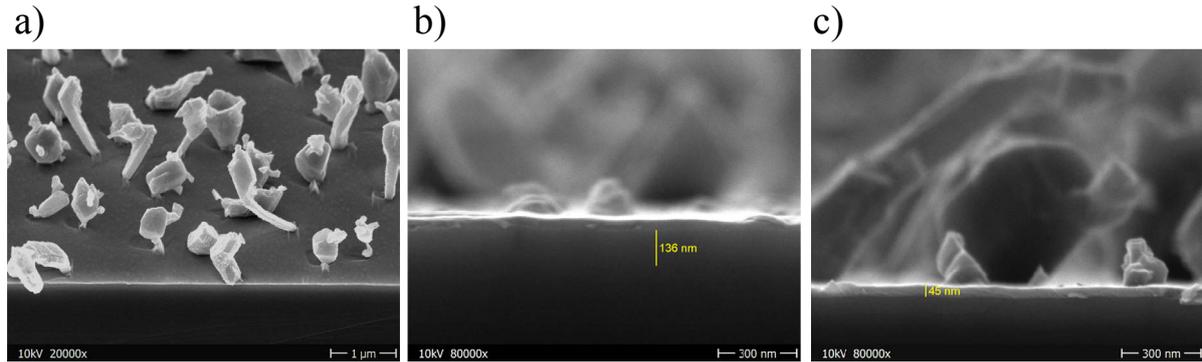


Abbildung 4.13: Rastertunnelmikroskopie an einer kupferreichen CuGaSe₂ (001) Schicht auf GaAs (100) mit ZnSe-Zwischenschicht. a) Draufsicht um 30° gekippt, 20 000-fache Vergrößerung. b) Seitenansicht der Bruchkante mit ZnSe-Schichtdickenanalyse, 80 000-fache Vergrößerung. c) Seitenansicht der Bruchkante mit Analyse der CuGaSe₂-Schichtdicke, ebenfalls 80 000-fache Vergrößerung.

Die Untersuchung der Morphologie ex-situ im SEM bestätigt den Verdacht, dass sich Ausscheidungen in Form von Kupferkristallen an der Oberfläche gebildet haben, wie in Abbildung 4.13 deutlich zu erkennen ist. Dennoch liegt eine geschlossene epitaktische Schicht vor. Eine Analyse der Bruchkante lässt eine Schichtdickenanalyse zu. Die Dicke der ZnSe-Pufferschicht beträgt ca. 130 nm. Daraus resultiert eine Wachstumsgeschwindigkeit von annähernd 9 nm/min. Dieser Wert liegt deutlich über der mit der Quarzwaage ermittelten Abscheiderate.

Die gemessene CuGaSe₂-Schichtdicke fällt nach 60 minütigem Wachstum mit ca. 45 nm eher gering aus, da für das Wachstum der CuGaSe₂-Schicht lediglich eine Wachstumstemperatur von 500°C benutzt wurde (anstatt 590 - 600°C wie bei den vorangegangenen Experimenten) um die ZnSe-Pufferschicht nicht zu zerstören. Die Wachstumsgeschwindigkeit des Chalkopyrits liegt in diesem Fall unter 1 nm/min.

Abschließend kann man sagen, dass die Verwendung einer ZnSe-Zwischenschicht nicht zur erfolgreichen Vermeidung der Ausscheidungen an der Oberfläche führte.

4.2 CuGaSe₂ auf GaAs (100) ohne Ausscheidungen

Die Ergebnisse der EDX Analysen aus Kapitel 4.1 ließen vermuten, dass der Kupferanteil während des Wachstumsprozesses zu hoch eingestellt war. Die Dampfdrücke der Kationenelemente wurden daraufhin angeglichen. In der Praxis bedeutete dies eine Verringerung der Kupfer-Quellentemperatur sowie eine Erhöhung der Gallium-

Quellentemperatur. Auch die Substrattemperatur wurde etwas angehoben. Selen wurde nach wie vor im Überschuss angeboten. Die angepassten Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die CuGaSe₂-Schichten wurden auch in diesem Fall auf GaAs (100) aufgewachsen. Nach dem Abkühlen der Probe erfolgten wie in Kapitel 4.1 eine Bestimmung der Stöchiometrie und der chemischen Zusammensetzung der Schicht mit MXPS, sowie eine Valenzbandanalyse mit UPS. Eine Überprüfung der Kristallstruktur erfolgte mit LEED. Die Oberflächenmorphologie wurde erneut ex-situ am SEM vorgenommen.

Tabelle 4.3: Optimierte Wachstumsparameter der CuGaSe₂ (001) Schichten.

t [min]	60
T _{Kupfer} [°C]	1070 - 1080
T _{Gallium} [°C]	935
T _{Substrat} [°C]	600
T _{Selen} [°C]	200
P _{MBE} [mbar]	1.4·10 ⁻⁷

4.2.1 Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie

Repräsentativ für alle mit den in Tabelle 4.3 angegebenen Parametern gewachsenen Schichten beinhaltet Abbildung 4.14 Detailspektren ausgewählter CuGaSe₂ (001) Proben mit Stöchiometrie-Zusammensetzungen von kupferarm bis kupferreich.

Wie schon bei den betrachteten Spektren in Kapitel 4.1 resultiert ein erhöhtes Kupfer/Gallium Verhältnis in einer Erhöhung der Kupfer- bzw. Verminderung der Gallium-Intensität, wobei das Selen-Signal stabil bleibt. Der Unterschied liegt in der Form des Cu 2p Peaks, welcher hier deutlich symmetrischer erscheint. Eine Schulter, wie sie bei den Spektren der Proben ohne optimierte Parameter aufgetreten ist, ist hier kaum noch erkennbar. Nur für deutlich kupferreiche Proben ist eine schwache Schulter hin zu höheren Bindungsenergien zu erahnen. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den dazugehörigen Kupfer-Augerlinien wider, welche in Abbildung 4.15 zu sehen sind. Proben mit einer Stöchiometrie bis leicht kupferreich zeigen keine Schulter. Einzig bei der stark kupferreichen Probe ist auch hier eine leichte Schulterausprägung in der Augerlinie hin zu höheren kinetischen Energien zu erkennen. Dies führt zu einer Verbreiterung des Hauptpeaks.

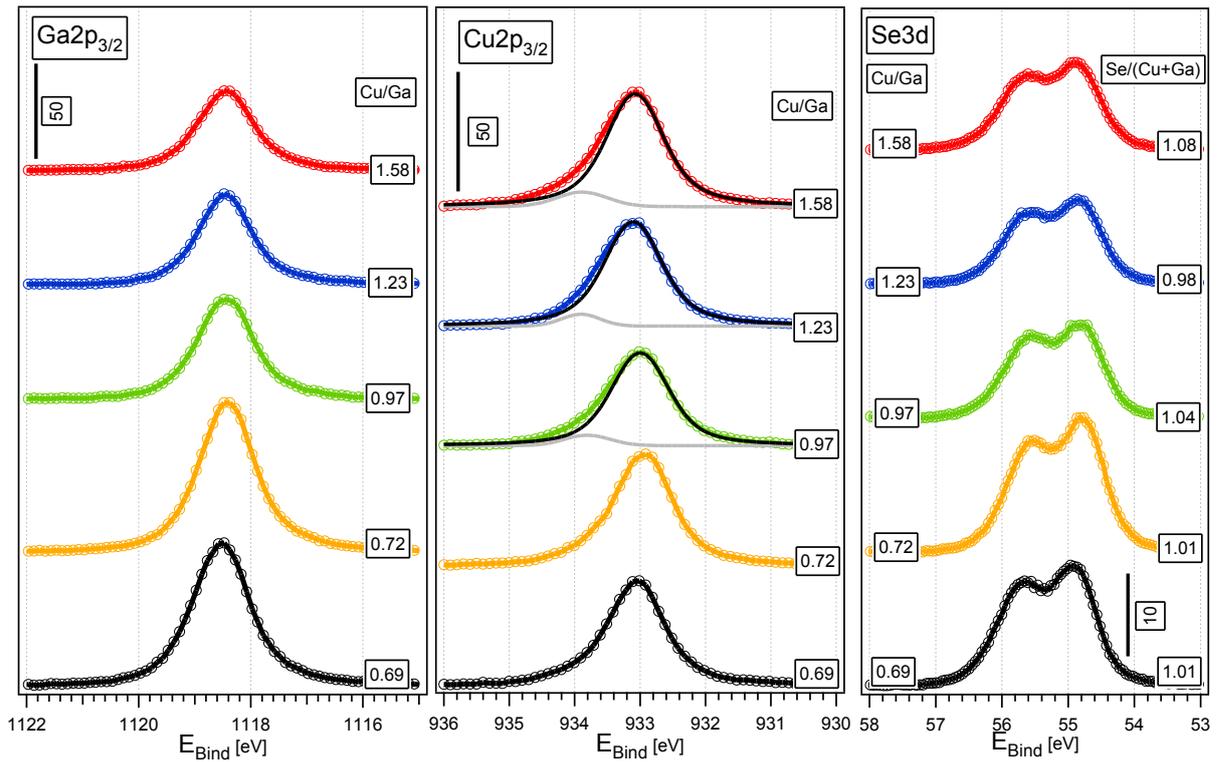


Abbildung 4.14: Mit monochromatisierter Al K α aufgenommene Hauptemissionslinien von CuGaSe₂ (001) Proben verschiedener Stöchiometrie von kupferarm bis kupferreich mit optimierten Parametern gewachsen.

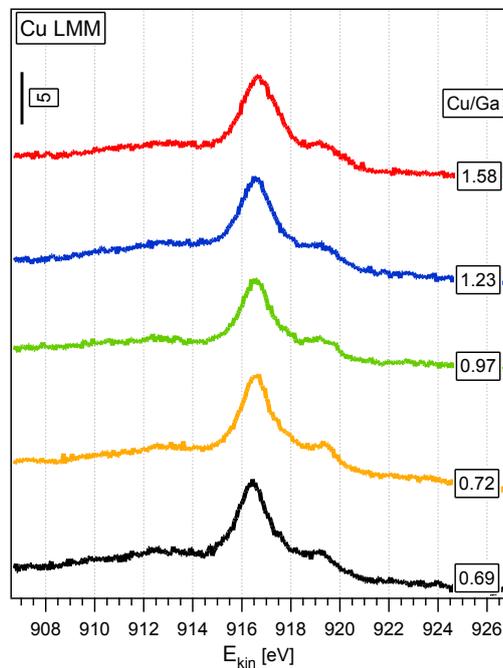


Abbildung 4.15: Kupfer-Augeremissionen der CuGaSe₂ (001) Proben mit optimierten Parametern gewachsen, mit Stöchiometrien von kupferarm bis kupferreich.

Zur deutlicheren Veranschaulichung wird der Kupfer 2p_{3/2} Peak einer stark kupferreichen Probe und die zugehörige Augeremission im Detail betrachtet (Abbildung 4.16). Durch

Modellierung der Daten des Kupfer 2p_{3/2} Peaks mit zwei Voigtfunktionen zeigt sich, dass die Intensität der Schulter deutlich geringer ist als die der Probe mit nachgewiesenen Kupferausscheidungen an der Oberfläche. Daher war an dieser Stelle eine Anpassung der Fit-Parameter nötig. In der Augerlinie ist nur eine geringe Schulter zu erahnen. Handelt es sich dabei aber dennoch um geringe Kupfer-Ausscheidungen an der Oberfläche? Eine Analyse mit Hilfe des Kupfer-Augerparameters soll hier ebenfalls Hinweise zur Herkunft der Schultern geben. Zunächst werden nur die Hauptpeaks ohne Schultern betrachtet:

$$\alpha_{Cu} = E_{Bind}(Cu2p_{3/2}) + E_{kin}(CuL_3M_{45}M_{45}) = (932.9 + 916.7)eV = 1849.6eV$$

Mit Hilfe der NIST Datenbank lässt sich dieser Wert dem aufgewachsenen Chalkopyrit zuordnen. Betrachtet man im Folgenden separat nur die Schulteranteile, berechnet sich α_{Cu} wie folgt.

$$\alpha_{Cu} = E_{Bind}(Cu2p_{3/2}) + E_{kin}(CuL_3M_{45}M_{45}) = (933.7 + 917.1)eV = 1850.8eV$$

Dieser Wert des Augerparameters entspricht laut der NIST Datenbank CuSe bzw. Cu_{2-x}Se. Dies ist ein Hinweis auf eine sekundäre Cu_{2-x}Se-Phase, welche für kupferreiche Wachstumsbedingungen bereits entdeckt wurde (siehe Kapitel 4.1).

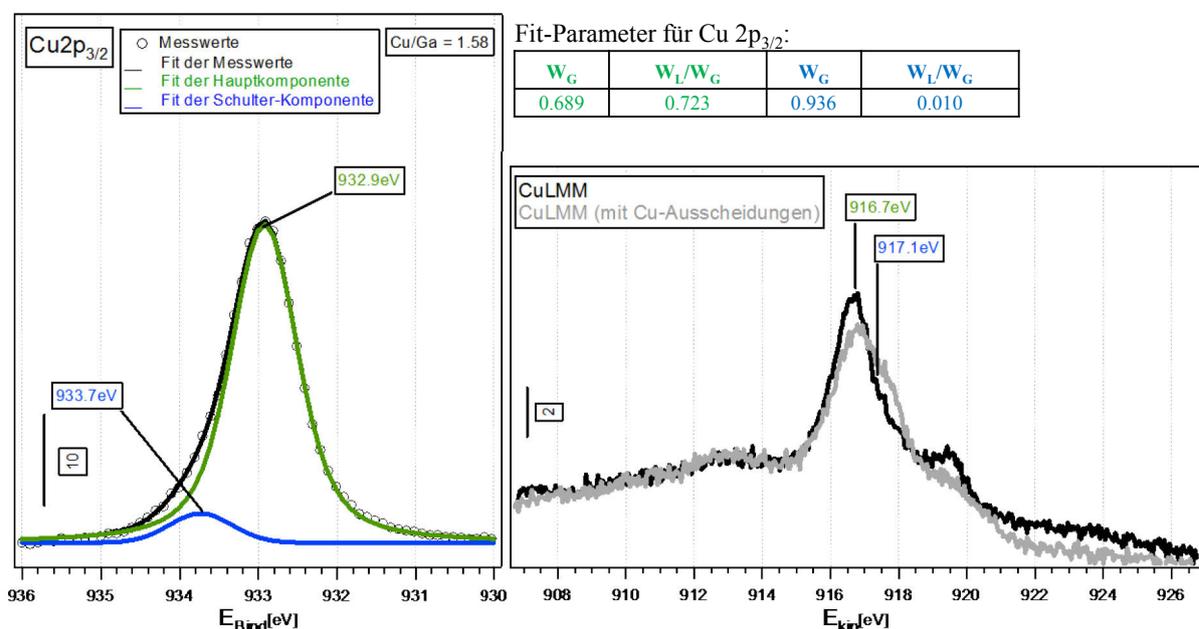


Abbildung 4.16: Kupfer 2p_{3/2} Peak mit modellierten Fit-Kurven einer kupferreichen CuGaSe₂ (001) Probe der Stöchiometrie Kupfer/Gallium = 1.58 und dazugehöriger Augeremission (schwarz). Die graue Augerlinie zeigt zum Vergleich eine Probe mit deutlicher Schulter welche aus Kupfer-Ausscheidungen an der Oberfläche resultiert. Die zugehörigen Fit-Parameter sind tabellarisch abgebildet.

4.2.2 Valenzbandstruktur

Die Abhängigkeit des Valenzbandes von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Proben wurde mit UPS untersucht (Abbildung 4.17). Mit zunehmendem Kupfer/Gallium Verhältnis verschiebt sich das Valenzbandmaximum in Richtung des Fermi-Niveaus. Parallel dazu verschiebt sich die Sekundärelektronenkante, aus der die Austrittsarbeit bestimmt werden kann, zu höheren kinetischen Energien hin. Mit steigendem Kupfergehalt kann also von einer zunehmenden p-Dotierung des Materials ausgegangen werden. Allerdings scheint die Dotierung schwächer kupferabhängig als beim CuInSe₂ zu sein [38]. Doppelpeaks in der Sekundärelektronenkante können auf minimale Verunreinigungen der Probenoberfläche zurückgeführt werden. Die Methode der UPS ist extrem oberflächensensitiv. Es ist demnach möglich das minimalste Ablagerungen von Restgasmolekülen detektiert werden. Eine weitere Möglichkeit einen Doppelpeak zu verursachen stellt das Mitmessen der ebenfalls bedampften Probenmaske dar. Bei steigendem Kupfer/Gallium Verhältnis verliert die Valenzbandkante an Definition, was die aufgrund der Analyse des Augerparameters gemachte Behauptung der Existenz einer Cu_{2-x}Se Sekundärphase an der Oberfläche stützt.

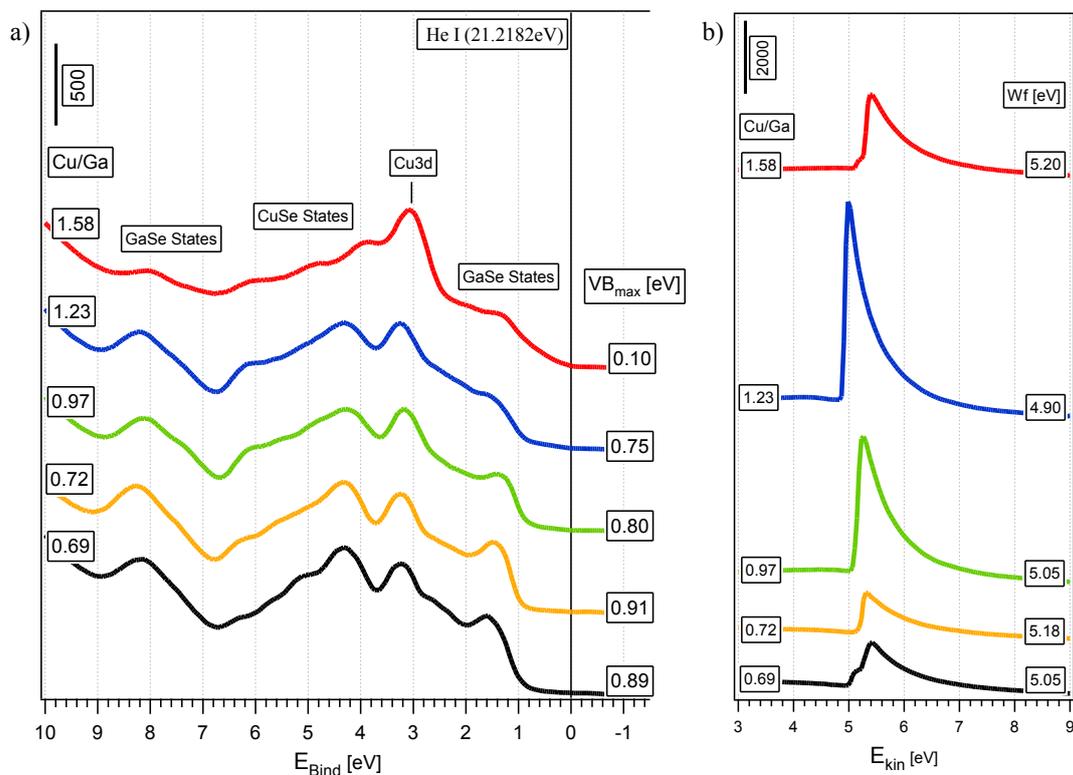


Abbildung 4.17: Valenzbandstruktur der CuGaSe₂ (001) Proben unterschiedlicher Stöchiometrie von kupferarm bis kupferreich mit optimierten Parametern gewachsen. b) Zugehörige Sekundärelektronenkanten mit berechneten Austrittsarbeiten.

4.2.3 Oberflächenstruktur und Morphologie

In Übereinstimmung mit der Analyse der Proben mit Kupfer-Ausscheidungen scheint auch hier die Kristallstruktur mit der Stöchiometrie-Zusammensetzung der Oberfläche verknüpft zu sein (Abbildung 4.18). Es wurde jeweils eine Probe aus dem Bereich kupferarm, nahstöchiometrisch sowie kupferreich ausgewählt. Diese stehen repräsentativ für den jeweiligen Stöchiometriebereich. Es gelang erneut für kupferarme und nahstöchiometrische Proben die (4x1) Rekonstruktion der Zinkblendestruktur nachzuweisen (Abbildung 4.18a und 4.18b). Für kupferreiche Proben konnte diesmal eine deutlichere (4x2) Überstruktur erhalten werden (siehe Abbildung 4.18c). Dies lässt auf eine erhöhte Periodizität schließen.

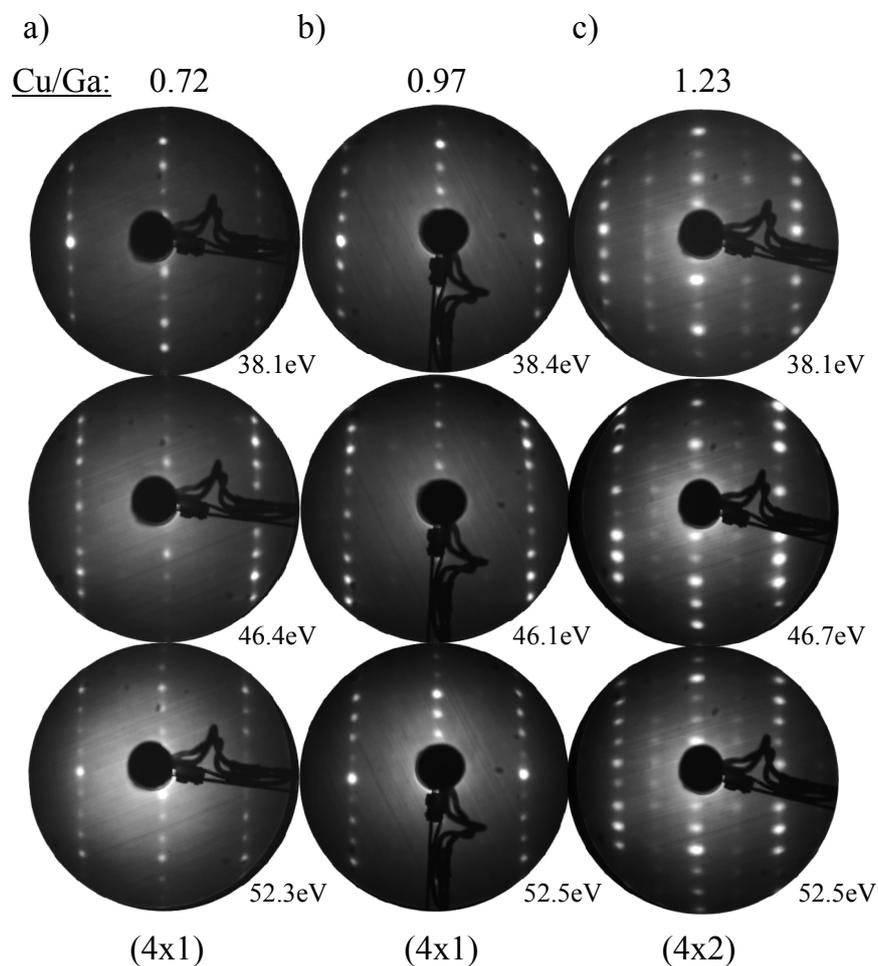


Abbildung 4.18: LEED-Bilder der mit optimierten Wachstumsparametern gewachsenen CuGaSe₂ (001) Proben unterschiedlicher Stöchiometrie-Bereiche von a) kupferarm über b) nahstöchiometrisch bis c) kupferreich. Nur für kupferreiche Proben ist die (4x2) Rekonstruktion sichtbar.

Im Allgemeinen erscheinen die LEED-Spots aller Stöchiometriebereiche deutlich schärfer als es bei den Proben mit Kupfer-Ausscheidungen der Fall gewesen ist. Das könnte darauf

hinweisen, dass sich nunmehr keine Ausscheidungen mehr an der Oberfläche befinden, die die Periodizität stören bzw. eine unregelmäßige Stufung der Oberfläche hervorrufen. Die LEED-Bilder lassen somit unabhängig von der Stöchiometrie eine glatte, hochperiodische und epitaktische Oberfläche erwarten. Die Methode LEED ist deutlich oberflächenintensiver als UPS. Bei einer geschlossenen Cu_{2-x}Se Schicht an der Oberfläche wäre der Nachweis der gefundenen (4x2) Rekonstruktion der Zinkblende-Ordnung nicht möglich. Daher kann man davon ausgehen, dass Cu_{2-x}Se, welches für kupferreiche Proben an der Oberfläche segregiert, nicht als geschlossene Schicht sondern höchstens in Form von Inseln vorliegt.

Diese Annahme konnte mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen an den Schichten bestätigt werden. Wie in Abbildung 4.19a deutlich zu erkennen, ist es gelungen das clusterförmige Herausbilden von Kupfer-Ausscheidungen zu verhindern. Es liegt eine epitaktische, glatte sowie geschlossene Oberfläche vor. Ohne die Ausscheidungen ist nun auch eine Analyse der Schichtdicke der gewachsenen Schicht möglich. Dazu wurde die Probe mit Hilfe eines Diamantschneiders in der Mitte gebrochen und so eine Betrachtung der Bruchkante ermöglicht. Wie in Abbildung 4.19b erkennbar, hebt sich die gewachsene CuGaSe₂-Schicht durch einen helleren Farbverlauf von dem darunterliegenden GaAs-Substrat ab. Die ermittelte Schichtdicke beträgt ca. 100 nm. Daraus resultiert bei einer Wachstumszeit von 60 Minuten eine Wachstumsgeschwindigkeit von rund 2 nm/min.

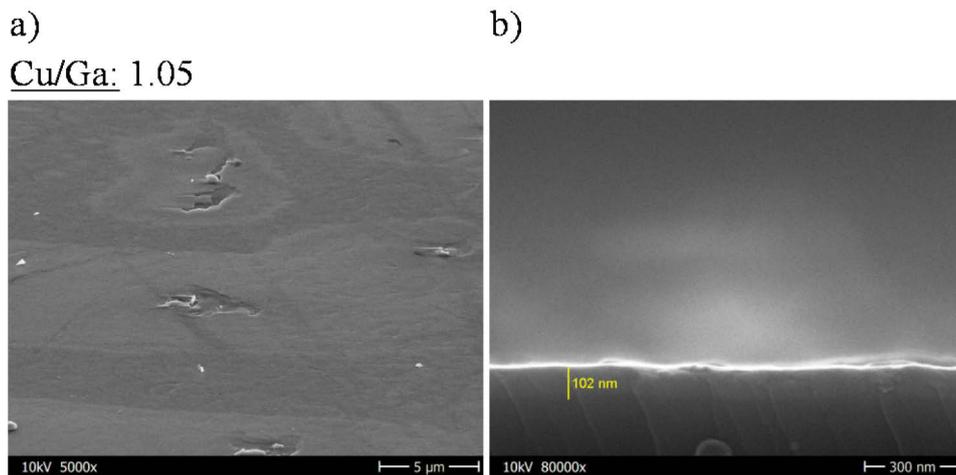


Abbildung 4.19: SEM Aufnahmen einer nah-stöchiometrischen CuGaSe₂ (001) Schicht. a) Draufsicht um 30° gekippt, 5 000-fache Vergrößerung. b) Seitenansicht der Bruchkante mit Schichtdickenanalyse, 80 000-fache Vergrößerung.

4.3 Gallium - Diffusion

Im Folgenden soll eine Alternativmethode zur Herstellung von epitaktischen CuGaSe₂-Schichten mit MBE vorgestellt werden, die Gallium-Diffusion. Es wurden dazu erneut CuGaSe₂-Proben auf GaAs (100) mit Hilfe der MBE hergestellt. Diesmal wurden dazu jedoch nur die Kupfer- und Selen-Effusionsquellen genutzt. Durch eine erhöhte Substrattemperatur wurde eine Diffusion des Galliums aus dem GaAs-Substrat angeregt. Für Temperaturen $\geq 600^\circ\text{C}$ bilden sich an der Oberfläche des GaAs Gallium-Droplets [96]. Diese Gallium-Droplets legieren mit dem angebotenen Kupfer und werden selenisiert. Das bedeutet, dass das GaAs-Substrat hier als Galliumquelle benutzt wird. Nach 60 Minuten wurde die Kupferquelle geschlossen und die Probe für weitere 15 Minuten unter Selen-Atmosphäre bei Wachstumstemperatur gehalten. Dies sollte eine weitere Diffusion des Galliums in die Schicht bewirken. Der Vorgang der Diffusion läuft allerdings langsamer als eine „normale“ CuGaSe₂-Abscheidung ab, was aus den später ermittelten Schichtdicken hervorgeht. Es wird also nun deutlich weniger Gallium angeboten als bei den vorangegangenen Versuchen. Um dennoch die gewohnten Stöchiometrie-Bereiche zu erhalten, muss somit eine Anpassung der Quellraten erfolgen. Das heißt, sowohl die Kupfer-Rate als auch die Selen-Rate wurden reduziert, wobei Selen weiterhin im Überschuss angeboten wurde. In der folgenden Tabelle sind die verwendeten Wachstumsparameter noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Wachstumsparameter der mit Hilfe von Gallium-Diffusion gewachsenen CuGaSe₂ (001) Schichten.

t [min]	60+15
T _{Kupfer} [°C]	1040 - 1060
T _{Gallium} [°C]	-
T _{Substrat} [°C]	610
T _{Selen} [°C]	185 - 195
p[mbar]	$1.4 \cdot 10^{-7}$

4.3.1 Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie

Wie bereits für die vorangegangenen Untersuchungen in diesem Kapitel, wurde auch für die mit Hilfe der Gallium-Diffusion gewachsenen Proben mit der Auswertung der Detailspektren der Photoelektronen-Spektroskopie begonnen.

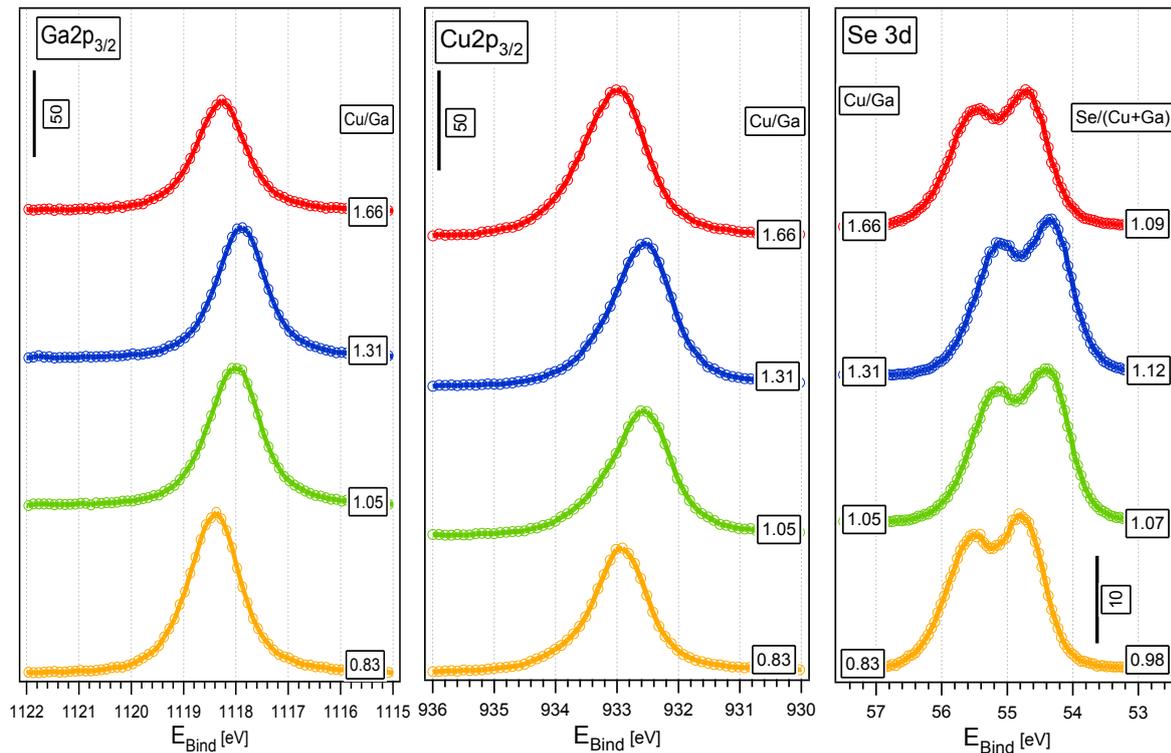


Abbildung 4.20: Mit monochromatisierter Al K_{α} aufgenommene Hauptemissionslinien von CuGaSe_2 (001) Proben verschiedener Stöchiometrie, von kupferarm bis kupferreich, gewachsen mit Gallium-Diffusion.

Auch mit Gallium-Diffusion gelang es, CuGaSe_2 -Proben mit Stöchiometrieverhältnissen von kupferarm bis kupferreich herzustellen. Wie erwartet äußert sich eine erhöhte Kupferquellenrate in einem Anstieg des Kupfer/Gallium Verhältnisses. Das Selen-Signal bleibt konstant und das Verhältnis von Selen/(Kupfer+Gallium) im stöchiometrischen Bereich.

Weiterhin ist in allen drei Spektren bei steigendem Kupfergehalt eine Verschiebung hin zu kleineren Bindungsenergien zu beobachten, was auf eine Dotierung der Oberfläche hindeutet. Diese Verschiebung wird für deutlich kupferreiche Präparationsbedingungen rückgängig gemacht. Grund dafür könnte die starke Ausprägung einer Cu_{2-x}Se Sekundärphase an der Oberfläche sein. Bei genauerer Betrachtung des Kupfer $2p_{3/2}$ Peaks in Abbildung 4.20 erkennt man, dass dieser ab einem Kupfer/Gallium Verhältnis über 1 bereits eine leichte Schulter hin zu höheren Bindungsenergien aufweist. Handelt es sich dabei also tatsächlich erneut um eine Cu_{2-x}Se Sekundärphase wie bei den mit konventioneller MBE hergestellten Proben? Diese Frage soll mit Hilfe des Kupfer-Augerparameters beantwortet werden. Dazu ist ein detaillierter Blick auf den Cu $2p_{3/2}$ Peak sowie der dazugehörigen Augeremission nötig.

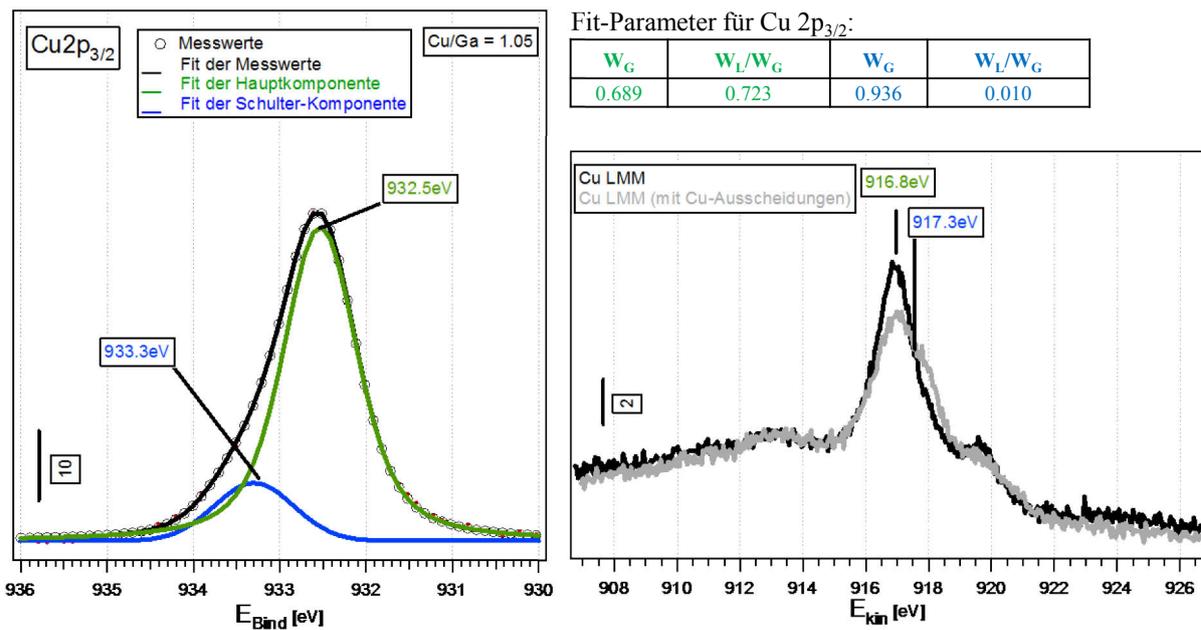


Abbildung 4.21: Kupfer 2p_{3/2} Peak mit modellierten Fit-Kurven einer leicht kupferreichen CuGaSe₂ (001) Probe und dazu gehöriger Augeremission (schwarz). Die graue Kurve zeigt zum Vergleich die Augeremission einer Probe mit deutlicher Schulter aufgrund von Kupfer-Ausscheidungen an der Oberfläche. Die verwendeten Fit-Parameter entsprechen den Parametern aus Kapitel 4.2.1.

Wie in Abbildung 4.21 verdeutlicht, besteht der Kupfer 2p_{3/2} Peak aus zwei Teilen. Die Schulter hin zu höheren Bindungsenergien fällt aber im Vergleich zu Proben mit Kupfer-Ausscheidungen an der Oberfläche schwächer aus. Gleiches gilt auch für die dazugehörige Augeremission. Auch hier ist die Schulter weniger stark ausgeprägt. Lässt man die Schultern für die Hauptpeaks außer Acht berechnet sich der Kupfer-Augerparameter zu:

$$\alpha_{Cu} = E_{Bind}(Cu2p_{3/2}) + E_{kin}(CuL_3M_{45}M_{45}) = (932.5 + 916.8)eV = 1849.3eV$$

Laut NIST Datenbank entspricht dieser Wert für den Kupfer-Augerparameter CuGaSe₂. Lässt man jetzt die Hauptpeaks unbeachtet und konzentriert sich allein auf die Schultern, berechnet sich der Wert für α_{Cu} zu:

$$\alpha_{Cu} = E_{Bind}(Cu2p_{3/2}) + E_{kin}(CuL_3M_{45}M_{45}) = (933.3 + 917.3)eV = 1850.6eV$$

Dieser Wert lässt sich laut NIST Datenbank, wie erwartet, einer Sekundärphase aus CuSe bzw. Cu_{2-x}Se zuordnen. Der Beitrag dieser Sekundärphase erhöht sich mit steigendem Kupfergehalt und ist demnach auch für die Verbreiterung der Cu 2p_{3/2} Peaks für Cu/Ga Verhältnisse > 1 in Abbildung 4.20 verantwortlich. Zusätzlich wirkt sie der durch Dotierung entstehenden Verschiebung der Spektren entgegen.

Die Sekundärphase tritt für die mit Gallium-Diffusion gewachsenen Proben schon bei leicht kupferreichen Präparationsbedingungen auf, scheint sich hier also leichter zu bilden als bei Proben welche mit konventioneller MBE hergestellten wurden (vgl. Kapitel 4.2). Wahrscheinlich wird das Entstehen dieser Phase dadurch begünstigt, dass nur Kupfer und Selen auf der Probe abgeschieden werden und das Gallium aus der Schicht bezogen wird.

4.3.2 Valenzbandstruktur

Auch für die mit Hilfe von Gallium-Diffusion gewachsenen CuGaSe_2 -Proben wurde der Einfluss der Stöchiometrie auf den Valenzbandverlauf mit UPS untersucht (Abbildung 4.22). Mit steigendem Kupfergehalt der Schicht verschiebt sich das Valenzbandmaximum in Richtung des Fermi-Niveaus. Das Material erfährt also in Übereinstimmung mit der XPS-Analyse eine zunehmende leichte p-Dotierung.

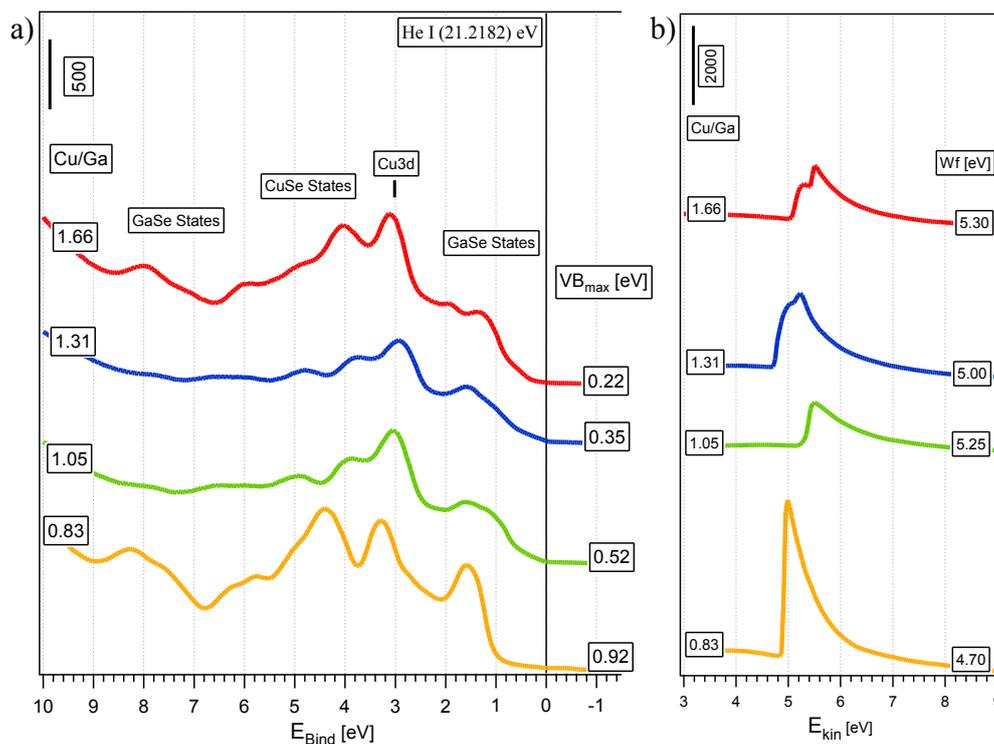


Abbildung 4.22: a) Valenzbandstruktur der mit Gallium-Diffusion gewachsenen CuGaSe_2 -Proben unterschiedlicher Stöchiometrie von kupferarm bis kupferreich. b) Zugehörige Sekundärelektronenkanten mit berechneten Austrittsarbeiten.

Eine klare Chalkopyrit-Valenzbandstruktur sowie eine definierte Valenzbandkante liegen nur für kupferarme Stöchiometrien vor. Ab einem Kupfer/Gallium Verhältnis über 1 erscheint die Valenzbandkante undefinierter. Dies untermauert das Ergebnis der Analyse des Kupfer-Augerparameters, die Existenz einer Sekundärschicht an der Oberfläche bereits ab leicht

kupferreichen Präparationsbedingungen. Diese Sekundärschicht ist für die kupferreichste Probe am stärksten ausgeprägt. In Abbildung 4.22b sind für die beiden deutlich kupferreichen Proben Doppelpeaks in der Sekundärelektronenkante zu erkennen. Hier findet eine Überlagerung der Signale der CuGaSe₂-Schicht und der Cu_{2-x}Se-Phase statt.

4.3.3 Oberflächenstruktur und Morphologie

Eine Abhängigkeit der Kristallstruktur von der Stöchiometrie scheint auch für mit Gallium-Diffusion gewachsene Proben zu bestehen. Aus den Stöchiometrie-Bereichen kupferarm, nah-stöchiometrisch und kupferreich wurde repräsentativ jeweils eine Probe ausgewählt.

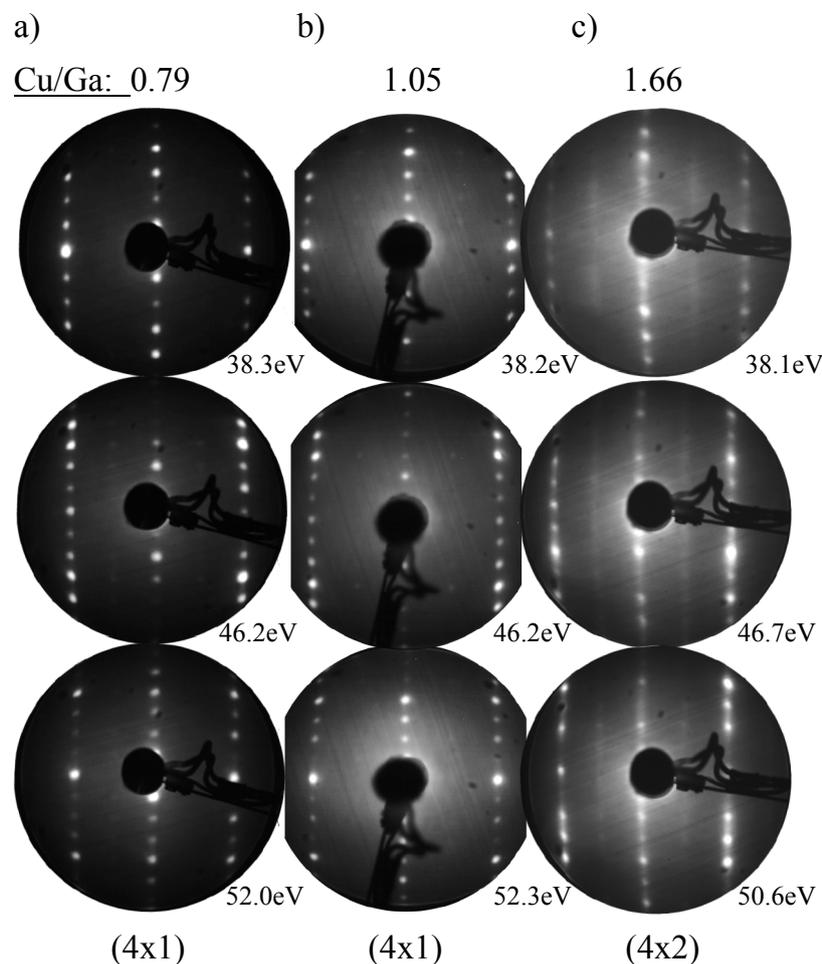


Abbildung 4.23: LEED-Bilder der mit der Gallium-Diffusions-Methode hergestellten CuGaSe₂ (001) Proben unterschiedlicher Stöchiometriebereiche von a) kupferarm über b) nah-stöchiometrisch bis c) kupferreich. Nur für kupferreiche Proben ist die (4x2) Überstruktur erkennbar.

Auch in diesem Fall war es möglich für kupferarm und nah-stöchiometrische Kupfer/Gallium Verhältnisse die (4x1) Rekonstruktion der Zinkblendestruktur zu erhalten. Die LEED-Bilder

(Abbildung 4.23) zeichnen sich durch einen hohen Kontrast und niedrigen Untergrund aus wie für die Schichten, welche mit konventioneller MBE hergestellt wurden (vgl. Kapitel 4.2.3). Man kann von einer hohen Periodizität der Kristallstruktur sowie einer planen Probenoberfläche ausgehen. Ebenfalls konnte eine (4x2) Überstruktur für Proben mit hohem Kupfergehalt nachgewiesen werden. Allerdings sind die Spots hier sehr streifig und es ist eine leichte Helligkeitsmodulation der Spots sichtbar. Dies deutet auf eine teilweise regelmäßig gestufte Oberfläche hin.

Eine Untersuchung der Morphologie mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie bestätigt diese Annahme. Wie in Abbildung 4.24a zu sehen, ist es gelungen mit der Methode der Gallium-Diffusion eine geschlossene epitaktische Schicht herzustellen. Bei nähere Betrachtung sind terrassenförmige Stufen auf der Probenoberfläche sichtbar (vgl. Abbildung 4.24b). Durch die geringen Raten der beteiligten Effusionsquellen sowie dem langsamen Prozess der Gallium-Diffusion ist eine geringere Wachstumsgeschwindigkeit zu erwarten. Durch die Analyse der in Abbildung 4.24c gezeigten Bruchkante kann eine Schichtdickenanalyse durchgeführt werden. Mit 50 nm ist die gewachsene Schicht nach 60 Minuten Wachstum ungefähr halb so dick wie vergleichbare, mit konventioneller MBE hergestellte Schichten. Die Wachstumsgeschwindigkeit beträgt somit ca. 1 nm/min.

Cu/Ga: 0.83

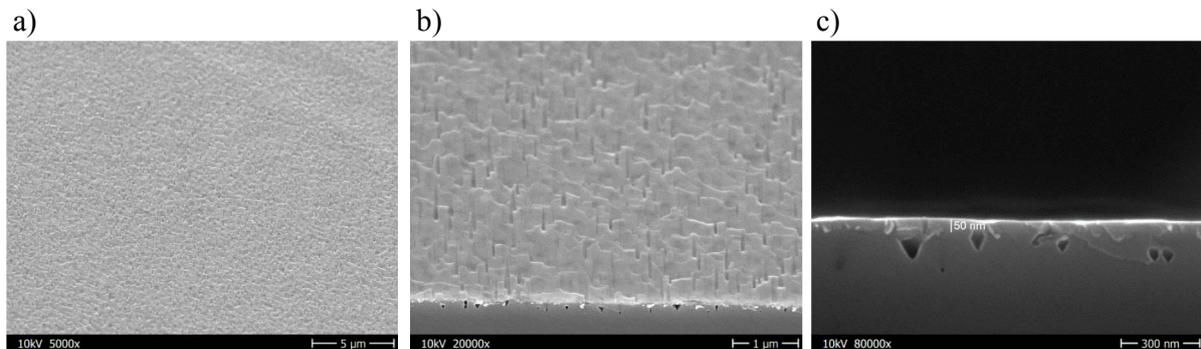


Abbildung 4.24: Rasterelektronenmikroskopie an einer kupferreichen CuGaSe₂ (001) Probe, welche mit der Methode der Gallium-Diffusion hergestellt wurde. a) Draufsicht um 30° gekippt, 5 000-fache Vergrößerung b) Draufsicht um 30° gekippt, 20 000-fache Vergrößerung. c) Seitenansicht der Bruchkante mit 80 000-facher Vergrößerung und Schichtdickenanalyse.

Unter der aufgewachsenen CuGaSe₂-Schicht sind Hohlräume im GaAs-Substrat zu erkennen. Diese Hohlräume entstehen durch die Diffusion des Galliums während des Wachstumsprozesses. Da in den MXPS-Analysen keine Spuren von Arsen zu finden sind, kann man davon ausgehen, dass das Arsen evaporiert während sich das Gallium in die CuGaSe₂-Schicht

integriert. Diese Diffusion des Galliums aus dem GaAs-Substrat in die Chalkopyrit-Schicht wurde bereits von Fujita et al. [39] nachgewiesen. Dort wurde die Entstehung der Hohlräume jedoch mit der Ausbildung einer Cu_{2-x}Se Sekundärphase begründet. Nach dem Erhitzen des Substrats auf 590°C zur Desorption von Oxiden erfolgte dort die Herstellung der Proben mit Hilfe einer Spezialform der MBE, der MEE (eng.: migration enhanced epitaxy), bei einer Substrattemperatur von 580°C. Dabei wird eine abwechselnde Deposition der Elemente Kupfer und Selen für das Wachstum verwendet. In der vorliegenden Arbeit konnte ein Zusammenhang der Hohlräume mit der Ausbildung einer Cu_{2-x}Se Schicht jedoch nicht nachgewiesen werden. Das Wachstum des CuGaSe₂ ist durch die Kupfer- und Gallium-Rate limitiert. Wird zu viel Kupfer bzw. zu wenig Gallium angeboten, erfolgt neben dem CuGaSe₂ Wachstum die Bildung der Nebenphase, das Cu_{2-x}Se. Fujita et al. gehen davon aus, dass durch den Kupferüberschuss an der Oberfläche das Gallium aus dem GaAs-Substrat herausgezogen wird. Die Diffusion des Galliums aus dem Substrat ist jedoch ein rein thermischer Prozess. Wie von Morota et al. nachgewiesen, bilden sich bereits ab 580°C Gallium-Droplets auf der GaAs-Substratoberfläche [96]. Diese legieren dann mit Kupfer und werden selenisiert. Das Gallium diffundiert demnach durch die hohe Substrattemperatur aus dem GaAs heraus und wird nicht durch eine möglicherweise zu hohe Kupferkonzentration aufgrund von Cu_{2-x}Se an der Oberfläche herausgezogen. Weiterhin ist der Prozess der Gallium-Diffusion durch die Schichtdicke limitiert. In der vorliegenden Arbeit wurden CuGaSe₂-Schichtdicken mit Hilfe der Gallium-Diffusion von ca. 50 nm realisiert. In der Arbeit von Fujita et al. betragen die CGS-Schichtdicken ca. 500 nm.

Durch die mit Hilfe der Gallium-Diffusions Methode gewonnenen Erfahrungen lässt sich zudem das gute epitaktische Wachstum von CuInSe₂ auf GaAs erklären [106]. Es kann davon ausgegangen werden, dass auch beim Wachstum von CuInSe₂ auf GaAs zu Beginn des Wachstumsprozesses sich eine, durch Diffusion von Gallium aus dem GaAs-Substrat, dünne CuGaSe₂-Schicht bildet. Diese legiert im Anschluss mit Indium und bildet so einen graduellen Übergang zum CuInSe₂. Das Ausbilden einer Zwischenschicht aus CuGaSe₂ beim MBE-Wachstum von kupferreichem CuInSe₂ auf GaAs (100) wurde bereits von Arthibenyakul et al. [120] beobachtet. Dort wird die Entstehung der CGS Zwischenschicht durch die Präsenz einer Cu_{2-x}Se-Phase an der Oberfläche der kupferreichen CIS Schicht und freien Gallium Atomen auf der Substratoberfläche durch das Abdampfen von Arsen Atomen begründet. Da dort das GaAs-Substrat vor dem Wachstumsprozess für 10 Minuten auf 600°C erhitzt wurde, um Oxide zu entfernen, liegt jedoch die Vermutung nahe, dass durch die Bildung von Gallium-Droplets [96] eine Legierung zu CuGaSe₂ während des Wachstums stattgefunden hat.

4.4 Einfluss eines nachträglichen Heizschrittes auf kupferreiche CuGaSe₂ (001) Schichten

Im Folgenden soll der Einfluss eines nachträglichen Heizschrittes auf kupferreiche CuGaSe₂ (001) Proben untersucht werden. Dazu wurden Proben mit einem Kupfer/Gallium Verhältnis deutlich oberhalb des stöchiometrischen Punkts mit einer programmierten Rampe von 13.5°C/min vorsichtig auf Wachstumstemperatur gebracht. Die Temperatur von 600°C wurde für 10 Minuten gehalten und die Probe im Anschluss wieder langsam heruntergekühlt. Zunächst soll der Einfluss des Heizschrittes auf die Probe mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie erfolgen. Wie in Abbildung 4.25 erkennbar, scheint sich das Kupfer/Gallium Verhältnis durch den Heizschritt zu verändern.

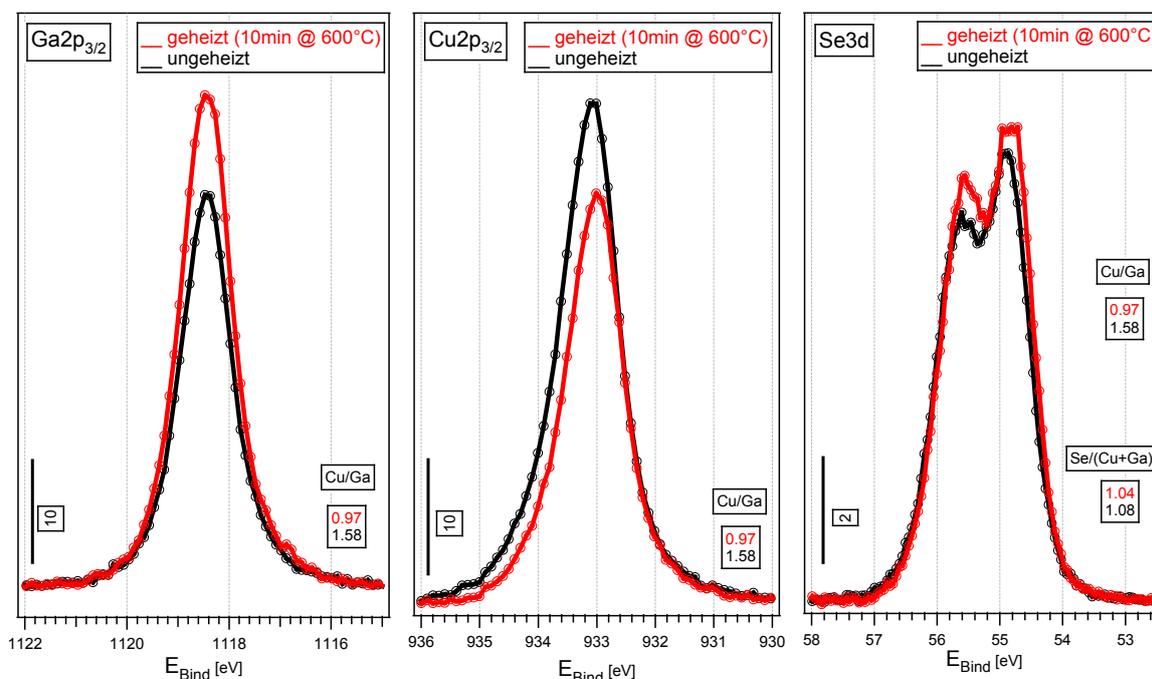


Abbildung 4.25: Mit monochromatisierter Al K_α aufgenommene Hauptemissionslinien einer kupferreichen CuGaSe₂ (001) Probe vor (schwarz) und nach (rot) dem Heizschritt auf 600°C für 10 Minuten.

Die Gallium-Intensität steigt, während das Kupfer-Signal abnimmt. Das Kationenverhältnis wird in Richtung des stöchiometrischen Punktes verschoben. Das Selen/(Kupfer+Gallium) Verhältnis bleibt davon nahezu unberührt. Der Heizschritt verbessert somit die Stöchiometrie der Schicht. Zusätzlich verschieben sich durch den Heizschritt der Cu 2p_{3/2} sowie der Selen 3d leicht zu kleineren Bindungsenergien, während der Gallium-Peak seine Position beibehält.

Weiterhin wirkt der Kupfer-Peak nach dem Heizschritt symmetrischer, wie der Vergleich der Cu 2p_{3/2} Detailspektren vor und nach dem Heizschritt in Abbildung 4.26 zeigt. Eine leichte Schulter hin zu höheren Bindungsenergien aufgrund einer Cu_{2-x}Se Sekundärphase vor dem Heizen konnte durch den Heizschritt deutlich abgeschwächt werden.

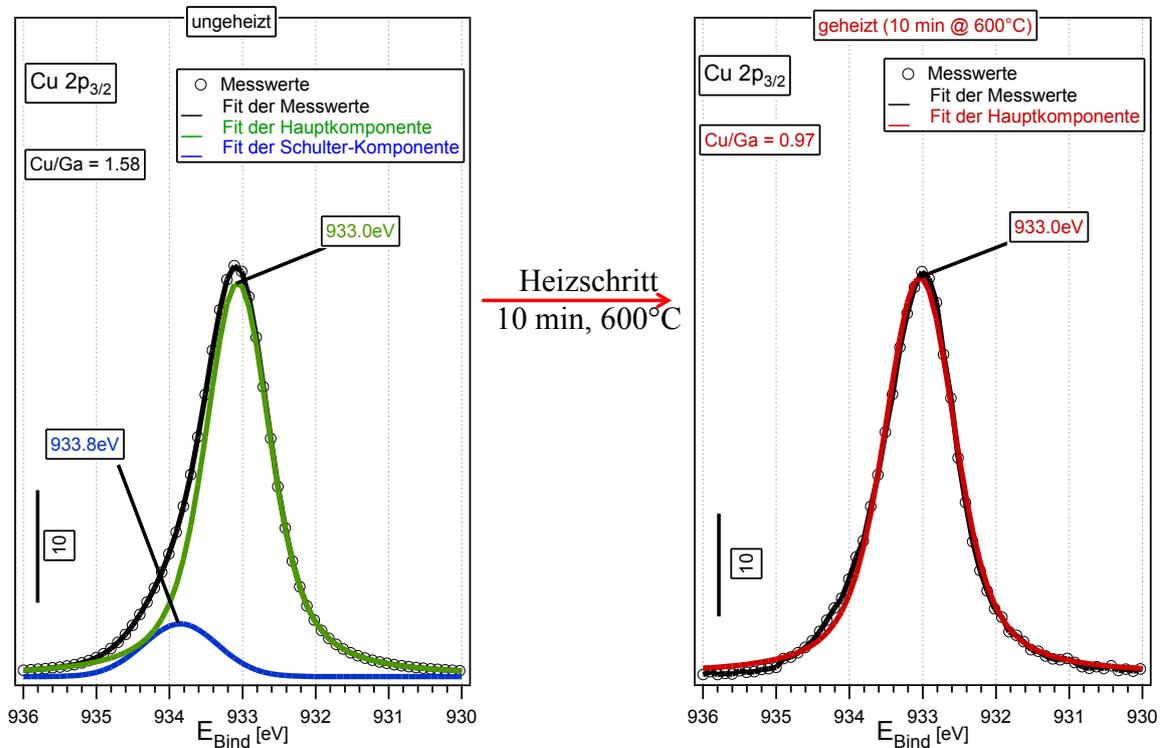


Abbildung 4.26: Vergleich der modellierten Fit-Kurven der Cu 2p_{3/2} Detailspektren vor und nach dem Heizschritt.

Auch im UP-He I-Spektrum (Abbildung 4.27a) ist ein deutlicher Unterschied der Valenzbandstruktur vor und nach dem Heizschritt sichtbar. Die Intensität des Kupfer 3d Peaks nimmt signifikant ab und das Signal der Gallium-Selen Zustände zu. Aufgrund des geringeren Kupfergehaltes nach dem Heizschritt, scheint sich das Valenzband weg vom Fermi-Niveau zu höheren Bindungsenergien zu verschieben. Parallel dazu verschiebt sich auch die Sekundärelektronenkante hin zu kleineren kinetischen Energien (Abbildung 4.27b). Dies deutet zunächst auf eine n-Dotierung der CuGaSe₂-Schicht nach dem Heizschritt hin. Jedoch würde eine Dotierung das gesamte Spektrum verschieben. Da der Gallium-Peak im XP-Spektrum (vgl. Abbildung 4.25) jedoch seine Position durch das Heizen nicht verändert, kann kein Dotierungs-Effekt vorliegen. Weiterhin erscheint die Valenzbandkante nach dem Heizschritt deutlich schärfer und definierter. Hier liegt also keine bzw. höchstens nur eine geringe (< 0.2 eV) Verschiebung des VBM vor. Es bildet sich stattdessen die vor dem Heizschritt von einer Sekundärphase überdeckte Valenzbandkante heraus. Das steht in

Übereinstimmung der Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln. Dort konnte der Grund für das Verwischen der Valenzbandkante bei kupferreichen Proben der Anwesenheit einer Cu_{2-x}Se Sekundärphase an der Oberfläche zugeordnet werden.

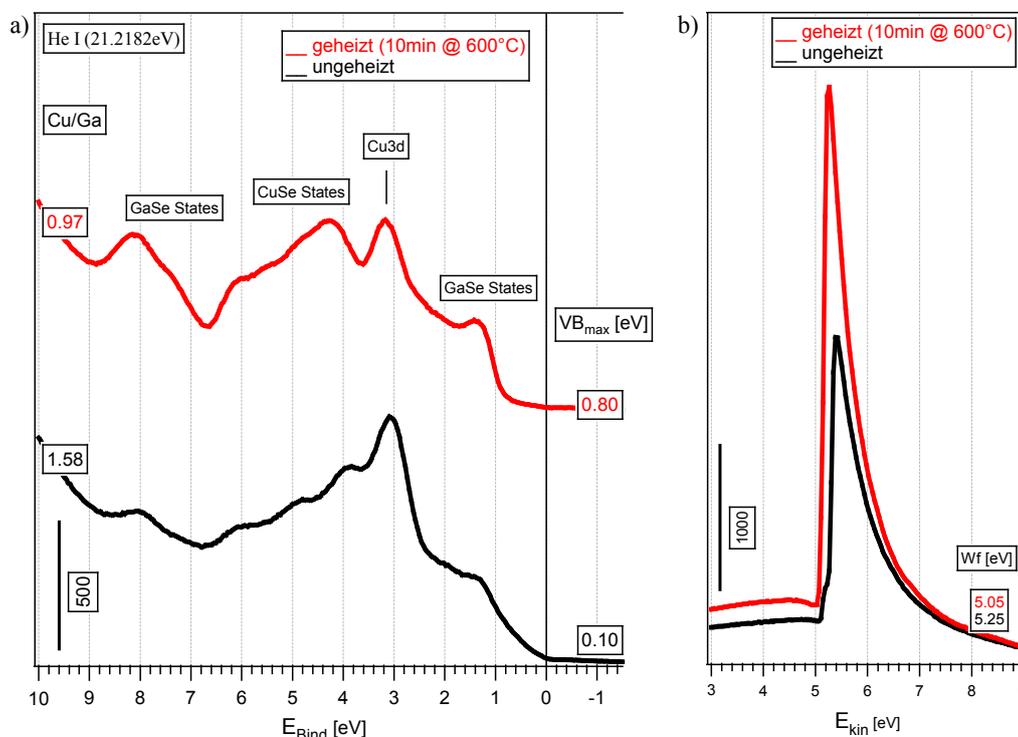


Abbildung 4.27: a) Valenzbandstruktur einer kupferreichen CuGaSe₂ (001) Probe vor (schwarz) und nach (rot) dem Heizschritt auf 600°C für 10 Minuten. b) Zugehörige Sekundärelektronenkanten mit berechneten Austrittsarbeiten.

Eventuell wird diese Sekundärphase durch die hohe Temperatur von 600°C entfernt. Das stünde in Übereinstimmung mit dem Verschwinden der Kupfer-Schulter im Kupfer 2p_{3/2} Peak (vgl. Abbildung 4.26) sowie der leichten Verschiebung von Kupfer und Selen. Es scheint also als würde durch den Heizschritt eine Oberflächenreformation stattfinden. Eine Veränderung durch diesen Vorgang ist auch in der Kristallstruktur sichtbar (Abbildung 4.28).

Vor dem Heizschritt erscheint die (4x2) Rekonstruktion der kupferreichen Probe leicht streifig mit relativ hohem Untergrund. Dies lässt auf eine unregelmäßig gestufte Oberfläche und niedrige Reichweite der Periodizität schließen. Durch den nachträglichen Heizschritt auf 600°C für 10 Minuten erscheinen die Spots der x4- sowie auch der x2-Periodizität deutlich schärfer und kontrastreicher. Zudem ist eine Abnahme des Untergrundes zu beobachten. Scheinbar wurden also mögliche Stufen an der Oberfläche geglättet. Mit dieser Reformation der Oberfläche geht eine Zunahme der Periodizität einher.

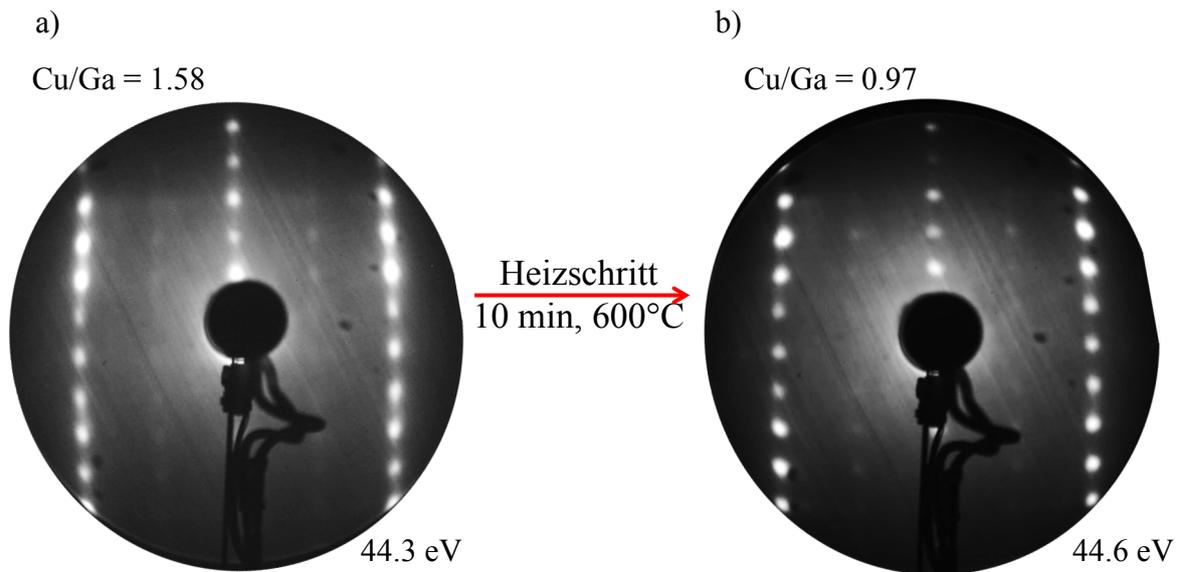


Abbildung 4.28: Vergleich der LEED-Bilder einer kupferreichen CuGaSe₂ (001) Schicht a) vor und b) nach dem Heizschritt bei 600°C für 10 Minuten.

4.5 CuGaSe₂ auf GaAs (111)A

Um zusätzlich zu CuGaSe₂ (001) auch die CuGaSe₂ (112) Oberflächenstruktur zu untersuchen, wurden epitaktische Schichten ebenfalls auf (111)A orientierten GaAs-Substraten abgeschieden. Bei der CuGaSe₂ (112) Orientierung handelt es sich wie bei CuInSe₂ um die natürliche Wachstumsrichtung [19]. Dieses Kapitel soll Unterschiede und Gemeinsamkeiten beider Orientierungen aufzeigen und vergleichen. Dabei wäre der erste zu nennende Unterschied die entsprechende nasschemische Präparation des Substrats, welche sich von der Präparation von GaAs (001) durch Verwendung unterschiedlicher Chemikalien unterscheidet und gemäß Kapitel 3.2.1 durchgeführt wurde. Die Proben wurden mittels konventioneller MBE hergestellt (vgl. Kapitel 4.2). Eine Analyse der elektronischen und chemischen Struktur mit MXPS erfolgte in-situ. Die Struktur des Valenzbandes sowie die Sekundärelektronenkante wurden wie in den vorangegangenen Kapiteln mit Hilfe der UPS aufgenommen. Die Überprüfung der Kristallstruktur erfolgte erneut mit LEED. Ex-Situ wurde wie gewohnt der Oberflächenmorphologie mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Die in Kapitel 4.2 ermittelten optimierten Wachstumsparameter wurden etwas angepasst und sind in der Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Für CuGaSe₂ (112) angepasste Wachstumsparameter.

t [min]	60
T _{Kupfer} [°C]	1055-1070
T _{Gallium} [°C]	935
T _{Substrat} [°C]	600
T _{Selen} [°C]	200
p[mbar]	1.4·10 ⁻⁷

4.5.1 Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie

Auch für CuGaSe₂ (112) Proben war es möglich Stöchiometrien von kupferarm bis kupferreich herzustellen. Die Detailspektren der Hauptemissionslinien sind in der folgenden Abbildung 4.29 zu sehen.

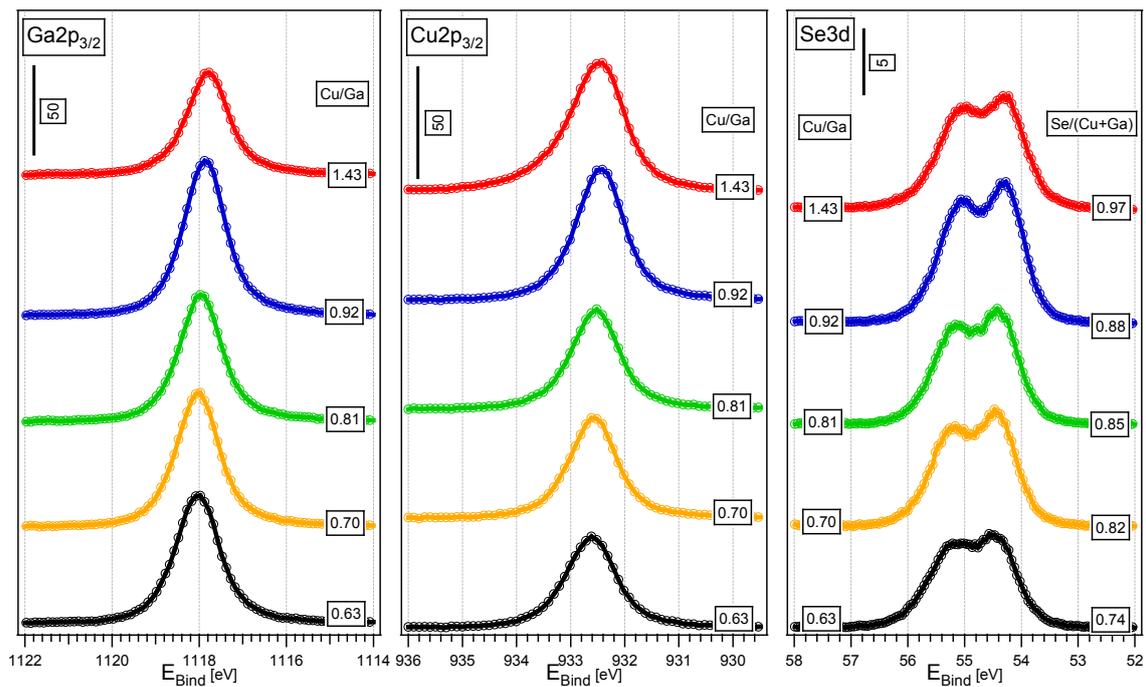


Abbildung 4.29: Mit monochromatisierter Al K_α aufgenommene Hauptemissionslinien von CuGaSe₂ (112) Proben verschiedener Stöchiometrie.

Wie bereits in den Kapiteln 4.2 und 4.3 beobachtet, ist auch hier für kupferreiche Präparationsbedingungen eine schwache Schulter hin zu höheren Bindungsenergien beim Kupfer 2p_{3/2} Peak zu erkennen. Dies ist auch für die Kupfer-Augerlinie zu beobachten (Abbildung 4.30). Während für kupferarme und nah-stöchiometrische Proben keine Schulter in der Augerlinie sichtbar ist, erkennt man für kupferreiche Verhältnisse eine leichte

Verbreiterung des Peaks. Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass der Grund hierfür eine Cu_{2-x}Se Sekundärphase ist (vgl. Kapitel 4.2 und 4.3). Ob diese auch in diesem Fall vorliegt, soll eine Analyse mit Hilfe des Kupfer-Augerparameters α_{Cu} zeigen.

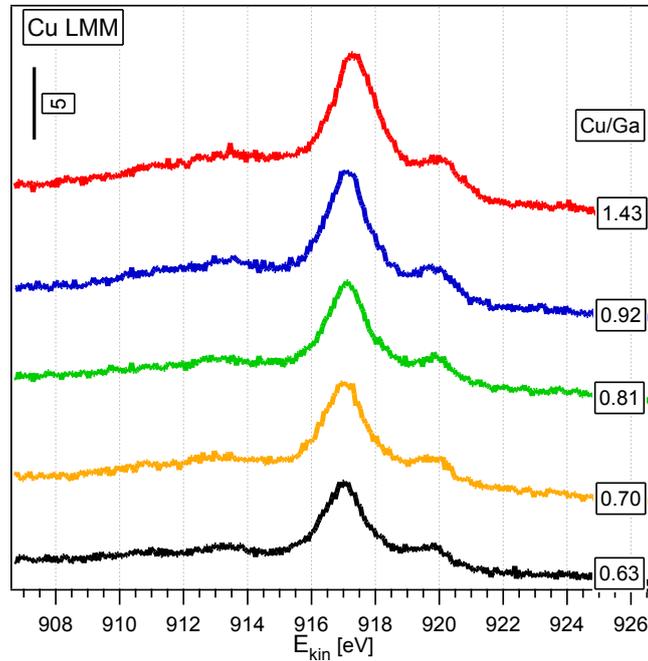


Abbildung 4.30: Kupfer-Augeremissionen der CuGaSe₂ (112) Proben unterschiedlicher Stöchiometrie.

Um die Lage der Schultern besser ermitteln zu können, erfolgt eine Betrachtung des Kupfer 2p_{3/2} Peaks sowie der dazugehörigen Augeremission separat im Detail (Abbildung 4.31). Der Kupfer 2p_{3/2} Peak setzt sich aus zwei Teilen zusammen, die unter Verwendung von zwei Voigt-Funktionen modelliert werden konnten. Auch hier fallen die Intensitäten der Schultern deutlich geringer aus als bei Proben mit Kupfer-Ausscheidung an der Oberfläche (vgl. Kapitel 4.1). Zur Veranschaulichung dessen wurde zum Vergleich die Augerlinie einer Probe mit Kupfer-Ausscheidungen grau hinterlegt. Für die Augerlinie der kupferreichen CuGaSe₂ (112) Schicht ist die Schulter nur zu erahnen. Betrachtet man für den Kupfer-Augerparameter zunächst separat nur die Peaks ohne Schultern, erhält man für α_{Cu} folgenden Wert:

$$\alpha_{Cu} = E_{Bind}(Cu2p_{3/2}) + E_{kin}(CuL_3M_{45}M_{45}) = (932.5 + 917.1)eV = 1849.6eV$$

Ein Abgleich mit der NIST Datenbank verrät, dass es sich hierbei um das aufgewachsene Chalkopyrit handelt. Der Wert für α_{Cu} ändert sich deutlich, legt man nun den Fokus nur auf die Schultern von Rumpf- und Augeremission:

$$\alpha_{Cu} = E_{Bind}(Cu2p_{3/2}) + E_{kin}(CuL_3M_{45}M_{45}) = (933.3 + 917.5)eV = 1850.8eV$$

Der ermittelte Wert lässt sich laut NIST Datenbank der Verbindung CuSe bzw. Cu_{2-x}Se zuordnen. Damit ist auch für die CuGaSe₂ (112) Proben ein Hinweis auf eine mögliche Sekundärphase für kupferreiche Stöchiometrie gefunden.

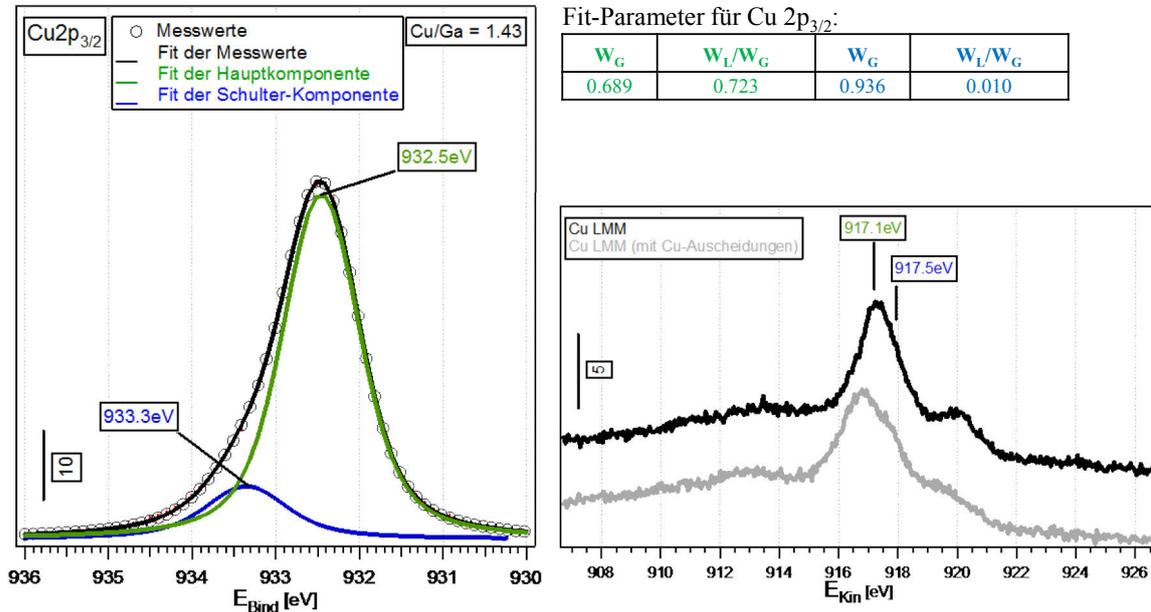


Abbildung 4.31: Kupfer 2p_{3/2} Peak mit modellierten Fit-Kurven einer kupferreichen CuGaSe₂ (112) Probe und dazugehörige Augeremission (schwarz). Die graue Augerlinie zeigt zum Vergleich eine Probe mit Kupfer-Ausscheidungen an der Oberfläche, welche für die deutliche Schulter in der Augerlinie verantwortlich sind. Die zur Modellierung des Cu 2p_{3/2} verwendeten Fit-Parametern entsprechen denen aus den Kapiteln 4.2.1 bzw. 4.3.1.

4.5.2 Valenzbandstruktur der CuGaSe₂ (112) Proben

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchungen zu CuGaSe₂ (001) Proben konnte auch für die (112) orientierten CuGaSe₂-Schichten eine Abhängigkeit der Valenzbandstruktur von der Stöchiometrie der Schichten mit Hilfe der UPS nachgewiesen werden. Auch in diesem Fall ist eine Verschiebung des Valenzbandmaximums in Richtung des Fermi-Niveaus mit steigendem Kupfergehalt zu beobachten (Abbildung 4.32). Parallel schiebt auch die Sekundärelektronenkante und somit die Austrittsarbeit. Daher kann man auch in diesem Fall von einer zunehmenden p-Dotierung des Materials bei steigendem Kupfergehalt sprechen. Die Auswertung des Kupfer-Augerparameters ergab die Präsenz einer Sekundärschicht an der Oberfläche für kupferreiche Proben. Dies spiegelt sich auch in der entsprechenden Valenzbandkante wider. Für Proben mit einem Kupfer-Überschuss verliert die Valenzbandkante an Definition. Dies deutet ebenfalls auf eine sekundäre Schicht an der Oberfläche hin. Zusätzlich ist eine Fermikante für Cu/Ga > 1.4 zu erahnen. Dies wird durch den metallischen Charakter der Cu_{2-x}Se Sekundärphase hervorgerufen.

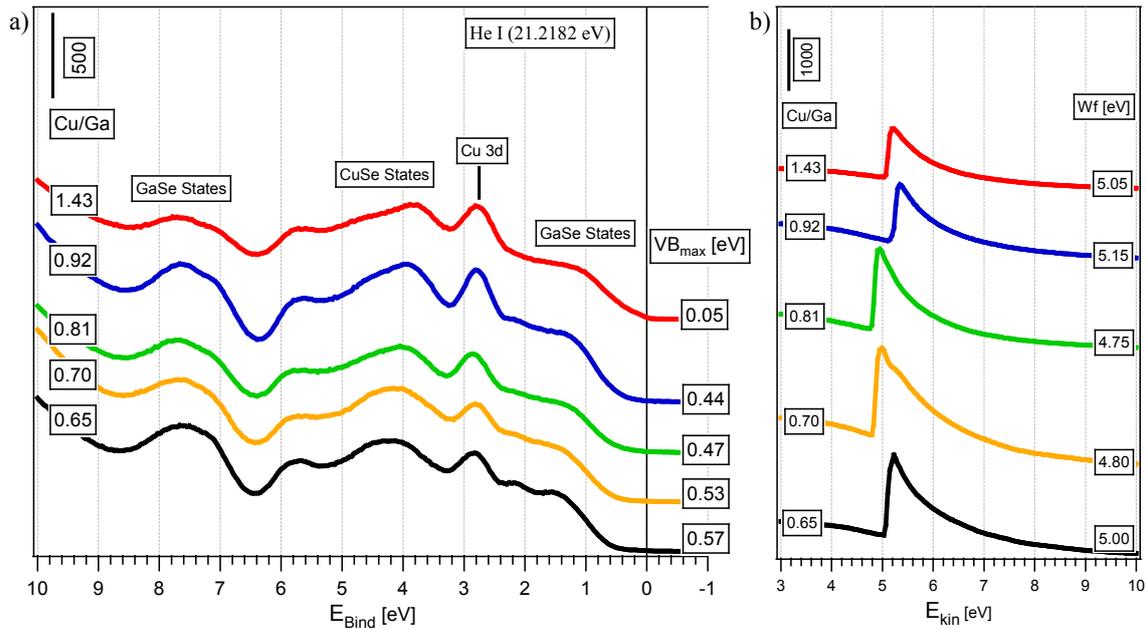


Abbildung 4.32: a) Valenzbandstruktur der CuGaSe₂ (112) Schichten unterschiedlicher Stöchiometrie von kupferarm bis kupferreich. b) Zugehörige Sekundärelektronenkanten mit berechneten Austrittsarbeiten.

4.5.3 Oberflächenstruktur und Morphologie der CuGaSe₂ (112) Schichten

Der große Unterschied der CuGaSe₂ (112) Proben zu der (001) Oberfläche zeigt sich in der Kristallstruktur. Wie in Kapitel 3.2.2 gezeigt, weist das (111)A orientierte GaAs-Substrat eine sechs-zählige statt wie GaAs (100) eine vier-zählige Symmetrie auf. Diese hexagonale Struktur wurde vom CuGaSe₂ übernommen und ist auch im LEED-Bild der aufgewachsenen Chalkopyrit-Schichten sichtbar (Abbildung 4.33). Für nah-stöchiometrische sowie kupferreiche Stöchiometrieverhältnisse konnte eine (1x1) Rekonstruktion der Chalkopyritstruktur mit zwei um 120° rotierten Domänen erhalten werden. Wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, sind für das Wachstum auf GaAs (111) drei um 120° rotierte Orientierungen möglich. Für die (112) Oberfläche von CuInSe₂ ist aus vorangegangenen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe [38],[121] eine (4x2) Rekonstruktion der Zinkblendeordnung mit drei Rotationsdomänen für kupferreiche Stöchiometrien erhalten worden. Aufgrund dieses Ergebnisses sowie den Erfahrungen aus den vorangegangenen Kapiteln wurde daher auch für die (112) orientierten CuGaSe₂-Schichten eine (4x2) Rekonstruktion bezügliche der Zinkblendestruktur mit Rotationsdomänen erwartet. Es konnte aber eine (3x1) Rekonstruktion der Chalkopyritstruktur mit zwei um 120° rotierte Domänen für kupferarme Schichten nachgewiesen werden (Abbildung 4.33). Die zugehörigen LEED Spots sind scharf und kontrastreich was auf eine hohe Periodizität hinweist. Bei höherem Kupfergehalt reduziert sich die (3x1) zu einer (1x1) Chalkopyrit-Rekonstruktion. Dies wird auch für kupferreiche

Proben beibehalten. Die Spots dieser Stöchiometrie-Bereiche sind zudem weniger scharf und wirken diffuser insbesondere für kupferreiche Schichten. Weiterhin weisen die LEED-Bilder für kupferreiche Stöchiometrien einen erhöhten Untergrund auf. Dies lässt eine niedrigere Periodizität der Kristallstruktur erwarten. Grund dafür könnte die Sekundärschicht aus Cu_{2-x}Se an der Oberfläche sein, deren Existenz bereits durch die Analyse des α_{Cu} sowie der Valenzbandkante nachgewiesen wurde.

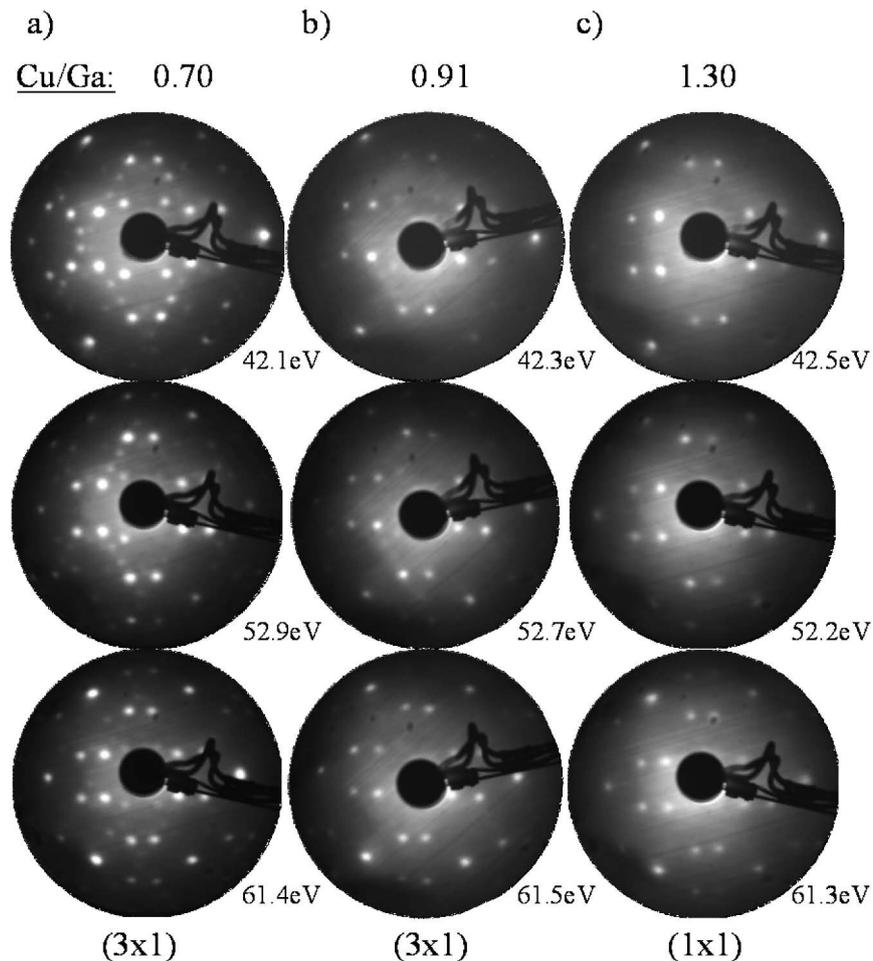


Abbildung 4.33: LEED-Bilder der CuGaSe₂ (112) Proben unterschiedlicher Stöchiometrie-Bereiche von a) kupferarm über b) nah-stöchiometrisch bis c) kupferreich. In allen Bereichen sind zwei um 120° zueinander rotierte Domänen sichtbar. Eine zwei-domänige (3x1) Chalkopyritstruktur ist allerdings nur für kupferarme Stöchiometrieverhältnisse erkennbar.

Zur Veranschaulichung der Unterschiede der (112) und (001) Flächen sind in Abbildung 4.34 LEED-Bilder beider Orientierungen abgebildet. Während bei der (001) Orientierung für kupferreiche Proben eine (4x2) Rekonstruktion bezüglich der Zinkblendestruktur sichtbar ist bzw. eine (4x1) Rekonstruktion für $\text{Cu/Ga} < 1$, erhält man für die [112]-Richtung für

kupferarme Stöchiometrien eine (3x1) Chalkopyritstruktur. Diese geht für kupferreiche Stöchiometrien in eine (1x1) Chalkopyrit-Rekonstruktion über.

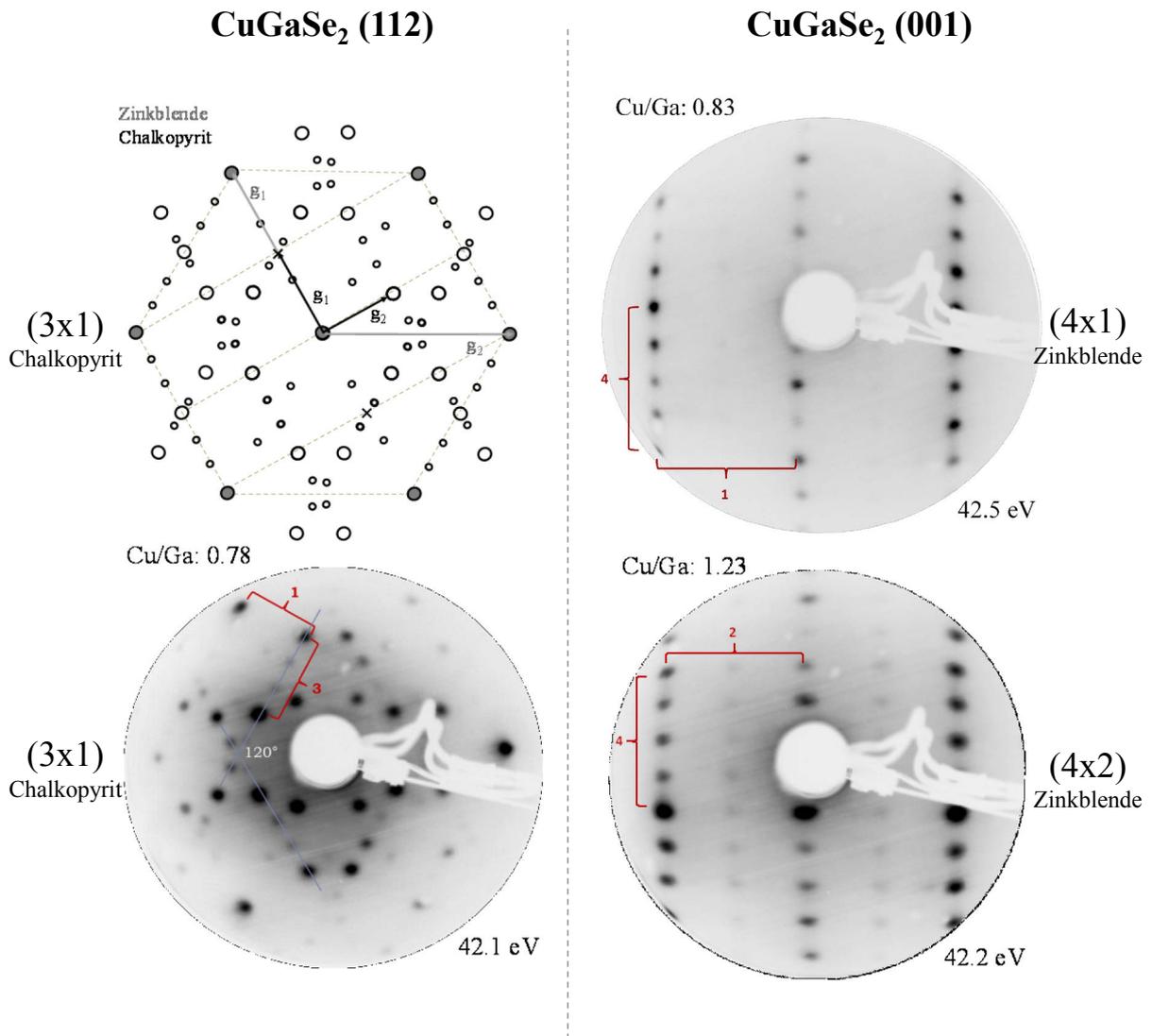


Abbildung 4.34: Vergleich der CuGaSe₂ (112) Orientierung mit der (001) Orientierung.

Die Morphologie der CuGaSe₂ (112) Proben, welche die besten LEED-Ergebnisse zeigten, wurde mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie untersucht. Abbildung 4.35 zeigt, dass es auch auf dem (111)A orientierten GaAs-Substrat gelungen ist, eine epitaktische, glatte und geschlossene Schicht aus CuGaSe₂ ohne clusterförmige Kupfer-Ausscheidungen an der Oberfläche herzustellen.

Cu/Ga: 0.80

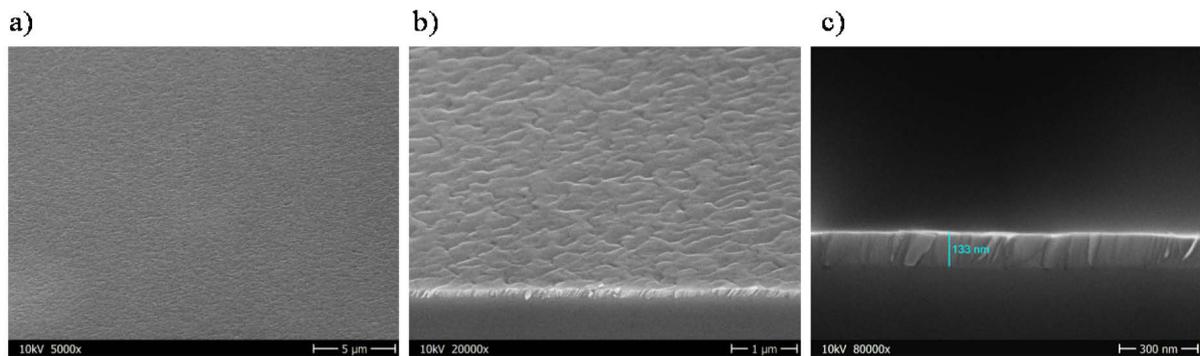


Abbildung 4.35: Ergebnisse der Rastertunnelmikroskopie an einer kupferarmen CuGaSe₂ (112) Probe. a) Draufsicht um 30° gekippt, 5 000-fache Vergrößerung, b) 20 000-fache Vergrößerung. c) Seitenansicht der Bruchkante mit 80 000-facher Vergrößerung mit Schichtdickenanalyse.

Die Analyse der Bruchkante ergab eine Schichtdicke von ca. 130 nm woraus sich eine Wachstumsgeschwindigkeit von über 2 nm/min ergibt. Damit liegt die Geschwindigkeit des Schichtwachstums etwas über der von CuGaSe₂ auf GaAs (100), wie es für eine natürliche Wachstumsfläche erwartet werden kann.

4.5.4 CuGaSe₂ auf GaAs (111)A mit Fehlorientierung

Durch die Verwendung eines um 5° gestuften GaAs (111)A Substrats konnte eine der im vorherigen Kapitel 4.5.3 nachgewiesenen Domänen unterdrückt werden. Die nun vorliegende ein-domänige (3x1) Struktur ist in Abbildung 4.36 schematisch dargestellt.

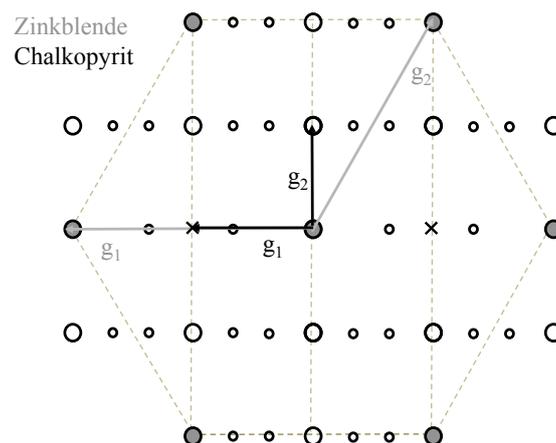


Abbildung 4.36: Schematische Darstellung des LEED-Bildes der (3x1) Chalkopyritstruktur ohne Rotationsdomänen.

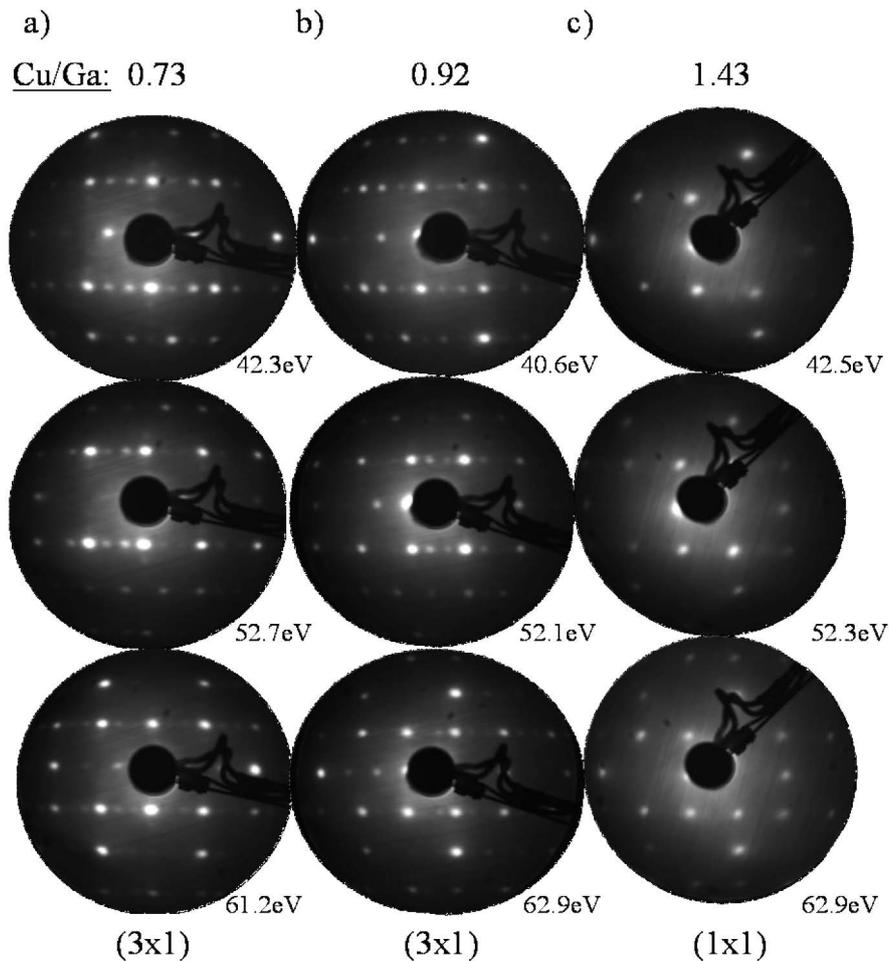


Abbildung 4.37: LEED-Bilder der CuGaSe₂ (112) Proben, welche auf einem gestuften GaAs (111)A Substrat aufgewachsen wurden. Die Stöchiometrie-Bereiche sind a) kupferarm, b) nah-stöchiometrisch und c) kupferreich. Die (3x1) Rekonstruktion ist nur für kupferarme und nah-stöchiometrische Proben nachweisbar.

Das hier verwendete Substrat weist eine Fehlorientierung in [100]-Richtung von 5° auf. Dadurch werden gestufte Terrassen auf dem Substrat erzeugt, an denen sich Atome und Moleküle bevorzugt anlagern, wodurch eine bestimmte Orientierung des Schichtwachstums begünstigt wird (step flow growth) [50].

Wie Abbildung 4.37 veranschaulicht, besitzen die LEED-Bilder der CuGaSe₂ (112) Schichten nun nur noch eine Domäne. Allerdings ist die (3x1) Rekonstruktion, anders als bei der Verwendung eines ungestuften GaAs (111)A Substrats, auch noch für nah-stöchiometrische Kupfer/Gallium Verhältnisse nachweisbar, wenn auch schwächer als für kupferarme Stöchiometrien. Kupferreiche Proben zeigen nach wie vor eine (1x1) Chalkopyritstruktur, allerdings ohne die zweite Domäne. Insgesamt zeigen die Proben mit einem Kupfer/Gallium Verhältnis < 1 deutlich schärfere und kontrastreichere Spots mit weniger Untergrund als kupferreiche Schichten. Auch hier ist daher für kupferreiche Proben von einer Cu_{2-x}Se

Sekundärschicht an der Oberfläche auszugehen. Die Verbreiterung der Spots deutet auf eine verringerte Periodizität der Kristallstruktur hin.

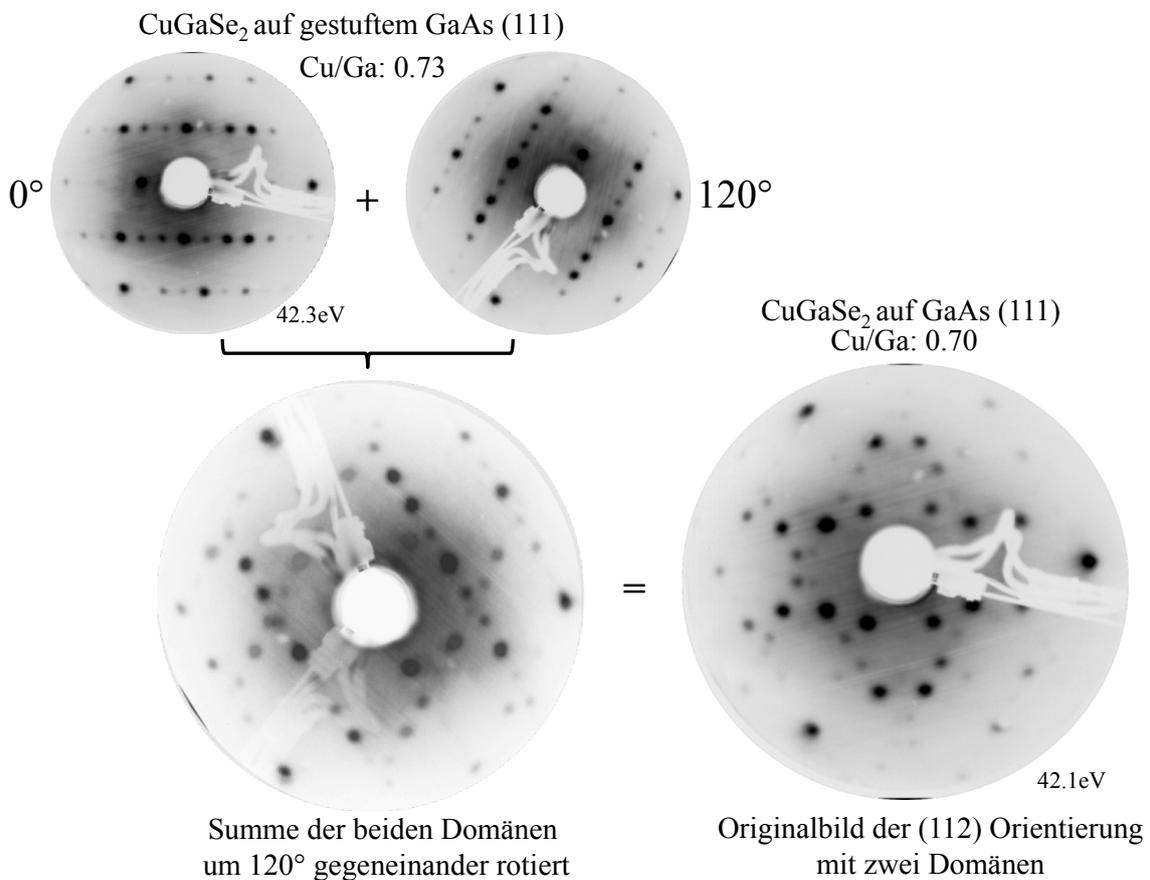


Abbildung 4.38: Das LEED-Bild einer kupferarmen CuGaSe₂ (112) Schicht mit einer Domäne, welche auf ein GaAs (111)A Substrat mit Fehlorientierung aufgewachsen wurde, wird hier um 120° rotiert. Die Fusion beider Bilder ergibt ein zwei-domäniges LEED-Bild, welches sich mit dem LEED-Bild einer, von vorherhin zwei Domänen aufweisenden, CuGaSe₂ (112) Schicht deckt.

Als Beweis, dass es sich bei den gefundenen Rekonstruktionen nicht um eine andere Kristallstruktur, sondern lediglich um eine Domäne verminderte (3x1) bzw. (1x1) Rekonstruktion handelt, wird in Abbildung 4.38 das LEED-Bild einer kupferarmen CuGaSe₂ (112) Schicht über das LEED-Bild einer kupferarmen CuGaSe₂ (112) Schicht gelegt, welche auf ein gestuftes Substrat aufgewachsen wurde. Eine Aufnahme der LEED-Bilder bei gleicher Energie ist für diesen Beweis unabdingbar. Beide LEED-Bilder passen auch nach einer Rotation des ein-domänigen LEED-Bildes um 120° perfekt überein. Somit kann davon ausgegangen werden, dass durch die Verwendung eines gestuften GaAs-Substrats tatsächlich das Herausbilden einer der beiden Domänen unterdrückt werden konnte.

4.6 Einfluss eines nachträglichen Heizschrittes auf kupferreiche CuGaSe₂ (112) Schichten

Nicht nur auf CuGaSe₂-Proben der Orientierung (001) wirkt sich ein nachträglicher Heizschritt positiv aus. Auch für die in (112) orientierten Schichten lässt sich eine deutliche Verbesserung nach einer Temperaturbehandlung nachweisen. Dazu wurden die Proben wie in Kapitel 4.4 mit Hilfe einer programmierten Temperatur-Rampe von 13.5°C/min auf 600°C gebracht und für 10 Minuten gehalten.

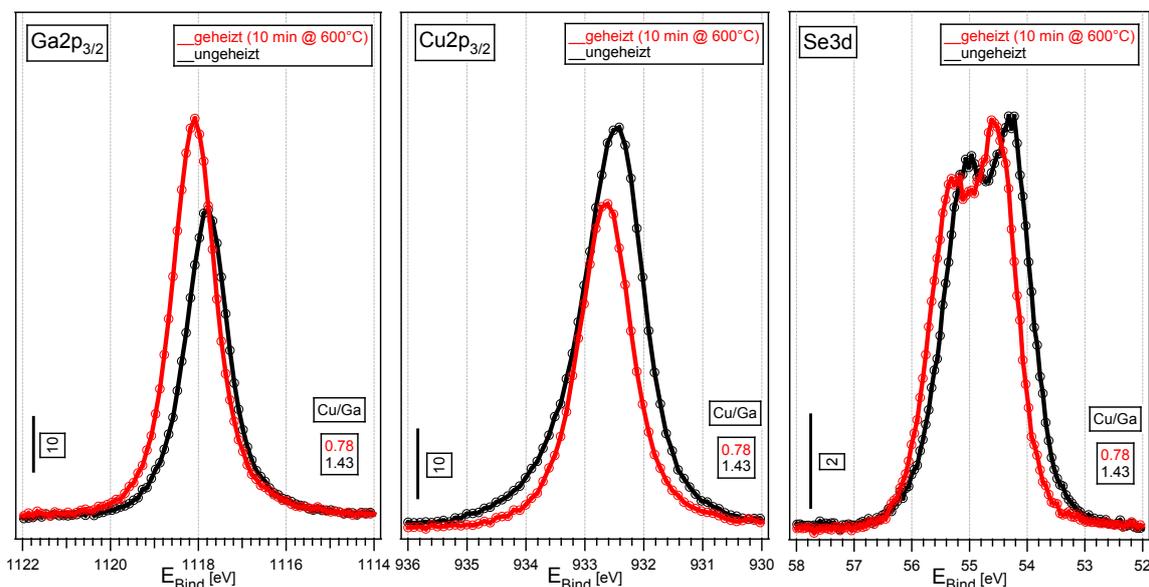


Abbildung 4.39: Mit monochromatisierter Al K α aufgenommene Hauptemissionslinien einer kupferreichen CuGaSe₂ (112) Probe vor (schwarz) und nach (rot) dem Heizschritt auf 600°C für 10 Minuten.

Nach kontrolliertem Abkühlen wurden die Veränderungen an den Schichten im Anschluss mit MXPS/UPS sowie LEED analysiert. Abbildung 4.39 veranschaulicht den Einfluss des Heizschrittes auf das Kationenverhältnis. Während die Intensität des Gallium-Signals nach dem Heizen angestiegen ist, kann man beim Kupfer-Signal eine Abschwächung feststellen. Das Kupfer/Gallium Verhältnis wird durch den Heizschritt somit deutlich verringert, hin zu einer leicht galliumreichen Stöchiometrie. Die Intensität des Selen-Signals bleibt durch den nachträglichen Heizschritt nahezu unberührt. Jedoch ist bei allen drei Hauptpeaks eine leichte Verschiebung hin zu höheren Bindungsenergien zu beobachten. Dies deutet auf eine Dotierungsänderung der Chalkopyrit-Schicht hin. Weiterhin verändert sich die Form des Kupfer-Peaks nach dem Heizen. Dieser wirkt nun deutlich symmetrischer und die Intensität der Kupfer-Schulter verringert sich (vgl. Abbildung 4.40).

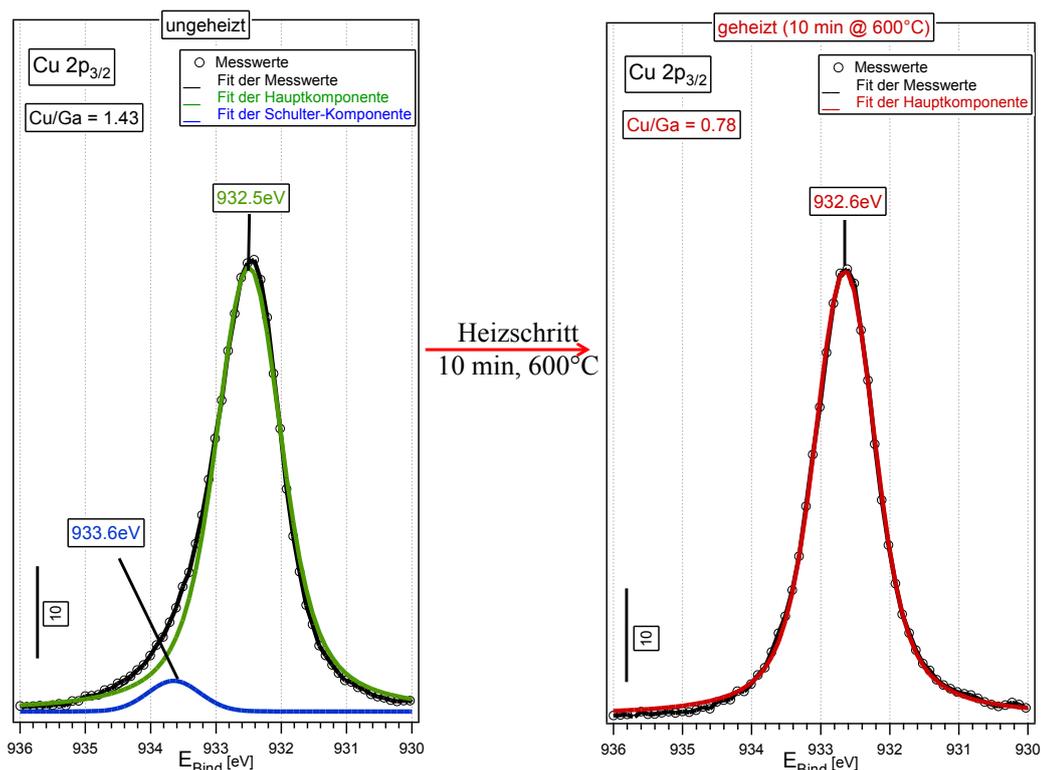


Abbildung 4.40: Vergleich der modellierten Fit-Kurven der Cu 2p_{3/2} Detailspektren vor und nach dem Heizschritt auf 600°C für 10 Minuten.

Eine Cu_{2-x}Se Sekundärphase, welche als Grund für das Herausbilden der Schulter bereits identifiziert wurde, scheint demnach durch den Heizschritt entfernt worden zu sein.

Weiterhin beeinflusst der nachträgliche Heizschritt kupferreicher Proben ebenfalls die Valenzbandstruktur (Abbildung 4.41a), allerdings weniger als es auf der (001) Orientierung der Fall war (vgl. Abbildung 4.27a). Dennoch nimmt die Intensität des Cu 3d Signals sichtbar ab. Gallium-Selen und Kupfer-Selen Zustände nehmen hingegen nach dem Heizschritt zu. Aufgrund des hohen Kupfergehalts und die dadurch fast metallische Oberfläche, welche vor dem Heizen vorherrscht, ist annähernd eine Fermikante erkennbar. Durch eine Sekundärphase (aus Cu_{2-x}Se) an der Oberfläche wirkt die Valenzbandkante zudem undefiniert. Mit Hilfe des Heizschrittes wird die Valenzbandkante jedoch schärfer ausgeprägt. Auch dies deutet darauf hin, dass die Cu_{2-x}Se Sekundärphase abgeschwächt bzw. entfernt wurde. Zusätzlich resultiert aus dem Heizschritt eine Verschiebung des Valenzbandmaximums vom Fermi-Niveau weg. Parallel zum VBM verschiebt sich die Sekundärelektronenkante und somit die Austrittsarbeit hin zu kleineren kinetischen Energien, was eine n-Dotierung der Schicht bedeutet (Abbildung 4.41b).

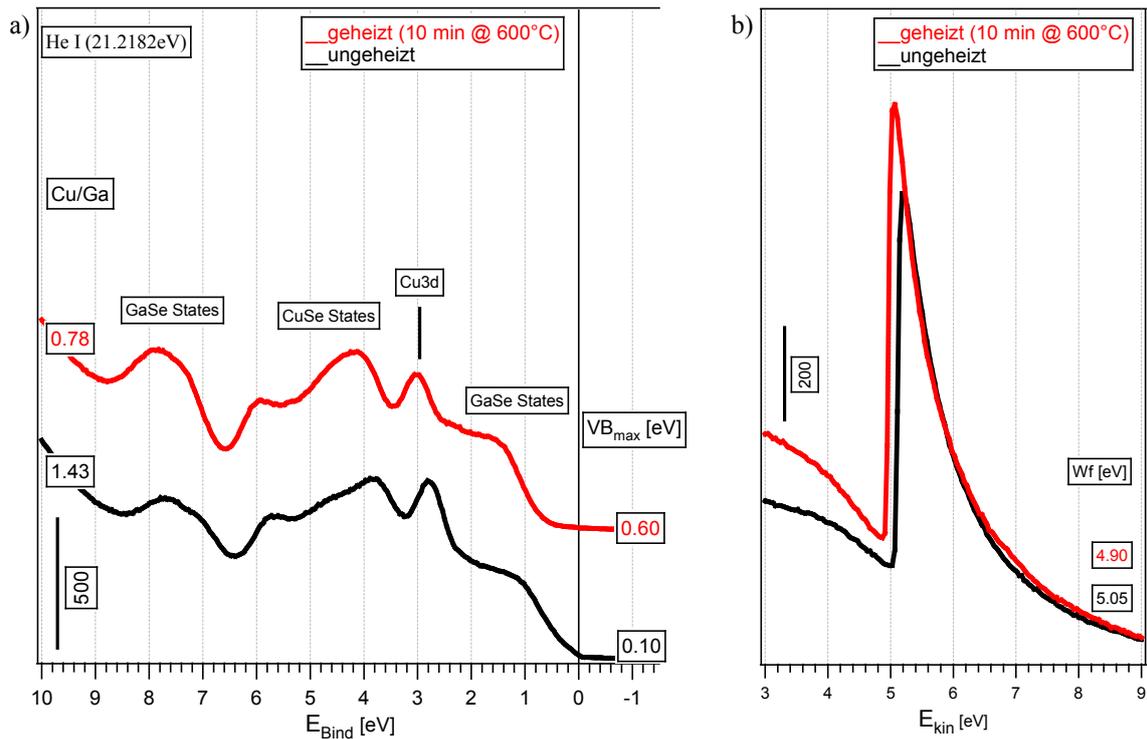


Abbildung 4.41: a) Valenzbandstruktur einer kupferreichen CuGaSe₂ (112) Probe vor (schwarz) und nach (rot) dem Heizschritt auf 600° für 10 Minuten. b) Zugehörige Sekundärelektronenkanten mit berechneten Austrittsarbeiten.

Diese scheinbare Reformation der Oberfläche welche aus dem Heizschritt resultiert, beeinflusst auch die Kristallstruktur, wie in den LEED-Bildern in Abbildung 4.42 ersichtlich ist. Während bei kupferreichen CuGaSe₂ (001) Schichten der nachträgliche Heizschritt die bereits vorher vorhandene (4x2) Rekonstruktion noch verstärkte, wird bei den CuGaSe₂-Proben der (112) Orientierung aus einer zwei-domänigen (1x1) (Abbildung 4.42a) eine zwei-domänige (3x1) Rekonstruktion (Abbildung 4.42b). Weiterhin erscheinen die Hauptspots nach dem Heizen nun deutlich schärfer und kontrastreicher und die Intensität des Untergrunds wird verringert. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass durch den nachträglichen Heizschritt die Periodizität der Kristallstruktur erhöht und mögliche Stufen an der Oberfläche geglättet wurden.

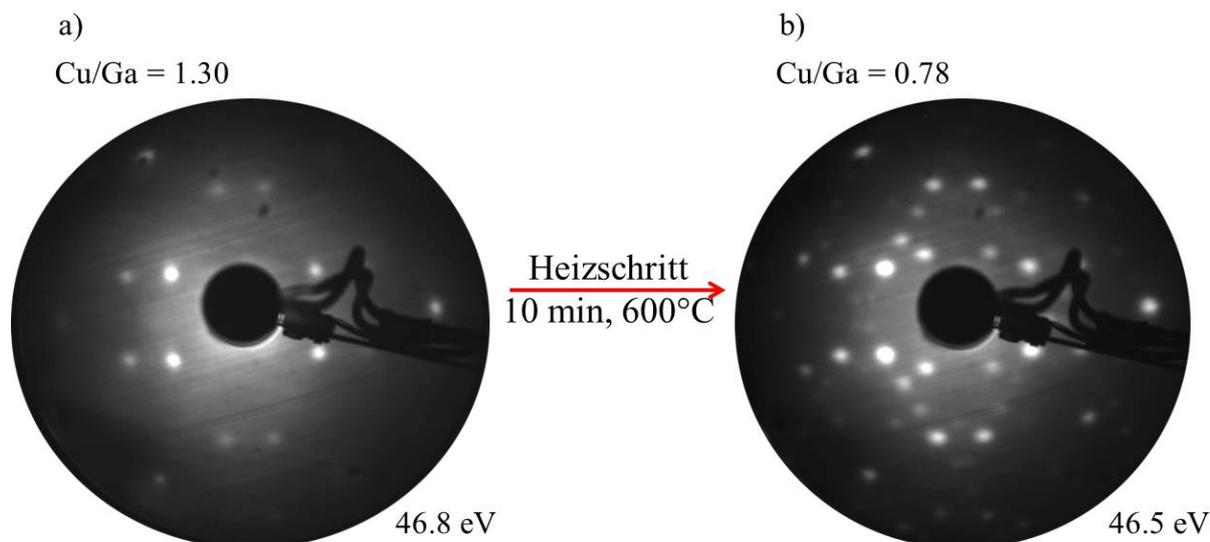


Abbildung 4.42: Vergleich der LEED-Bilder einer kupferreichen CuGaSe₂ (112) Schicht a) vor und b) nach dem Heizschritt auf 600°C für 10 Minuten.

Die gemachten Beobachtungen der Veränderungen der CuGaSe₂ (112) Schichten aufgrund des nachträglichen Heizschrittes sind auf CuGaSe₂ (112) Proben, welche auf gestufte GaAs-Substrate aufgewachsen wurden, übertragbar. Daher soll nur der Vergleich der LEED-Bilder gezeigt werden. Die (1x1) Rekonstruktion (Abbildung 4.43a) wird auch hier nach dem Heizen in eine (3x1) Rekonstruktion (Abbildung 4.43b) überführt, in diesem Fall mit nur einer Domäne.

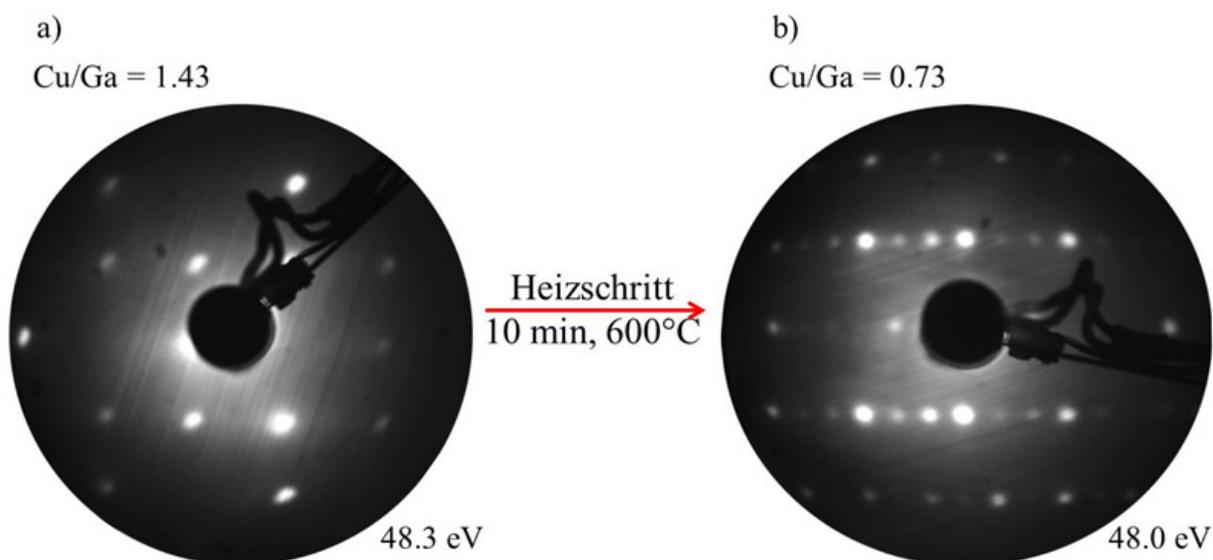


Abbildung 4.43: Vergleich der LEED-Bilder einer kupferreichen CuGaSe₂ (112) Schicht welche auf einem gestuftem GaAs-Substrat aufgewachsen wurde a) vor und b) nach dem Heizschritt auf 600°C für 10 Minuten.

4.7 Bandanpassung GaAs zu CuGaSe₂

Zur Untersuchung der Bandanpassung des Substrats GaAs (100) zu CuGaSe₂ (001) wurde eine nahstöchiometrische CuGaSe₂-Schicht (Cu/Ga = 0.94) schrittweise mit MBE auf das Substrat aufgewachsen. Die in Tabelle 4.6 angegebenen Wachstumsparameter gelten für alle Schritte, einzig die Dauer der Wachstumsphasen wurde jedes Mal neu angepasst und betragen 30 s (Schritt 1), 30 s, 60 s, 90 s, 60 s, 120 s, 180 s (Schritt 7). Als Abschluss wurde im letzten Schritt (8) innerhalb von 50 Minuten eine dicke Schicht des Chalkopyrits aufgewachsen, um nachzuweisen, dass nach Schritt 7 keine signifikanten Veränderungen mehr stattfinden.

Tabelle 4.6: Wachstumsparameter der CuGaSe₂-Schichten für das Bandanpassungs-Experiment.

T _{Kupfer} [°C]	1065
T _{Gallium} [°C]	936
T _{Substrat} [°C]	600
T _{Selen} [°C]	200
p[mbar]	1.3·10 ⁻⁷

Das Substrat sowie die Schicht wurden zwischen jedem einzelnen Schritt mit XPS/UPS und LEED analysiert, um die Evolution der aufzuwachsenden Schicht so genau wie möglich zu dokumentieren.

4.7.1 Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie

Abbildung 4.44 zeigt die Rumpfniveau-Spektren für die einzelnen Wachstumsschritte. Die Intensitäten von Kupfer sowie Selen steigen mit der Anzahl der Depositionsschritte. Das Gallium-Signal hingegen bleibt nahezu konstant. Die Intensität des Arsens hingegen reduziert sich bis zum sechsten Wachstumsschritt und ist nach dem Aufwachsen der dicken CuGaSe₂ vollständig verschwunden.

Im Verlauf des Experiments verschieben sich die Hauptemissionslinien in Richtung niedrigerer Bindungsenergien. Dieses Verhalten resultiert aus der Bandverbiegung. Zur vollständigen Bestimmung der Bandanpassung ist zusätzlich die Analyse der Valenzbandspektren der einzelnen Präparationsschritte notwendig.

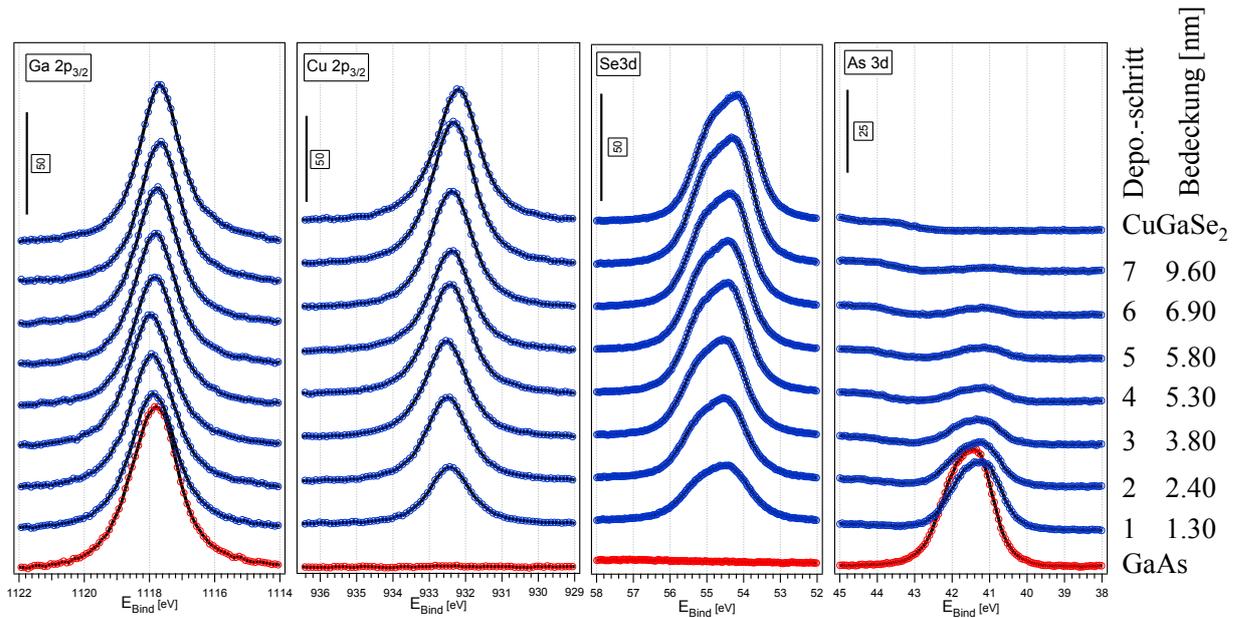


Abbildung 4.44: Mit Mg K_α aufgenommene Hauptemissionslinien der einzelnen Depositionsschritte mit jeweiliger Bedeckung in Nanometern.

4.7.2 Valenzbandstruktur

Eine präzise Bestimmung des Valenzbandmaximums der einzelnen Präparationsschritte ist für die Bestimmung der Bandanpassung unabdingbar. Da die Valenzbandkanten im Spektrum für die einzelnen Wachstumsschritte schwach definiert sind, wurde zur Bestimmung des VBM zusätzlich der Cu 3d Peak zur Hilfe genommen (vgl. Abbildung 4.45). Zunächst wurde das VBM der CuGaSe₂-End-Schicht auf herkömmlichem Wege durch lineare Interpolation der hier deutlich ausgeprägten Valenzbandkante bestimmt.

Der Abstand des Cu 3d Peaks zum VBM ist für jeden Schritt identisch. Während des Experiments verschiebt sich der Cu 3d Peak von 3.21 eV (Schritt 1) hin zu kleineren Bindungsenergien bis 2.75 eV (Schritt 8). Durch die relative Verschiebung des Cu 3d Signals des jeweiligen Schrittes zum Cu 3d Peak vom letzten Präparationsschritt ist eine präzise Bestimmung des VBM für jeden einzelnen Wachstumsschritt möglich. Im Wachstumsverlauf erkennt man eine deutliche Verschiebung des VBM zu kleineren Bindungsenergien hin. Parallel dazu verschiebt sich die Austrittsarbeit zu größeren kinetischen Energien. Dies entspricht einer zunehmenden p-Dotierung der Oberfläche. Mit den nun ermittelten Werten ist es möglich die genaue Bandanpassung zu berechnen.

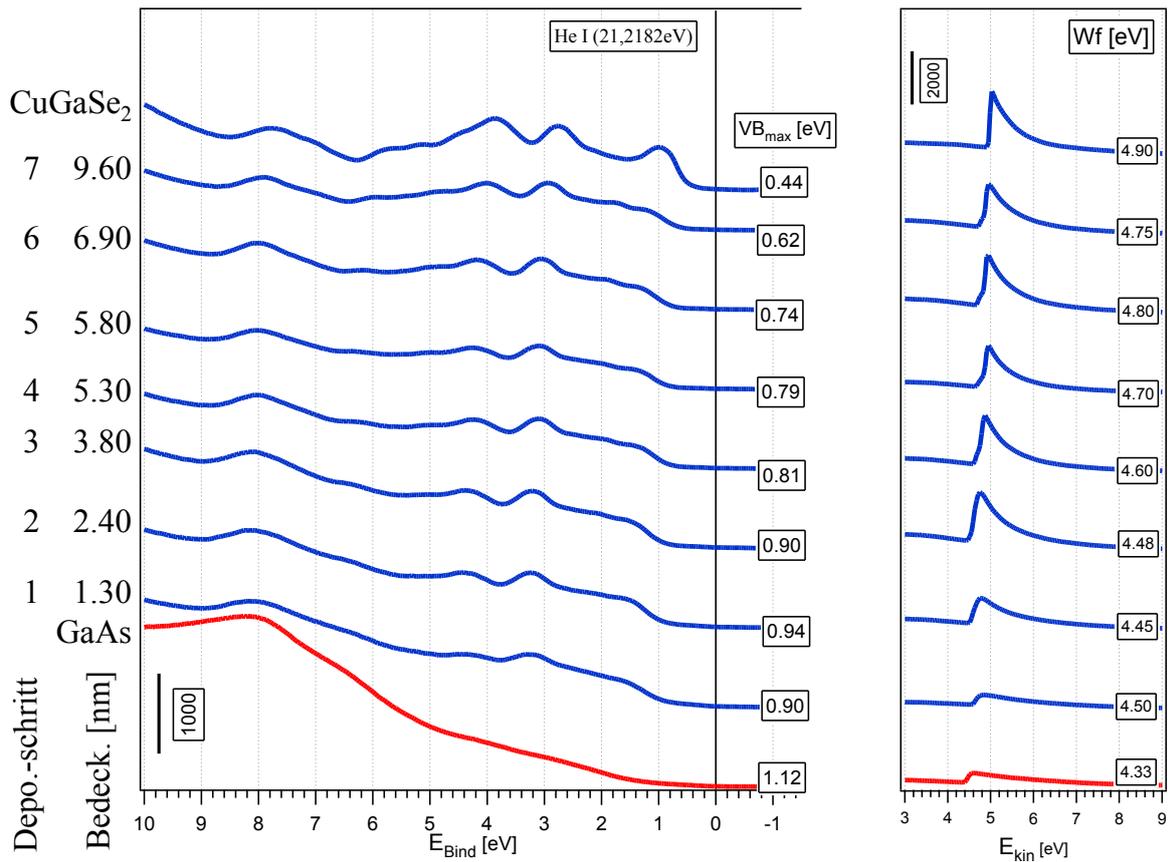


Abbildung 4.45: UP-He I-Spektren der einzelnen Depositionsschritte für die Bandanpassung von GaAs zu CuGaSe₂ sowie die dazugehörigen Sekundärelektronenkanten mit berechneten Austrittsarbeiten.

4.7.3 Berechnung der Bandanpassung

Das gleichmäßige Verschieben der Hauptemissionslinien entspricht der Bandverbiegung. Zur Berechnung der Bandanpassung wird für die Bandverbiegung des Substrats das As 3d Niveau verwendet. Für die Bandverbiegung der Depositschicht wird das Se 3d Niveau benutzt. Auch eine Verwendung des Cu 2p_{3/2} Niveaus wäre möglich. Allerdings befindet es sich hinsichtlich der Bindungsenergie zu weit vom As 3d Niveau entfernt. Dadurch unterscheiden sich die Austrittstiefen zu stark voneinander, was zu Ungenauigkeiten führen kann. Die Verwendung des Ga 3d Niveaus ist für Substrat und Deposit ausgeschlossen, da es in beiden Materialien enthalten ist. Die relativen Verschiebungen der einzelnen Rumpfniveaus weichen leicht voneinander ab. Der Cu 2p_{3/2} verschiebt um -0.25 eV, der Ga 2p_{3/2} lediglich um -0.1 eV und Selen sowie Arsen 3 d um -0.31 eV bzw. -0.30 eV. Das deutet auf eine leichte chemische Verschiebung beim Gallium hin. Weiterhin konnte durch die Analyse der Dämpfung der XP-Linien (Abbildung 4.46a) der beteiligten Elemente ein Lagenwachstum nach Frank van der Merwe nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 3.10). Sieht man sich die Entwicklung der

Augerparameter von Kupfer und Gallium (Abbildung 4.46b) genauer an, beobachtet man eine starke Änderung des Gallium-Augerparameters während des Experiments. Gallium ist von vornerein im Substrat enthalten und zu Beginn des Experiments an Arsen gebunden. Mit zunehmender Schichtdicke des Chalkopyrits erhöht sich im XP-Spektrum der Beitrag des Galliums welches an Kupfer und Selen gebunden ist. Daher ist eine Veränderung des Gallium-Augerparameters nachvollziehbar. Eine Visualisierung dieses Zusammenhangs ist in Abbildung 4.46b zu sehen. Der Kupfer-Augerparameter bleibt während der einzelnen Präparationsschritte nahezu konstant.

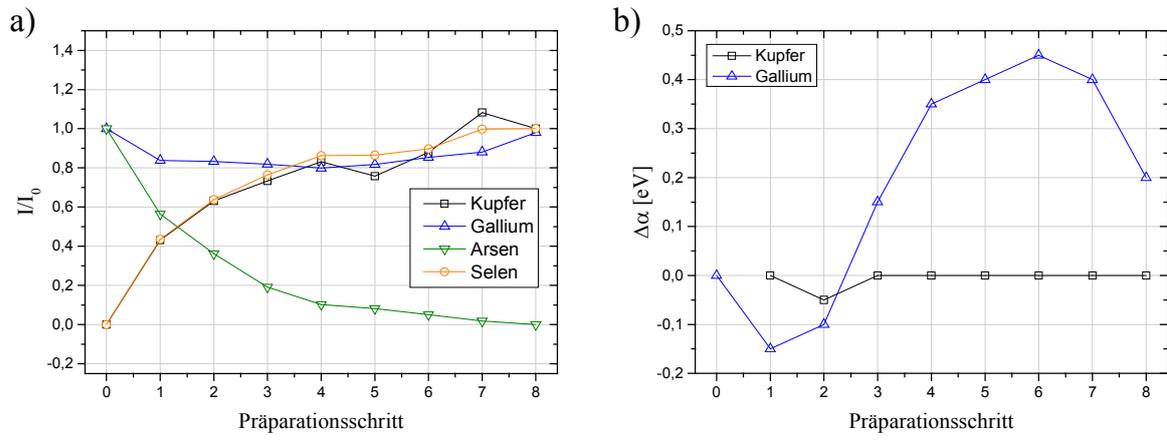


Abbildung 4.46: a) Verhalten der XP-Intensitäten relativ zum Anfangswert (Ga 2p_{3/2}, As 3d) bzw. Endwert (Cu 2p_{3/2}, und Se 3d) im Verlauf des Experiments. b) Änderung der Augerparameter von Kupfer und Gallium während des Bandanpassungsexperiments.

Laut Bauknecht et al. [122] berechnet sich der Valenzbandoffset wie folgt:

$$\Delta E_V = BE_{CL}^{VBM} (Substrat) - BE_{CL}^{VBM} (Deposit) - \Delta E_{CL}$$

Im vorliegenden Fall wird daraus:

$$\Delta E_V = BE_{CL}^{VBM} (GaAs) - BE_{CL}^{VBM} (CuGaSe_2) - \Delta E_{CL}$$

Die Komponente $BE_{CL}^{VBM} (GaAs)$ beinhaltet den Abstand der Bindungsenergien des As 3d Rumpfniveaus vom Valenzbandmaximum des Substrats. Dementsprechend setzt sich $BE_{CL}^{VBM} (CuGaSe_2)$ aus der Differenz der Bindungsenergien des Rumpfniveaus des Se 3d zum Valenzbandmaximum der Depositschicht zusammen.

$$BE_{CL}^{VBM} (GaAs) = BE_{CL} (As3d) - VBM(GaAs) = 41.47eV - 1.12eV = 40.35eV$$

$$BE_{CL}^{VBM} (CuGaSe_2) = BE_{CL} (Se3d) - VBM(CuGaSe_2) = 54.15eV - 0.44eV = 53.71eV$$

Die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_{CL} ist gegeben durch die Differenz der Bindungsenergien zwischen den Rumpfniveaus von As 3d und Se 3d für die Präparationsschritte, bei denen die Emissionen für Substrat und Deposit eindeutig zu identifizieren sind [122]. Dieser Wert beträgt für das vorliegende Experiment:

$$\Delta E_{CL} = BE_{CL(step3)}(As3d) - BE_{CL(step3)}(Se3d) = 41.35eV - 54.52 = -13.17eV$$

Damit berechnet sich der Valenzbandoffset zu:

$$\Delta E_V = 40.35eV - 53.71eV + 13.17eV = -0.19eV$$

Aus einer vorangegangenen Arbeit unserer Arbeitsgruppe wurde für die Bandanpassung von GaAs (100) zu CuInS₂ ein Valenzbandoffset von $\Delta E_V = +0.10$ eV erhalten [123]. Somit ergibt sich ein Unterschied von -0.29 eV. Dieser kann durch die geringfügig höhere Elektronegativität des Schwefels gegenüber dem Selen begründet werden.

Weiterhin ist auch die Bestimmung der Position des Vakuumniveaus mit den ermittelten Daten möglich. Aus der Summe der Austrittsarbeit sowie dem Valenzbandmaximum ergibt sich die Ionisierungsenergie.

$$E_{Ion}(GaAs) = \Phi(GaAs) + VBM(GaAs) = 4.33eV + 1.12eV = 5.45eV$$

$$E_{Ion}(CuGaSe_2) = \Phi(CuGaSe_2) + VBM(CuGaSe_2) = 4.75eV + 0.44eV = 5.19eV$$

Aus den ermittelten Ionisierungsenergien und dem Valenzbandoffset lässt sich nun ein möglicher Dipol an der Grenzfläche berechnen:

$$D = E_{Ion}(GaAs) - E_{Ion}(CuGaSe_2) + \Delta E_V = 5.45eV - 5.19eV - 0.19eV = 0.07eV$$

Da sich an der Grenzfläche die vorherrschenden Kationen und Anionen ändern, ist eine Ausbildung eines Dipols nicht verwunderlich, wobei dieser jedoch sehr gering ausfällt.

Weiterhin lässt sich mit der berechneten Valenzbanddiskontinuität und den Bandlücken des Substrats sowie der Depositschicht die Diskontinuität des Leitungsbandes ermitteln.

$$\Delta E_C = E_{Gap}(GaAs) - E_{Gap}(CuGaSe_2) + \Delta E_V = 1.42eV - 1.68eV + (-0.19eV) = -0.45eV$$

Die Leitungsbandanpassung entspricht somit der für Solarzellen ungünstigen Variante Cliff (da sowohl ΔE_L als auch $\Delta E_V < 0$ sind). Mit den ermittelten Werten ist eine Visualisierung des Banddiagramms möglich (Abbildung 4.47).

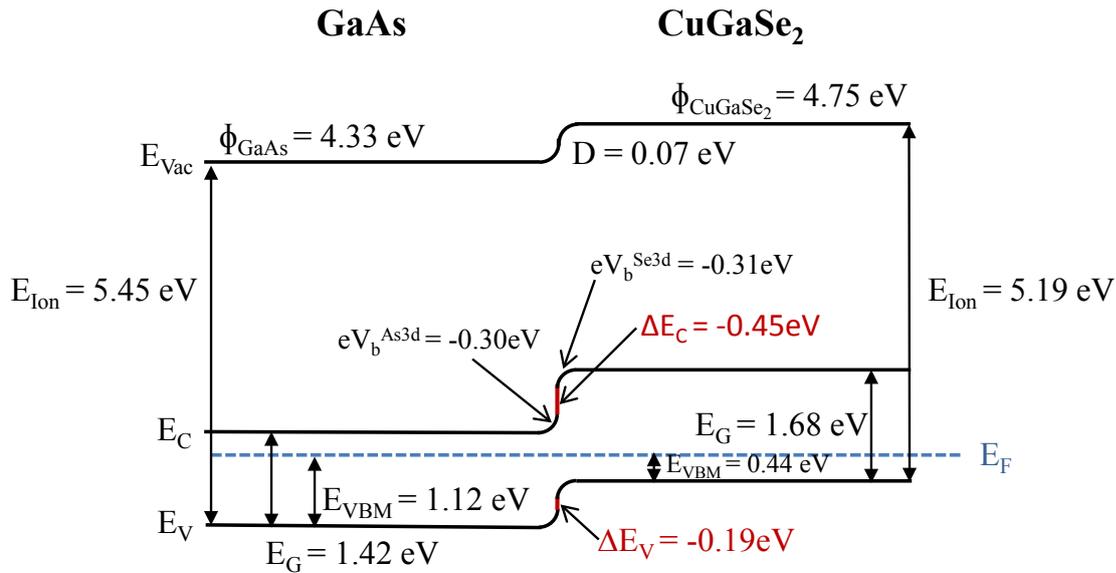


Abbildung 4.47: Banddiagramm für die Bandanpassung von GaAs (100) zu CuGaSe₂ (001).

4.7.4 Oberflächenstruktur

Abschließend soll der Einfluss der einzelnen Depositionsschritte auf die Kristallstruktur untersucht werden. Bereits nach dem ersten Wachstumsschritt wird eine schwache (4x1) Rekonstruktion der Chalkopyritstruktur sichtbar (Abbildung 4.48). Diese nimmt im Verlauf des Experiments an Kontrast zu und an Untergrund ab. Die Schicht ist zunehmend geordnet. Nach Wachstumsschritt 6 ist eine deutliche und scharfe (4x1) Rekonstruktion sichtbar, welche nach Schritt 7 in eine klare (4x2) Rekonstruktion übergeht. Diese wird allerdings nach dem 8. und letzten, 50 minütigen Wachstumsschritt deutlich streifiger. Scheinbar prägt sich während des achten Schrittes ein leichtes Stufenwachstum aus. Facetten sind jedoch bei keinem der Präparationsschritte erkennbar. Die Schicht wächst schrittweise epitaktisch mit hoher Periodizität auf.

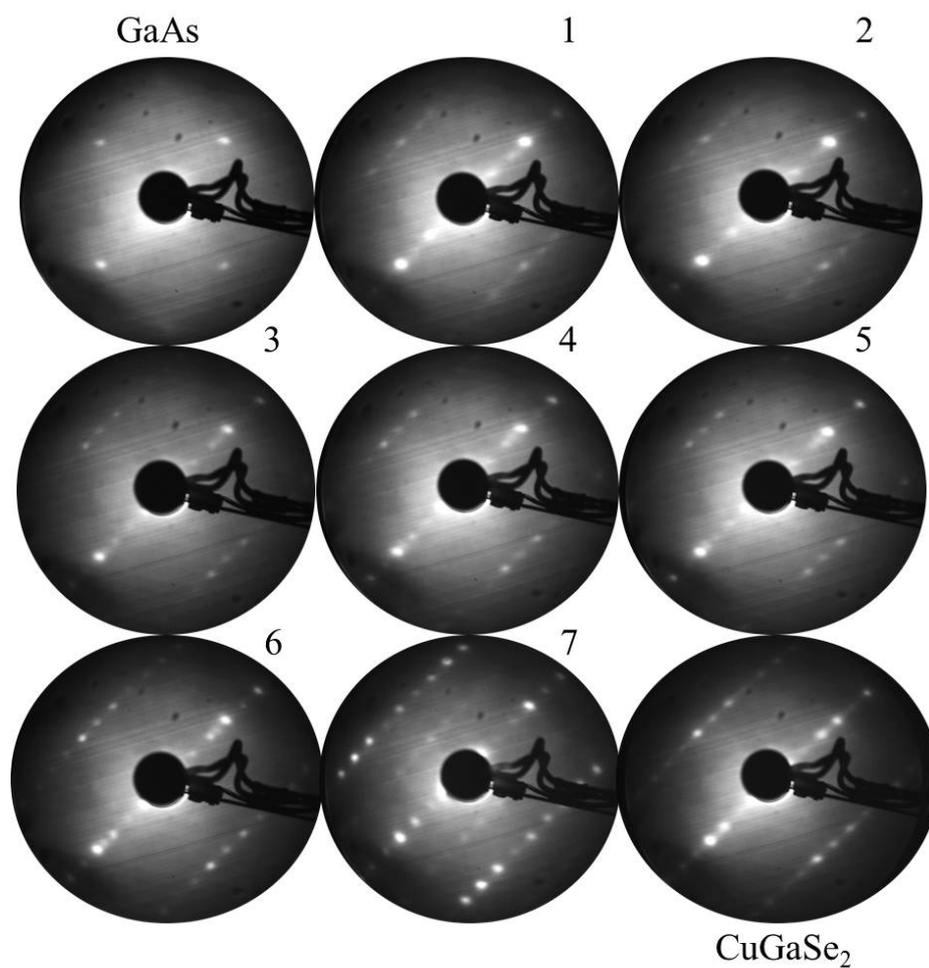


Abbildung 4.48: Ergebnisse der LEED-Experimente der einzelnen Präparationsschritte für die Deposition von CuGaSe₂ (001) auf GaAs (100).

5 CuGaSe₂ Heterokontakt zu ZnO

In der Dünnschicht-Chalkopyrit-Solarzellentechnologie werden für Absorber mit großem Absorptionskoeffizienten Fenstermaterialien aus einem transparenten Material mit größerer Bandlücke verwendet. Weiterhin muss dieses Material n-leitend sein. ZnO mit einer Bandlücke von 3.44 eV [17] erfüllt diese Anforderungen und wird daher als Fensterschicht für Chalkopyrit-Solarzellen verwendet. Wie in Kapitel 1 bereits gezeigt, besteht die Fensterschicht einer Chalkopyrit-Solarzelle jedoch meist aus drei Schichten, die unterschiedliche elektronische Eigenschaften erfüllen müssen. Den Heterokontakt zum Absorber bildet eine Pufferschicht. Einflüsse durch Inhomogenitäten oder Abscheideleerräume, „*pin holes*“ sollen durch eine intrinsische ZnO-Schicht reduziert werden. Der erzeugte Photostrom wird dann durch eine hoch dotierte ZnO:Al Schicht an die Netz-Kontakte abgeführt [124]. Bei der Herstellung von Chalkopyrit-basierten Solarzellen wird die CdS Pufferschicht nasschemisch auf den Absorber aufgetragen. Eine Unterbrechung des Vakuumprozesses zwischen der Deposition des Absorbers und der ZnO-Fensterschicht ist bei der Verwendung von CdS als Pufferschicht nahezu unumgänglich. Vereinzelt gibt es Versuche, das CdS mittels physikalischer Gasphasenabscheidung aufzubringen [125]. Weiterhin ist die Bandlücke von CdS mit 2.42 eV [126] nicht optimal für die Effizienz der Solarzelle, da Licht unter einer Wellenlänge von ca. 516 nm absorbiert wird, noch bevor dieses überhaupt den Absorber erreichen kann. Zudem ist CdS eine toxische, umweltgefährdende Verbindung. Eine Vermeidung dieses Schwermetalls bei der Herstellung von Solarzellen wäre demnach wünschenswert. Eine nicht-toxische, umweltfreundliche Alternative zu CdS stellt ZnO dar. Daher soll in diesem Abschnitt die Grenzfläche CuGaSe₂ zu ZnO untersucht werden. Die CuGaSe₂-Schichten wurden mit Hilfe der MBE unter Verwendung der in Kapitel 4.2 ermittelten Parameter auf GaAs (001), GaAs (111)A und auf GaAs(111)A mit einer Fehlorientierung von 5° abgeschieden. Nach Analyse dieser Schichten wurde dann die ZnO-Schicht in der MOMBE-Kammer auf die CuGaSe₂-Schichten aufgebracht. Dabei wurde in vorangegangenen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe das Auftreten einer ZnSe-Zwischenschicht für den Heterokontakt CuInSe₂/ZnO beobachtet [127],[8]. Auch die Bildung einer Zwischenschicht aus ZnS wurde für das System CuInS₂/ZnO nachgewiesen [17]. Es soll nun in der vorliegenden Arbeit überprüft werden, ob sich auch bei der Präparation des Heterokontakts CuGaSe₂ zu ZnO solch eine ZnSe-Zwischenschicht bildet. Diese Zwischenschicht kann als Ersatz für die CdS Pufferschicht dienen [128] und besitzt

zudem gegenüber CdS optische (höhere UV Transmission) und ökologische (Schwermetall CdS durch ZnSe ersetzen) Vorteile [129]. Ein weiterer Vorteil ist, dass durch die Verwendung einer ZnSe- statt CdS-Pufferschicht das Vakuum bei der Herstellung nicht unterbrochen werden muss.

In diesem Abschnitt werden die auf CuGaSe₂ aufgewachsenen ZnO-Schichten in Hinblick auf ihre elektronischen Eigenschaften mit XPS und UPS untersucht. Die Kristallstruktur wird mit Hilfe von LEED Experimenten analysiert. Besonderes Augenmerk soll auf die Bandanpassung und die Abhängigkeit der Bandanpassung von der Substratorientierung gelegt werden. Abschließend erfolgt eine Analyse der Morphologie ex-situ mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie.

5.1 ZnO auf CuGaSe₂ (001)

Auf eine leicht kupferarme ($\text{Cu}/\text{Ga} = 0.70$) in der MBE auf GaAs (100) aufgewachsenen CuGaSe₂-Schicht wurde mit Hilfe der MOMBE ZnO in sechs Depositionsschritten aufgewachsen. Wie bei Shirakata et al. [130] wurden Diethylzink (DEZn) sowie H₂O als Ausgangsstoffe verwendet. Diese beiden Stoffe wurden jeweils in ein Schenkelglas gefüllt, über einen Adapter mit je einem Dosierventil versehen und mit der MOMBE UHV-Kammer verbunden. Der Ausgangsdruck in der MOMBE-Kammer betrug ca. $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Da sich DEZn an Luft spontan entzündet, erfolgte das Abfüllen in einer „Glove Box“ unter Stickstoff Atmosphäre mit extrem geringem Sauerstoffanteil. Die Schenkelgläser wurden von außen durch ein Wasserbad auf einer konstanten Temperatur von 25°C gehalten.

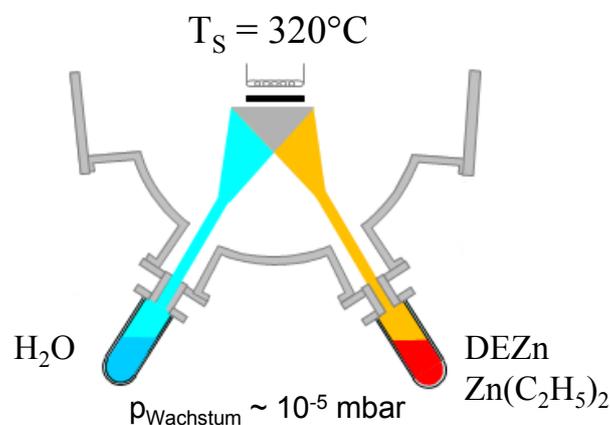
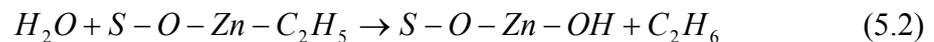
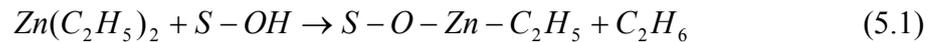


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der MOMBE-Kammer zur Abscheidung von ZnO nach [33].

Beim Öffnen der Dosierventile gelangen die dann gasförmigen Ausgangsstoffe über je eine Düse in die MOMBE-Kammer (siehe Abbildung 5.1). Dort treffen sie als gerichteter Molekularstrahl auf die Oberfläche des geheizten Substrats, wo die Reaktion der Ausgangsstoffe mit dem Substrat stattfindet.

Die Abscheideraten konnten präzise durch Einstellen der Partialdrücke kontrolliert werden. Für das Schichtwachstum von ZnO mit DEZn wird meist ein zweistufiger Prozess direkt an der Oberfläche des Substrats S angenommen [131]:



Zunächst wurde die DEZn-Quelle langsam geöffnet bis sich der gewünschte Druck eingestellt hatte. Im Anschluss erfolgte die Dosierung des Partialdrucks von Wasser auf die gleiche Weise. Die angewendeten Parameter sind in der folgenden Übersicht dargestellt.

Tabelle 5.1: Wachstumsparameter für den Abscheidvorgang von ZnO auf CuGaSe₂ (001).

T _{Substrat} [°C]	320
p _{DEZn} [mbar]	2.0·10 ⁻⁶
p _{H₂O} [mbar]	3.0·10 ⁻⁵

Die Dauer der einzelnen Depositionsschritte betrug 60 Minuten. Einzig die Wachstumszeit für den ersten Präparationsschritt wurde auf 15 Minuten gesetzt, um die eventuelle Bildung der ZnSe-Zwischenschicht nicht zu übergehen.

Das CuGaSe₂-Substrat wurde mit einer Rampe von 14°C/min auf die Wachstumstemperatur gebracht. Auch das Abkühlen wurde mit Hilfe dieser Rampe kontrolliert durchgeführt. Nach jedem Präparationsschritt erfolgte eine Analyse der Schicht mit XPS/UPS und LEED. Erst nach dem letzten Wachstumsschritt wurde zusätzlich die Morphologie ex-situ mit SEM überprüft.

Unter Verwendung der Gitterkonstanten von ZnO und CuGaSe₂ (vgl. Kapitel 2) ergibt sich in c-Richtung eine Gitterfehlanspassung von fast 8%. Daher wird mit einem polykristallinen Wachstum des ZnO auf dem CuGaSe₂ (001) gerechnet.

5.1.1 Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie

In der folgenden Abbildung 5.2 sind die Rumpfniveau-Spektren für die einzelnen Präparationsschritte abgebildet. Dabei fällt die ungleichmäßige Dämpfung der Haupt-Emissionslinien des CuGaSe₂-Substrats auf. Das Kupfer- und Gallium Signal wird bereits nach dem ersten Präparationsschritt stark abgeschwächt. Das Selen-Signal hingegen erfährt erst nach Schritt 2 eine deutliche Dämpfung. Doch auch die Abschwächung von Kupfer und Gallium ist nicht gleichmäßig. Das Kupfer-Signal scheint langsamer abzuklingen als das Gallium-Signal. Grund dafür ist die erhöhte Oberflächensensitivität des Ga 2p_{3/2} Peaks. Dieser befindet sich bei ca. 1118 eV Bindungsenergie. Der Cu 2p_{3/2} Peak liegt fast 200 eV niedriger bei ca. 932.5 eV und besitzt damit eine höhere kinetische Energie. Ein Abgleich mit Abbildung 2.10 aus Kapitel 2.3.1 zeigt eine deutlich höhere Informationstiefe für Kupfer gegenüber Gallium.

Weiterhin fällt auf, dass während des ersten Schrittes nur Zink, aber kein Sauerstoff abgeschieden wird. Das O 1s Signal wird erst nach Schritt 2 sichtbar. Scheinbar reagiert das Zink im ersten Präparationsschritt mit dem Selen des Substrats und bildet eine sehr dünne Schicht aus ZnSe. Um diese These zu stützen, soll ein Vergleich der Zink-Augerparameter nach Schritt 1 und Schritt 6 erfolgen. Der Peak des Zn 2p_{3/2} liegt nach dem ersten Schritt bei 1022.3 eV Bindungsenergie und verschiebt sich nach 1022.0 eV nach Schritt 6. Die LMM Augeremissionslinie des Zinks lässt sich nach dem ersten Präparationsschritt bei einer kinetischen Energie von 989.4 eV lokalisieren und verschiebt sich während des Experiments hin zu 988.3 eV. Der Zink-Augerparameter α_{Zn} nach Schritt 1 berechnet sich demnach zu:

$$\alpha_{Zn} = E_{Bind}(Zn2p_{3/2}) + E_{kin}(ZnL_3M_{45}M_{45}) = (1022.3 + 989.4)eV = 2011.7eV$$

Dieser Wert entspricht laut der NIST Datenbank ZnSe. Nach Schritt 6 verringert sich der Zink-Augerparameter zu:

$$\alpha_{Zn} = E_{Bind}(Zn2p_{3/2}) + E_{kin}(ZnL_3M_{45}M_{45}) = (1022.0 + 988.3)eV = 2010.3eV$$

Gleicht man auch diesen Wert mit der NIST Datenbank ab, erhält man eine Übereinstimmung mit ZnO. Während des ersten und letzten Schrittes findet also eine deutliche Änderung der chemischen Umgebung des Zinks statt. Dies kann als Grund für die Verschiebung des Zink-Peaks verstanden werden.

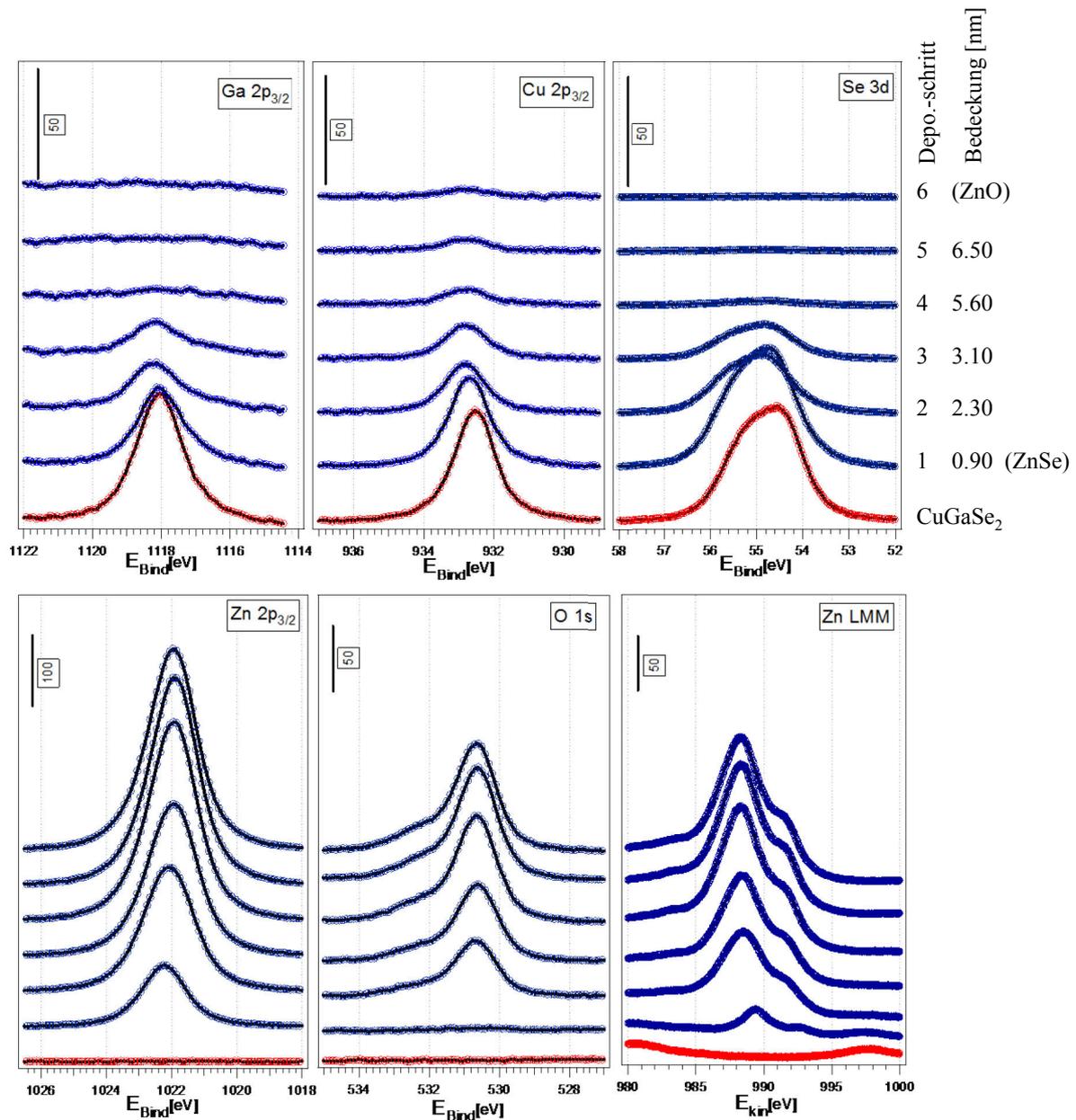


Abbildung 5.2: Mit Mg K_α aufgenommene Hauptemissionslinien der einzelnen Präparationsschritte des Abscheidenvorgangs von ZnO auf CuGaSe₂ (001). Die Augerlinien des Zinks sind für jeden Präparationsschritt ebenfalls abgebildet.

Abbildung 5.3a verdeutlicht, dass durch Analyse der Dämpfung der XP-Linien der beteiligten Elemente ein Lagenvachstum nach Frank van der Merwe nachgewiesen werden konnte (vgl. Abbildung 3.10). Zusätzlich ist in Abbildung 5.3b, die mit zwei Voigtprofilen gefittete O 1s XP-Linie nach Präparationsschritt 6 abgebildet. Der Hauptpeak des Sauerstoffs liegt bei 530.7 eV. Dies bedeutet laut der NIST Datenbank, dass sich der Sauerstoff in chemischer Verbindung mit Zink befindet (ZnO), was wiederum in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Zink-Augerparameters nach dem letzten Präparationsschritt steht. Der

Sauerstoff-Peak weist zudem eine deutliche Schulter bei 532.1 eV Bindungsenergie auf, welches auf eine Hydroxidverbindung parallel zum ZnO hinweist. Diese Hydroxidverbindung stammt aus der Reaktion der Ausgangsstoffe DEZn und Wasser an der Oberfläche (vgl. Gleichung 5.1 und 5.2).

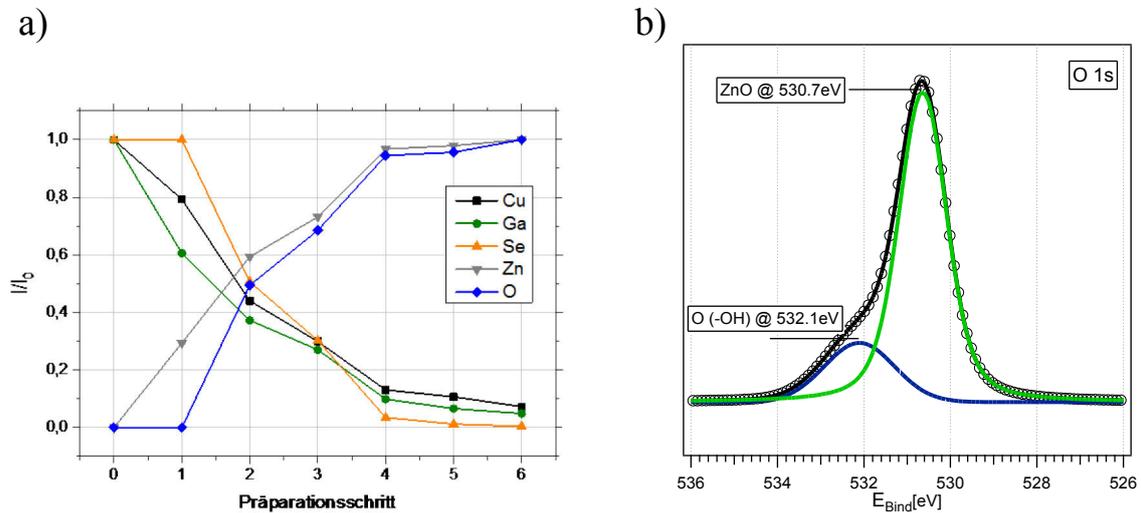


Abbildung 5.3: a) Verhältnis der Photoemissionsintensitäten bezüglich der Ausgangsintensitäten (Cu 2p_{3/2}, Ga 2p_{3/2}, Se 3d) bzw. Endintensitäten (Zn 2p_{3/2}, O 1s). b) O 1s Detailspektrum nach Schritt 6 mit gefittetem Hauptpeak und Schulter.

5.1.2 Valenzbandstruktur

Wie bereits in Kapitel 4.7 ist auch für dieses Bandanpassungsexperiment eine präzise Bestimmung des VBM von großer Bedeutung. Für die ZnSe-Schicht, welche sich nach dem ersten Präparationschritt bildet, stellt die Bestimmung des VBM jedoch ein Problem dar. Die Valenzbandkante erscheint durch die Überlagerung von Beiträgen des CuGaSe₂ undefiniert (Abbildung 5.4). Abhilfe schaffte eine ZnSe-Referenzprobe, welche direkt als Verbindung aus einer Effusionsquelle in der MOMBE auf GaAs (100) aufgedampft wurde (vgl. Kapitel 4.1.4). Dort ließ sich die Position des VBM genau ermitteln. Daraus ergibt sich direkt der Abstand zum Zn 3d Niveau von 9.30 eV. Durch Subtraktion dieses Wertes von der Bindungsenergie des Zn 3d der ZnSe-Zwischenschicht von 10.85 eV lässt sich das VBM der dünnen ZnSe-Schicht zu $E_{\text{VBM}}^{\text{ZnSe(ZS)}} = E_{\text{Zn3d}}^{\text{ZnSe(ZS)}} - 9.30\text{eV} = 1.55\text{eV}$ berechnen.

Wie schon in den XP-Spektren, ist bereits nach dem ersten Präparationschritt ein deutliches Zink-Signal erkennbar. Sauerstoffzustände sind erst nach dem zweiten Schritt vorhanden. Das VBM springt nach dem ersten Präparationschritt von 0.90 eV (CuGaSe₂-Substrat) zu 1.55 eV

für das ZnSe. Danach bildet sich deutlich das ZnO-VBM mit 3.20 eV (nach Schritt 6) heraus. Man kann demnach von einer deutlichen n-Dotierung der Oberfläche sprechen.

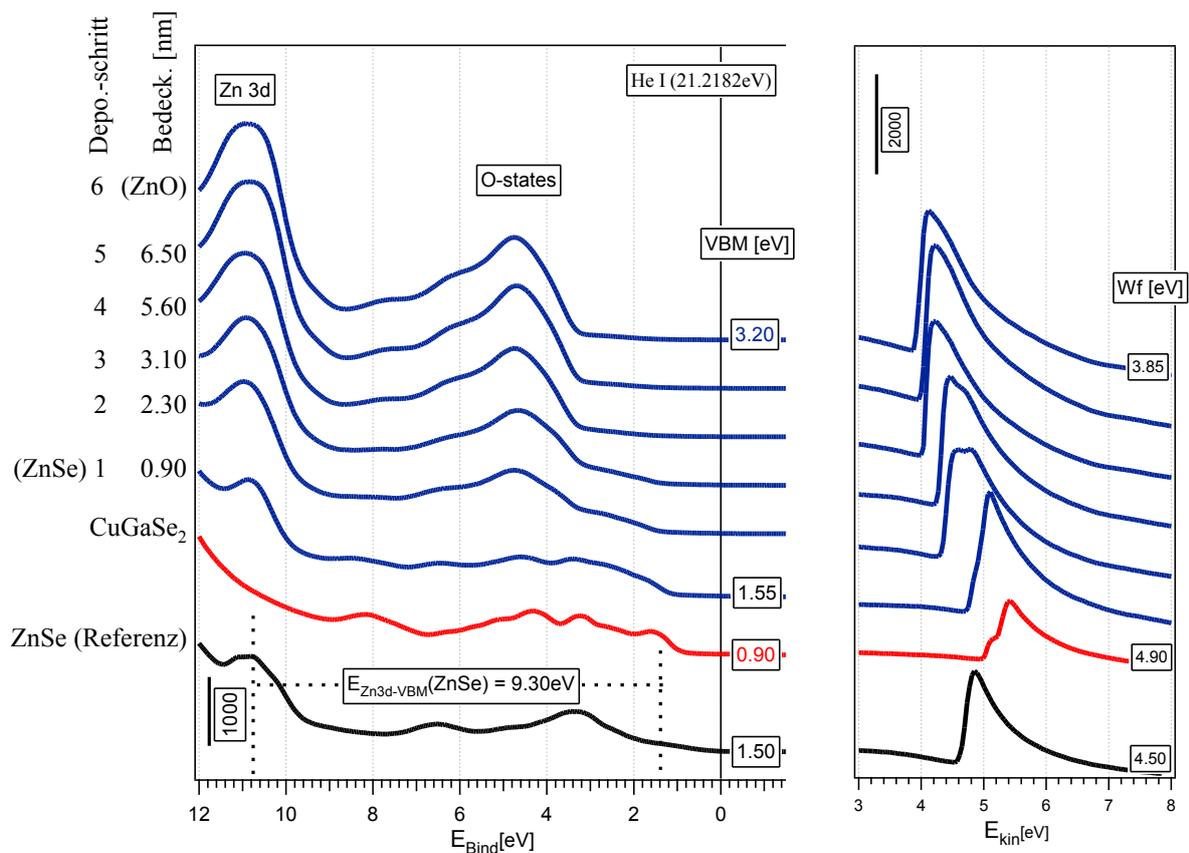


Abbildung 5.4: UP-He I-Spektrum der einzelnen Depositionsschritte für die Bandanpassung von CuGaSe₂ (001) zu ZnO sowie die dazugehörigen Sekundärelektronenkanten mit berechneten Austrittsarbeiten. He I Daten einer ZnSe-Referenzprobe (schwarz) sind ebenfalls abgebildet.

Parallel dazu verringert sich die Austrittsarbeit hin zu kleineren kinetischen Energien. Allein nach dem ersten Präparationsschritt vermindert sich die gemessene Austrittsarbeit von 4.90 eV für das Substrat um 0.40 eV auf 4.50 eV für das ZnSe. Nach Schritt 6 ist eine weitere Verschiebung um 0.65 eV auf 3.85 eV für das ZnO messbar. Dies weist auf einen Dipol an der Grenzfläche hin, welcher wahrscheinlich durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Selen stark ausgeprägt ist.

5.1.3 Berechnung der Bandanpassung CuGaSe₂ (001) zu ZnO

Anders als bei der Bandanpassung von CuGaSe₂ an GaAs in Kapitel 4.7 muss hier durch das Entstehen der ZnSe-Zwischenschicht die Berechnung der Bandanpassung in zwei Stufen erfolgen. Zunächst wird nur die Anpassung des CuGaSe₂-Substrats an die dünne ZnSe-Schicht betrachtet. Anschließend erfolgt die Betrachtung der Bandanpassung von ZnSe zur

ZnO-Schicht, wobei eine Bandverbiegung des ZnSe aufgrund der geringen Schichtdicke vernachlässigt werden kann. Außerdem wird die Verschiebung des Zink-Peaks, welche aus einer minimalen Bandverbiegung resultiert, durch die chemische Verschiebung des Zinks überlagert.

Die Verschiebung der Kupfer- und Gallium-Rumpfniveaulinien mit zunehmender Schichtdicke lässt sich auf eine Bandverbiegung zurückführen. Die XP-Linie des Cu 2p_{3/2} verschiebt sich nach dem ersten Präparationsschritt um 0.2 eV, Ga 2p_{3/2} und Se 3d um 0.1 eV (Abbildung 5.5a). Zur Bestimmung der Bandverbiegung $eV_b^{CuGaSe_2}$ vom CuGaSe₂ (001) Substrat zur extrem dünnen ZnSe-Schicht soll daher die Verschiebung des Kupfer-Peaks verwendet werden. Die Zink XP-Linie verschiebt sich wie bereits nachgewiesen durch Änderung der chemischen Umgebung des Zinks, wie die Evolution des Zink-Augerparameters in Abbildung 5.5b zeigt. Hingegen bleiben die Augerparameter von Kupfer und Gallium während des gesamten Bandanpassungsexperiments nahezu konstant.

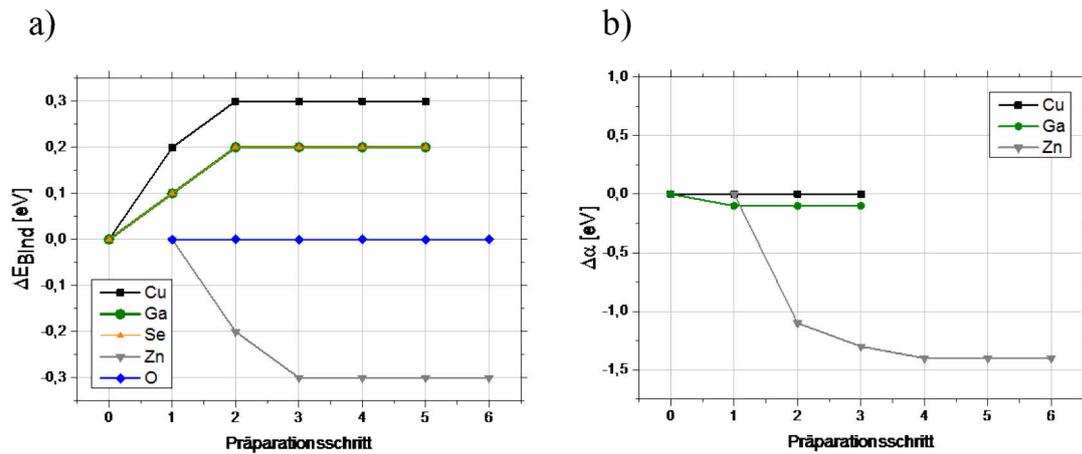


Abbildung 5.5: a) Änderung der Bindungsenergien der XP-Linien der beteiligten Elemente bezüglich der einzelnen Präparationsschritte. b) Änderung der Augerparameter von Kupfer, Gallium und Zink während des Bandanpassungsexperiments.

Für die Berechnung der Bandanpassung des CuGaSe₂-Substrats an die dünne ZnSe-Schicht soll das VBM des Substrats und der ZnSe-Zwischenschicht sowie die Bandverbiegung verwendet werden. Die Valenzbanddiskontinuität ΔE_{V1} ermittelt sich demnach wie folgt:

$$\Delta E_{V1} = E_{VBM}^{Zwischenschicht} - E_{VBM}^{Substrat} - eV_b^{Substrat} \quad (5.3)$$

$$\rightarrow \Delta E_{V1} = E_{VBM}^{ZnSe(dünn)} - E_{VBM}^{CuGaSe_2} - eV_b^{CuGaSe_2} \quad \text{mit} \quad E_{VBM}^{ZnSe(dünn)} = E_{Zn3d}^{ZnSe(dünn)} - (E_{Zn3d}^{ZnSe(dick)} - E_{VBM}^{ZnSe(dick)})$$

$$\Delta E_{V1} = 1.55eV - 0.90eV - 0.20eV = 0.45eV \pm 0.10eV$$

Die Werte für die dicke ZnSe-Schicht sind dem Spektrum der Referenzschicht entnommen (vgl. Abbildung 5.4). Weiterhin ist auch die Bestimmung der Position des Vakuumniveaus durch die gemessenen Daten möglich. Durch die niedrigere Austrittsarbeit von ZnSe gegenüber dem CuGaSe₂-Substrat, entsteht ein geringer Dipol D_1 an der Grenzschicht. Dieser berechnet sich zu:

$$D_1 = E_{Ion}^{Substrat} - E_{Ion}^{Zwischenschicht} + \Delta E_{V1} \quad (5.4)$$

$$\rightarrow D_1 = E_{Ion}^{CuGaSe_2} - E_{Ion}^{ZnSe(dünn)} + \Delta E_{V1}$$

$$\text{mit } E_{Ion}^{CuGaSe_2} = \varphi_{CuGaSe_2} + E_{VBM}^{CuGaSe_2} = 4.90eV + 0.90eV = 5.80eV$$

$$\text{und } E_{Ion}^{ZnSe(dünn)} = \varphi_{ZnSe(dünn)} + E_{VBM}^{ZnSe(dünn)} = 4.50eV + 1.55eV = 6.05eV$$

$$D_1 = 5.80eV - 6.05eV + 0.45eV = 0.20eV$$

Die Valenzbanddiskontinuität der Grenzfläche ZnSe/ZnO wird unter Vernachlässigung der Bandverbiegung im ZnSe wie folgt berechnet:

$$\Delta E_{V2} = E_{VBM}^{Deposit} - E_{VBM}^{Substrat} - eV_b^{Substrat} - eV_b^{Deposit} - \Delta E_{V1} \quad (5.5)$$

$$\rightarrow \Delta E_{V2} = E_{VBM}^{ZnO} - E_{VBM}^{CuGaSe_2} - eV_b^{CuGaSe_2} - eV_b^{ZnO} - \Delta E_{V1}$$

$$\Delta E_{V2} = 3.20eV - 0.90eV - 0.20eV - 0eV - 0.45eV = 1.65eV \pm 0.10eV$$

Auch die Austrittsarbeiten von ZnSe und ZnO unterscheiden sich voneinander. Daraus ergeben sich unterschiedliche Ionisierungsenergien für beide Materialien. Es resultiert ein Ladungsübertrag und erzeugt einen deutlichen Dipol D_2 an der Grenzschicht ZnSe/ZnO.

$$D_2 = E_{Ion}^{Zwischenschicht} - E_{Ion}^{Deposit} + \Delta E_{V2} \rightarrow D_2 = E_{Ion}^{ZnSe(dünn)} - E_{Ion}^{ZnO} + \Delta E_{V2}$$

$$\text{mit } E_{Ion}^{ZnO} = \varphi_{ZnO} + E_{VBM}^{ZnO} = 3.85eV + 3.20eV = 7.05eV$$

$$D_2 = 6.05eV - 7.05eV + 1.65eV = 0.65eV$$

Aus ΔE_1 und ΔE_2 lässt sich die gesamte Diskontinuität für das System CuGaSe₂ – ZnO ableiten:

$$\Delta E_V = \Delta E_{V1} + \Delta E_{V2} = 0.45eV + 1.6eV = 2.10eV \quad (5.6)$$

Mit dem ermittelten Wert für ΔE_V kann nun auch die Leitungsbanddiskontinuität unter Verwendung der Bandlücken von Substrat und Deposit errechnet werden.

$$\Delta E_C = E_{Gap}^{Substrat} - E_{Gap}^{Deposit} + \Delta E_V \rightarrow \Delta E_C = E_{Gap}^{CuGaSe_2} - E_{Gap}^{ZnO} + \Delta E_V \quad (5.7)$$

$$\Delta E_C = 1.68eV - 3.44eV + 2.10eV = 0.34eV$$

Somit liegt im Gegensatz zu Ergebnissen der Bandanpassung von CuInSe₂ (001) zu ZnO für die ein Spike im Bandverlauf gefunden wurde [127], hier ein für Solarzellen ungünstiges Cliff im Banddiagramm vor. Das Diagramm ist in Abbildung 5.6 veranschaulicht. Die Bandlücke von der ZnSe-Zwischenschicht wurde nicht explizit angegeben, da durch Quanteneffekte der Abstand von Valenz- zu Leitungsband in Nanofilmen unter Umständen größer ausfallen kann als im Volumen [132].

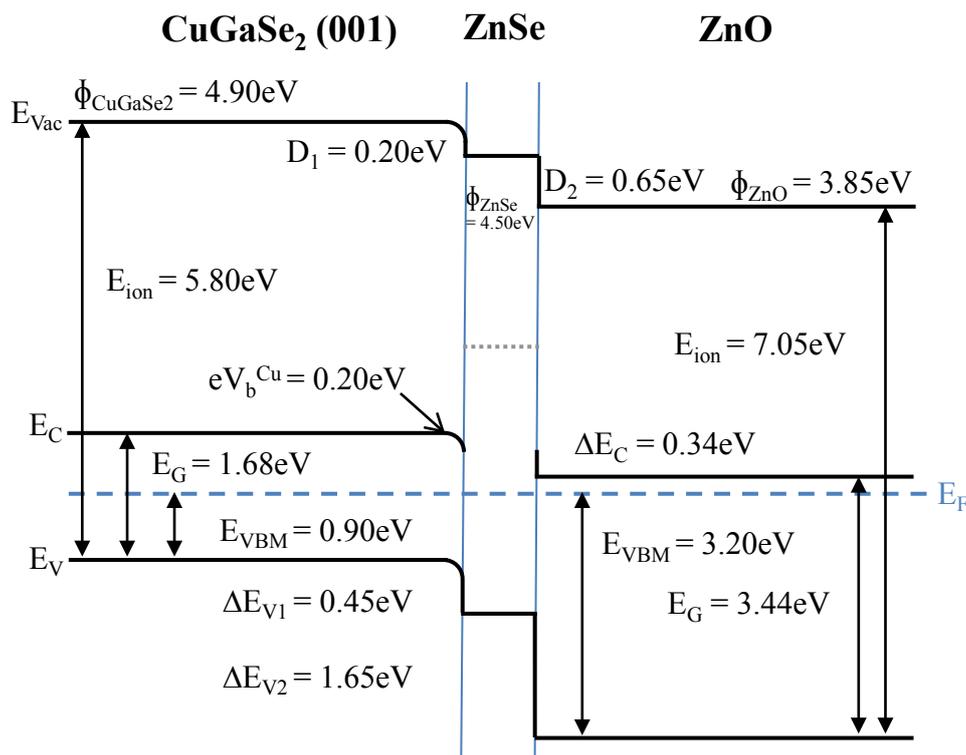


Abbildung 5.6: Banddiagramm für die Bandanpassung von CuGaSe₂ (001) zu ZnO.

Die Herausforderung für zukünftige Arbeiten liegt in der Reduzierung des Dipols D_2 um das Cliff in eine aligned- oder besser noch Spike-Situation zu wandeln. Dies könnte durch Verwendung eines Deposits niedrigerer Elektronegativität ermöglicht werden. Ein geeignetes

Material könnte zum Beispiel ZnOS sein. Ein Spike bei der Anpassung von CuInSe₂ zu ZnO konnte unter anderem durch die deutlich kleinere Bandlücke von CuInSe₂ mit $E_{\text{Gap}} = 1.04 \text{ eV}$ gegenüber CuGaSe₂ mit 1.68 eV erreicht werden. Durch Stöchiometrievariation der CuGaSe₂ Zusammensetzung ist eine Anpassung der Bandlücke in einem gewissen Rahmen möglich. Jedoch ist die deutlich größere Bandlücke gegenüber CuInSe₂ hinsichtlich der Verwendung in einer CIS-CGS Tandemzelle erwünscht. Allerdings wäre ZnO als Fenstermaterial ungünstig, wie die Bandanpassung zeigt.

Eine Analyse der Kristallstruktur für die einzelnen Präparationsschritte sowie die Untersuchung der Morphologie der ZnO Oberfläche erfolgt separat in Kapitel 5.4.

5.2 ZnO auf CuGaSe₂ (112)

Das Bandanpassungsexperiment CuGaSe₂ zu ZnO soll nun auf der Orientierung (112) wiederholt werden. Dazu wurde erneut eine leicht kupferarme ($\text{Cu}/\text{Ga} = 0.79$) CuGaSe₂-Schicht mit Hilfe der MBE auf GaAs (111)A abgeschieden und analysiert. Um den Übergang vom ZnSe zum ZnO noch differenzierter betrachten zu können, wurde das ZnO diesmal in 9 Präparationsschritten in der MOMBE aufgewachsen. Die Vorgehensweise beim Wachstum erfolgte wie in Kapitel 5.1 beschrieben. Die verwendeten Wachstumsparameter sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 5.2: Wachstumsparameter für den Abscheidvorgang von ZnO auf CuGaSe₂ (112) mit Hilfe der MOMBE.

$T_{\text{Substrat}} [^{\circ}\text{C}]$	300
$p_{\text{DEZn}} [\text{mbar}]$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
$p_{\text{H}_2\text{O}} [\text{mbar}]$	$3.0 \cdot 10^{-5}$

Dabei wurde eine Dauer der Depositionsschritte 1-7 mit je 30 Minuten gewählt. Für den achten Depositionsschritt wurde diese Zeit auf 60 Minuten verdoppelt und im letzten Schritt (9) weiter auf 120 Minuten erhöht, um abschließend eine dicke ZnO-Schicht zu erhalten.

Der Ausgangsdruck in der MOMBE-Kammer betrug zwischen $5 \cdot 10^{-9}$ bis $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Um eine für das Substrat noch schonendere Erhitzung zu gewährleisten, wurde die CuGaSe₂-Schicht jeweils mit einer Rampe von $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (statt vorher $14^{\circ}\text{C}/\text{min}$) auf Wachstumstemperatur gebracht und anschließend mit dem selben Parameter auch wieder

heruntergekühlt. Zwischen den Präparationsschritten wurde die Probe jeweils mit XPS/UPS und LEED charakterisiert. Nach dem letzten Schritt erfolgte dazu zusätzlich ex-situ eine Untersuchung der Morphologie mit Hilfe des SEM.

Mit dem GaAs (111)A Substrat ist die natürliche Wachstumsrichtung [112] des Chalkopyrits gewählt. Dies sollte auch für das Wachstum der Wurtzitstruktur des ZnO auf dem CuGaSe₂ (112) von Vorteil sein.

5.2.1 Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie

Für die Bestimmung der Bandanpassung ist die genaue Analyse der Rumpfniveau-Spektren der beteiligten Elemente für die einzelnen Schritte unabdingbar. Diese sind in Abbildung 5.7 zusammen mit den Zink-Augerlinien dargestellt. Wie bereits beim Bandanpassungsexperiment auf CuGaSe₂ (001) fällt auch hier in den XP-Linien die ungleichmäßige Dämpfung der Hauptemissionslinien Kupfer, Gallium und Selen auf. Die Selenintensität nimmt erst nach Schritt 3 messbar ab. Die Signale von Kupfer und Gallium klingen bereits nach dem ersten Präparationsschritt deutlich ab. Weiterhin ist durch die gegenüber dem vorhergehenden Experiment kürzere Wachstumsdauer der einzelnen Schritte in diesem Fall erst nach Präparationsschritt 3 ein Sauerstoff-Signal messbar. Daraus lässt sich ableiten, dass das Zink in den ersten beiden Präparationsschritten ausschließlich mit dem Selen reagiert und sich eine dünne Schicht aus ZnSe bildet bevor das ZnO Wachstum beginnt. Ein Vergleich der Zink-Augerparameter nach Schritt 2 und Schritt 9 soll diese Annahme bestätigen. Der Zn 2p_{3/2} Peak lässt sich nach dem zweiten Wachstumsschritt bei 1022.4 eV lokalisieren und verschiebt sich zu 1022.0 eV nach dem letzten Präparationsschritt (Schritt 9). Die LMM Augeremissionslinie des Zinks verschiebt sich von 989.4 eV nach dem zweiten Schritt um -1.3 eV nach 988.1 eV nach Schritt 9. Damit lassen sich nun die dazugehörigen Zink-Augerparameter α_{Zn} berechnen:

$$\alpha_{Zn_{Schritt2}} = E_{Bind}(Zn2p_{3/2}) + E_{kin}(ZnL_3M_{45}M_{45}) = (1022.4 + 989.4)eV = 2011.8eV$$

Der Augerparameter nach Schritt 2 lässt sich laut der NIST Datenbank ZnSe zuordnen. Wohingegen ein Abgleich des α_{Zn} nach dem letzten Präparationsschritt (Schritt 9)

$$\alpha_{Zn_{Schritt9}} = E_{Bind}(Zn2p_{3/2}) + E_{kin}(ZnL_3M_{45}M_{45}) = (1022.0 + 988.1)eV = 2010.1eV$$

eine Übereinstimmung mit ZnO ergibt.

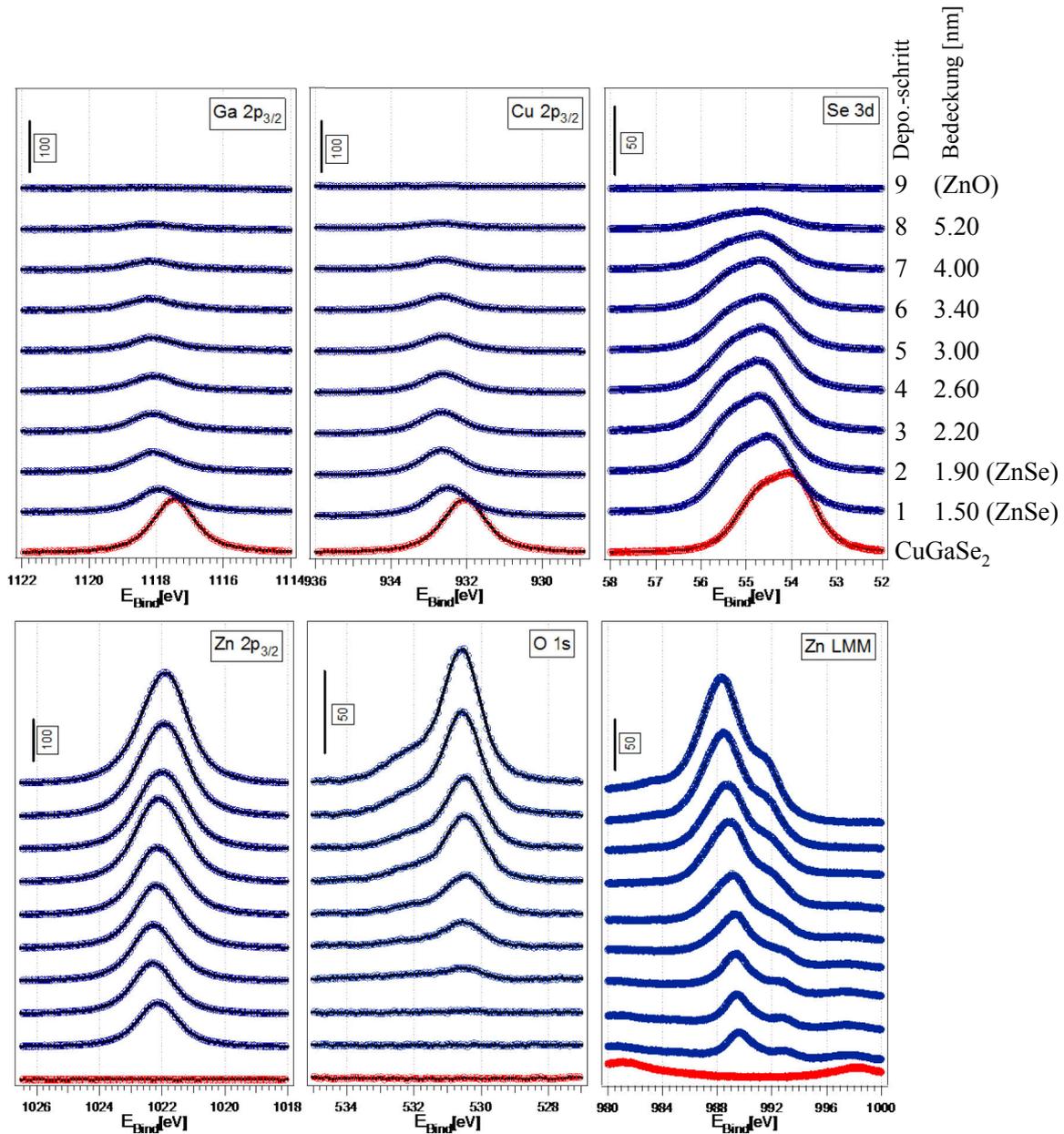


Abbildung 5.7: Mit Mg K_α aufgenommene Hauptemissionslinien der einzelnen Präparationsschritte des Bandanpassungsexperiments von CuGaSe₂ (112) zu ZnO. Die Augerlinien des Zink LMM sind für jeden einzelnen Wachstumsschritt ebenfalls abgebildet.

Abbildung 5.8a zeigt die Dämpfung der XP-Linien der beteiligten Elemente während des Bandanpassungsexperiments. Daraus ist ersichtlich, dass es sich bei der Bedeckung mit ZnO um ein Lagenwachstum nach Frank van der Merwe handelt. Weiterhin ist in Abbildung 5.8b das Detailspektrum des O 1s Peaks nach dem letzten Präparationsschritt zu sehen. Die Messpunkte wurden mit Hilfe von zwei Voigtprofilen gefittet. Der Hauptpeak lässt sich bei 530.6 eV lokalisieren. Dieser Wert ist laut NIST Datenbank der Verbindung ZnO zuzuordnen und steht demnach in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Zink-Augerparameter

Analyse. Zusätzlich weist der Sauerstoff-Peak eine deutliche Schulter bei 532.1 eV auf. Dies weist auf eine Hydroxidverbindung hin.

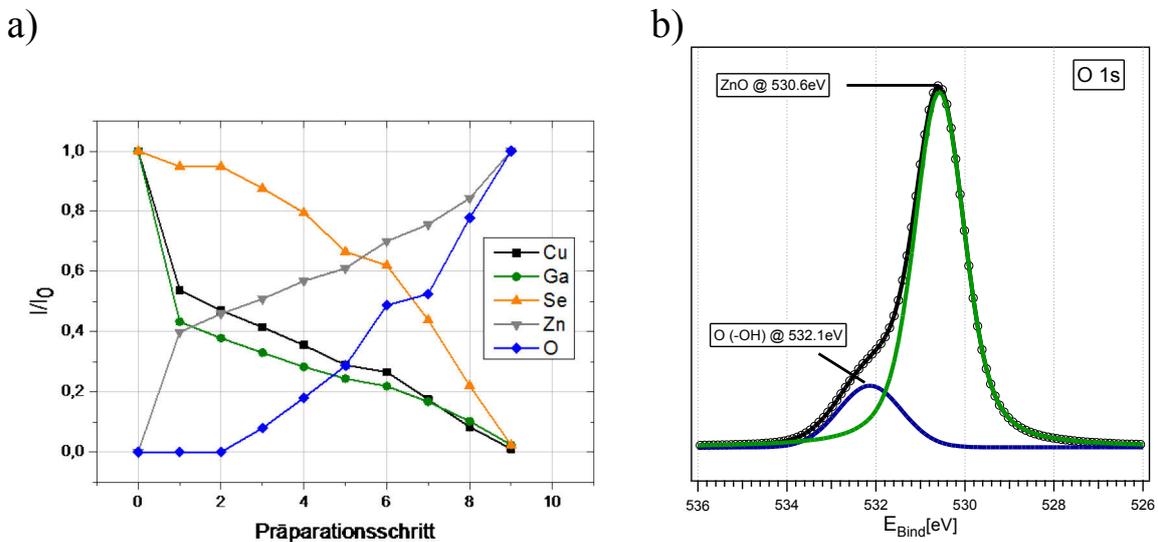


Abbildung 5.8: a) Verhältnis der Photoemissionsintensitäten bezüglich der Ausgangsintensitäten (Cu 2p_{3/2}, Ga 2p_{3/2}, Se 3d) bzw. Endintensitäten (Zn 2p_{3/2}, O 1s). b) O 1s XP-Linie nach Präparationsschritt 9 mit gefittetem Hauptpeak und Schulter.

5.2.2 Valenzbandstruktur

Es folgt die Bestimmung der Valenzbandmaxima, welche für die Berechnung der Bandanpassung unverzichtbar sind. Wie beim Experiment ZnO auf CuGaSe₂ (001) ist auch hier die präzise Bestimmung des VBM der dünnen ZnSe-Schicht durch Überlagerung der Valenzkante des von ZnSe mit dem CuGaSe₂-Substrat problematisch (vgl. Abbildung 5.9). Daher wird auch in diesem Fall auf eine auf GaAs separat aufgewachsene ZnSe-Referenzschicht zurückgegriffen (siehe Kapitel 4.1.4). Dabei wird wie beim vorangegangenen Bandanpassungsexperiment vorgegangen. Das VBM nach Schritt 2 beträgt somit

$$E_{VBM}^{\text{ZnSe}(ZS)} = E_{\text{Zn}3d}^{\text{ZnSe}(ZS)} - 9.30\text{eV} = 10.90 - 9.30 = 1.60\text{eV}.$$

Im He I-Spektrum (Abbildung 5.9) sind Sauerstoffzustände erst ab Schritt 6 erkennbar, wohingegen ein Zink-Signal bereits nach dem ersten Präparationsschritt deutlich nachweisbar ist. Das VBM beträgt für das CuGaSe₂ (112) Substrat 0.50 eV und springt nach Schritt 2 zu 1.60 eV, was für das ZnSe berechnet wurde. Danach bildet sich bis Schritt 9 das Valenzband des ZnO mit einem VBM von 3.10 eV heraus. Die Oberfläche ist im Verhältnis zum Substrat deutlich n-dotiert. Auch die Austrittsarbeit der Oberfläche verändert sich während des Bandanpassungsexperiments. Das Substrat CuGaSe₂ hat eine Austrittsarbeit von 4.75 eV. Für

der chemischen Umgebung des Zinks stattfindet. Die Kupfer- und Gallium-Hauptemissionslinien, deren Augerparameter über den Zeitraum des Bandanpassungsexperiments annähernd konstant bleiben, verschieben sich aufgrund der Bandverbiegung. Nach dem zweiten Präparationsschritt verschiebt sich der Cu 2p_{3/2} von ursprünglich 932.1 eV um 0.5 eV nach 932.6 eV. Ga 2p_{3/2} und Se 3d verschieben nach Schritt 2 um 0.7 eV relativ zum CuGaSe₂ Ausgangswert. Es soll daher für die Bandanpassung in diesem Fall die Verschiebung des Gallium-Peaks für die Ermittlung der Bandverbiegung $eV_b^{CuGaSe_2}$ benutzt werden.

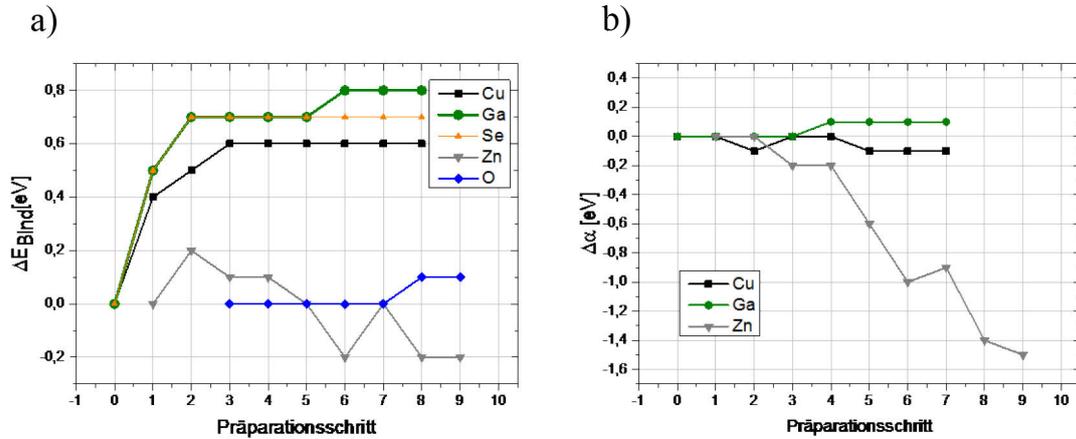


Abbildung 5.10: a) Änderung der Bindungsenergien der XP-Linien der beteiligten Elemente bezüglich der einzelnen Präparationsschritte. b) Änderung der Augerparameter von Kupfer, Gallium und Zink während des Bandanpassungsexperiments.

Weiterhin sind die Valenzbandmaxima des CuGaSe₂-Substrats sowie der ZnSe-Zwischenschicht für die Bestimmung der Bandanpassung von Substrat an Zwischenschicht nötig. Nach Gleichung 5.3 berechnet sich die Valenzbanddiskontinuität ΔE_1 zu:

$$\Delta E_{V1} = E_{VBM}^{ZnSe(dünn)} - E_{VBM}^{CuGaSe_2} - eV_b^{CuGaSe_2} = 1.60eV - 0.50eV - 0.70eV = 0.40eV \pm 0.10eV$$

Mit den gemessenen Werten für die Austrittsarbeiten und unter Zuhilfenahme von Gleichung 5.4 ist ebenfalls die Bestimmung des Vakuumniveaus möglich. Zugleich lässt sich ein Dipol D_1 an der Grenzschicht nachweisen. Für dessen Berechnung ist zunächst die Bestimmung der Ionisierungsenergien der beiden Schichten nötig.

$$E_{Ion}^{CuGaSe_2} = \varphi_{CuGaSe_2} + E_{VBM}^{CuGaSe_2} = 4.75eV + 0.50eV = 5.25eV$$

$$E_{Ion}^{ZnSe(dünn)} = \varphi_{ZnSe(dünn)} + E_{VBM}^{ZnSe(dünn)} = 4.45eV + 1.60eV = 6.05eV$$

Mit den ermittelten Werten berechnet sich der Dipol D_1 zu:

$$D_1 = E_{Ion}^{CuGaSe_2} - E_{Ion}^{ZnSe(dünn)} + \Delta E_{V1} = 5.25eV - 6.05eV + 0.40eV = -0.40eV$$

Nun kann die zweite Stufe der Bandanpassung CuGaSe₂ (112) an ZnO betrachtet werden. Die Grenzschicht ZnSe/ZnO. Unter Vernachlässigung der Bandverbiegung in der Zwischenschicht und unter Benutzung der bereits berechneten Werte aus der ersten Stufe sowie Gleichung 5.5, errechnet sich die Valenzbanddiskontinuität ΔE_2 (ZnSe zu ZnO) wie folgt:

$$\Delta E_{V2} = E_{VBM}^{ZnO} - eV_b^{CuGaSe_2} - eV_b^{ZnO} - \Delta E_{V1} = 3.10eV - 0.70eV - 0eV - 0.40eV$$

$$\Delta E_{V2} = 2.00eV \pm 0.10eV$$

Durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten von ZnSe und ZnO verschiebt sich auch das Vakuumniveau, wodurch sich ein deutlicher Dipol D_2 ausprägt. Dieser lässt sich mit Hilfe der Ionisierungsenergie des ZnO $E_{Ion}^{ZnO} = \varphi_{ZnO} + E_{VBM}^{ZnO} = 3.75eV + 3.10eV = 6.85eV$ berechnen.

$$D_2 = E_{Ion}^{ZnSe(dünn)} - E_{Ion}^{ZnO} + \Delta E_{V2} = 6.05eV - 6.85eV + 2.00eV = 1.20eV$$

Die starke Ausprägung des Dipols D_2 ist nicht nur durch die deutlich größere Elektronegativität der ZnO-Schicht gegenüber dem CuGaSe₂ verschuldet, sondern auch die unterschiedliche Orientierung (112) zu (0001) trägt zum Dipol bei. Es liegt eine leichte Orientierungsabhängigkeit der Bandstruktur vor.

Die gesamte Diskontinuität des Systems CuGaSe₂-ZnO lässt sich durch einfache Addition der Teil-Valenzbanddiskontinuitäten errechnen (vgl. Gleichung 5.6).

$$\Delta E_V = \Delta E_{V1} + \Delta E_{V2} = 0.40eV + 2.00eV = 2.40eV$$

Damit ist nun unter Verwendung von Gleichung 5.7 sowie den Bandlücken von Substrat und Deposit die Berechnung der Leitungsbanddiskontinuität möglich.

$$\Delta E_C = E_{Gap}^{CuGaSe_2} - E_{Gap}^{ZnO} + \Delta E_V = 1.68eV - 3.44eV + 2.40eV = 0.64eV$$

Somit liegt im Banddiagramm, welches in Abbildung 5.11 dargestellt ist, wie beim Bandanpassungsexperiment auf CuGaSe₂ (001) auch für die (112) Orientierung ein Cliff vor, welches in diesem Fall sogar deutlich größer ausfällt. Basierend auf den Ergebnissen der Bandanpassung ist nur eine geringe Photospannung für das CuGaSe₂ zu erwarten. Eine stärkere n-Dotierung des CuGaSe₂ (112) Substrats sowie eine leichte Verringerung der

Bandlücke durch Stöchiometrie-Anpassung würden sich positiv auf die Leitungsbanddiskontinuität auswirken. In Kombination mit der Verwendung eines Deposits niedriger Elektronegativität könnte das Cliff eventuell in eine aligned- bzw. eine Spike-Situation umgewandelt werden.

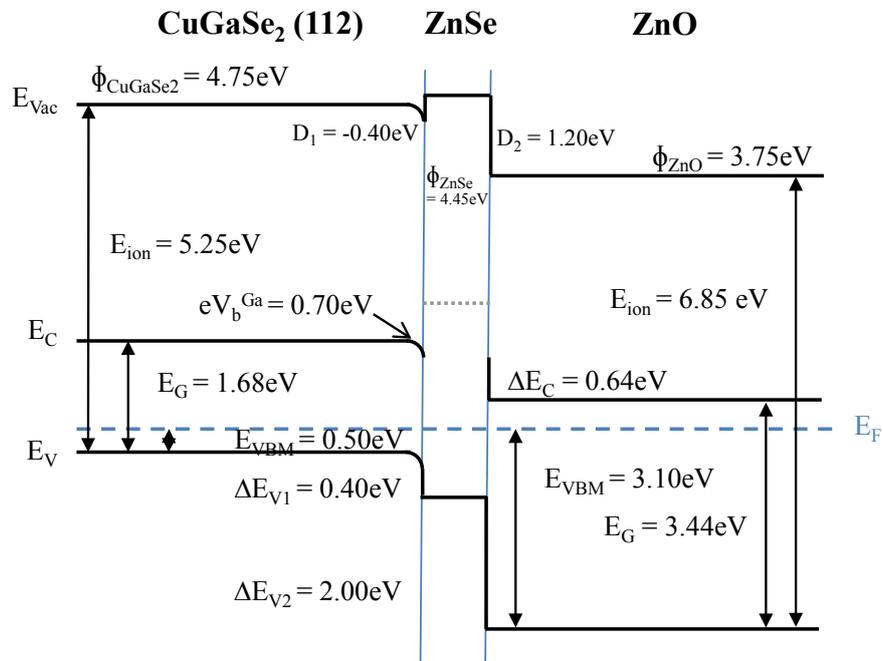


Abbildung 5.11: Banddiagramm für die Bandanpassung von CuGaSe₂ (112) zu ZnO.

Auch hier erfolgt eine Analyse der Kristallstruktur für die einzelnen Präparationsschritte sowie die Untersuchung der Morphologie der ZnO Oberfläche separat in Kapitel 5.4.

5.3 ZnO CuGaSe₂ (112)(5°)

Als direkter Vergleich zum Bandanpassungsexperiment von ZnO auf CuGaSe₂ (112) soll das Experiment auf ein-domänigem CuGaSe₂ (112) Substrat wiederholt werden. Dazu wurde wie zuvor eine leicht kupferarme (Cu/Ga = 0.78) CuGaSe₂-Schicht mit Hilfe der MBE auf GaAs aufgewachsen. Diesmal wurde jedoch ein GaAs Kristall mit einer Fehlorientierung von 5° in [100]-Richtung verwendet, um das Stufen-Wachstum für das CuGaSe₂ zu begünstigen (vgl. Kapitel 4.5.4). Eventuell lässt sich ein Unterschied zum Wachstum auf CuGaSe₂ (112) feststellen, welches auf einem glatten GaAs-Substrat abgeschieden wurde.

Das ZnO wurde in vier Präparationsschritten mit Hilfe der MOMBE auf das CuGaSe₂ (112) abgeschieden. Die Dauer der ersten beiden Depositionsschritte betrug 30 Minuten und wurde für die letzten beiden Abscheidvorgänge auf 60 Minuten angehoben. Die verwendeten Parameter für das Wachstum können der Tabelle 5.3 entnommen werden. In der MOBME-Kammer herrschte ein Ausgangsdruck von $1.0 \cdot 10^{-8}$ mbar bis $2.5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Das Substrat wurde jeweils mit einer Rampe von $12^\circ\text{C}/\text{min}$ auf Wachstumstemperatur gebracht und anschließend mit derselben Rampe wieder heruntergekühlt. Wie schon bei den vorangegangenen Bandanpassungsexperimenten wurde auch hier die Probe nach jedem Präparationsschritt mit XPS/UPS und LEED analysiert. Ex-situ erfolgte mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie die Analyse der Oberflächenmorphologie und der Bruchkante.

Tabelle 5.3: Wachstumsparameter für den Abscheidvorgang ZnO auf ein-domänigem CuGaSe₂ (112).

$T_{\text{Substrat}} [^\circ\text{C}]$	300
$p_{\text{DEZn}} [\text{mbar}]$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
$p_{\text{H}_2\text{O}} [\text{mbar}]$	$2.5 \cdot 10^{-5}$

5.3.1 Ergebnisse der Photoelektronen-Spektroskopie

Wie bereits in den Kapiteln 5.1 und 5.2 beginnt auch hier die Bestimmung der Bandanpassung mit der Detailanalyse der Rumpfniveau-Spektren der beteiligten Elemente bezüglich der einzelnen Präparationsschritte (Abbildung 5.12). Es ist eine unterschiedlich starke Dämpfung der Hauptemissionslinien Kupfer, Gallium und Selen deutlich erkennbar. Während sich die Intensitäten der beiden Metalle des Chalkopyrits gleichmäßig bereits nach dem ersten Präparationsschritt stark verringern, bleibt das Selen-Signal bis nach dem zweiten Schritt annähernd auf dem gleichen Wert. Weiterhin ist kein Sauerstoffsignal in den ersten beiden Schritten messbar. Somit findet auch hier, wie bei den Bandanpassungsexperimenten in den Kapiteln 5.1 und 5.2, die Bildung einer dünnen ZnSe-Schicht statt.

Ein Nachweis, dass das Zink tatsächlich zunächst mit dem Selen reagiert, erbringt die Analyse der Zink-Augerparameter nach Schritt 2 und Schritt 4. Die Peak-Position des Zn $2p_{3/2}$ befindet sich nach Schritt 2 bei 1022.4 eV und verschiebt sich während des Bandanpassungsexperiments zu 1022.0 eV nach Schritt 4. Die zugehörige Augerlinie des Zinks erfährt ebenfalls eine Verschiebung.

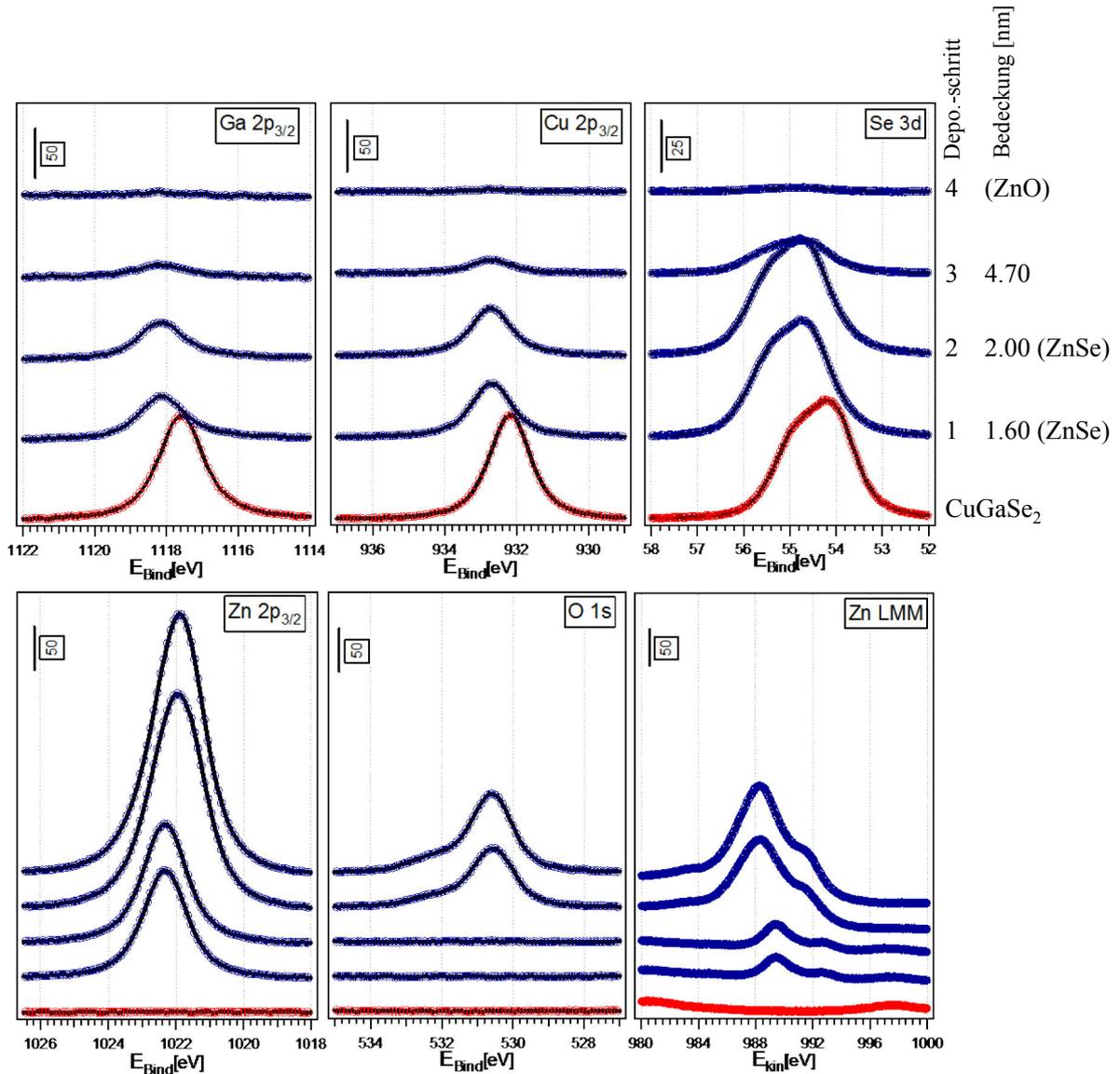


Abbildung 5.12: Mit Mg K_α aufgenommene Hauptemissionslinien der einzelnen Präparationsschritte des Bandanpassungsexperiments von CuGaSe₂ (112) (mit 5° Fehlorientierung) zu ZnO. Die Augerlinien des Zink-LMM sind für jeden einzelnen Wachstumsschritt ebenfalls abgebildet.

Nach dem zweiten Präparationsschritt liegt die Zink-LMM-Augerlinie bei 989.4 eV und verschiebt sich um -1.1 eV nach 988.3 eV nach Schritt 4. Die zugehörigen Zink-Augerparameter berechnen sich demnach zu:

$$\alpha_{Zn, \text{Schritt 2}} = E_{\text{Bind}}(\text{Zn}2p_{3/2}) + E_{\text{kin}}(\text{Zn}L_3M_{45}M_{45}) = (1022.4 + 989.4)\text{eV} = 2011.8\text{eV}$$

$$\alpha_{Zn, \text{Schritt 4}} = E_{\text{Bind}}(\text{Zn}2p_{3/2}) + E_{\text{kin}}(\text{Zn}L_3M_{45}M_{45}) = (1022.0 + 988.3)\text{eV} = 2010.3\text{eV}$$

Mit Hilfe der NIST Datenbank lassen sich diese Werte für den Zink-Augerparameter ZnSe (Schritt 2) bzw. ZnO (Schritt 4) zuordnen.

Ein Nachweis, dass es sich bei der Bedeckung mit ZnO um ein Lagenwachstum nach Frank van der Merwe handelt, ist durch die graphische Darstellung der Dämpfung der XP-Linien der beteiligten Elemente bezüglich der einzelnen Präparationsschritte in Abbildung 5.13a gegeben. Zusätzlich ist in Abbildung 5.13b das Detailspektrum des O 1s nach dem letzten Präparationsschritt dargestellt. Die Messdaten wurden mit zwei Voigtprofilen gefittet, um den Hauptpeak bei 530.6 eV und die Schulter bei 532.1 eV Bindungsenergie zu separieren. Laut der NIST Datenbank lassen sich diese Werte ZnO bzw. einer Hydroxidverbindung zuordnen.

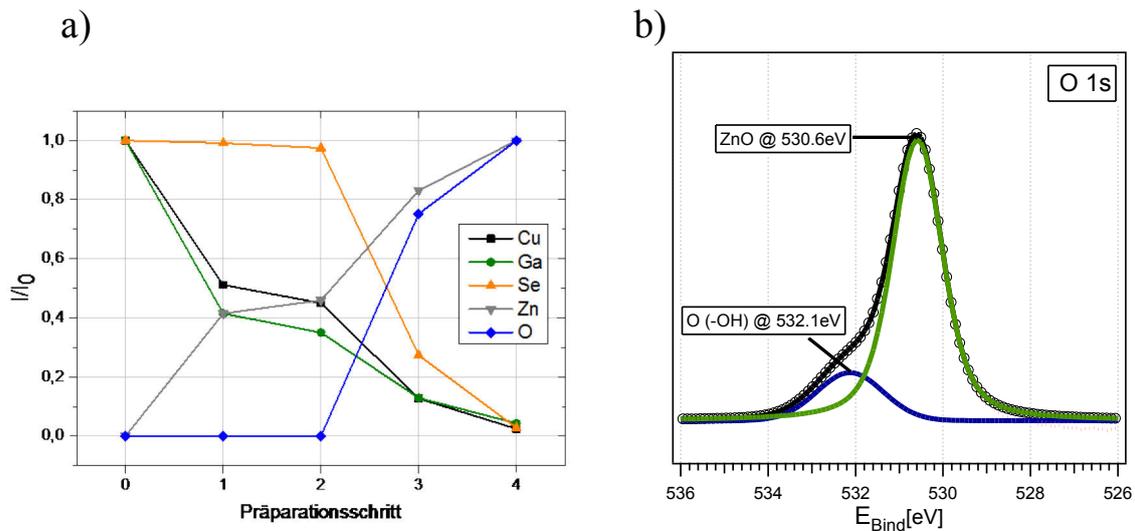


Abbildung 5.13: a) Verhältnis der Photoemissionsintensitäten bezüglich der Ausgangsintensitäten (Cu 2p_{3/2}, Ga 2p_{3/2}, Se 3d) bzw. Endintensitäten (Zn 2p_{3/2}, O 1s). b) O 1s XP-Linie nach dem letzten Präparationsschritt 4 mit gefittetem Hauptpeak und Schulter.

5.3.2 Valenzbandstruktur

Es sollen nun die Valenzbandmaxima, welche für die Berechnung der Bandanpassung nötig sind, bestimmt werden. Wie bei den beiden Experimenten zuvor überlagert die Valenzbandkante des CuGaSe₂-Substrats die Valenzbandkante der ZnSe-Zwischenschicht. Somit kann auch in diesem Fall nicht auf die ZnSe-Referenzschicht verzichtet werden. Die Vorgehensweise ist aus Kapitel 5.1 bereits bekannt, womit sich das VBM der ZnSe-Zwischenschicht nach Präparationsschritt 2 berechnet zu:

$$E_{VBM}^{ZnSe(ZS)} = E_{Zn3d}^{ZnSe(ZS)} - 9.00eV = 10.90 - 9.30 = 1.60eV$$

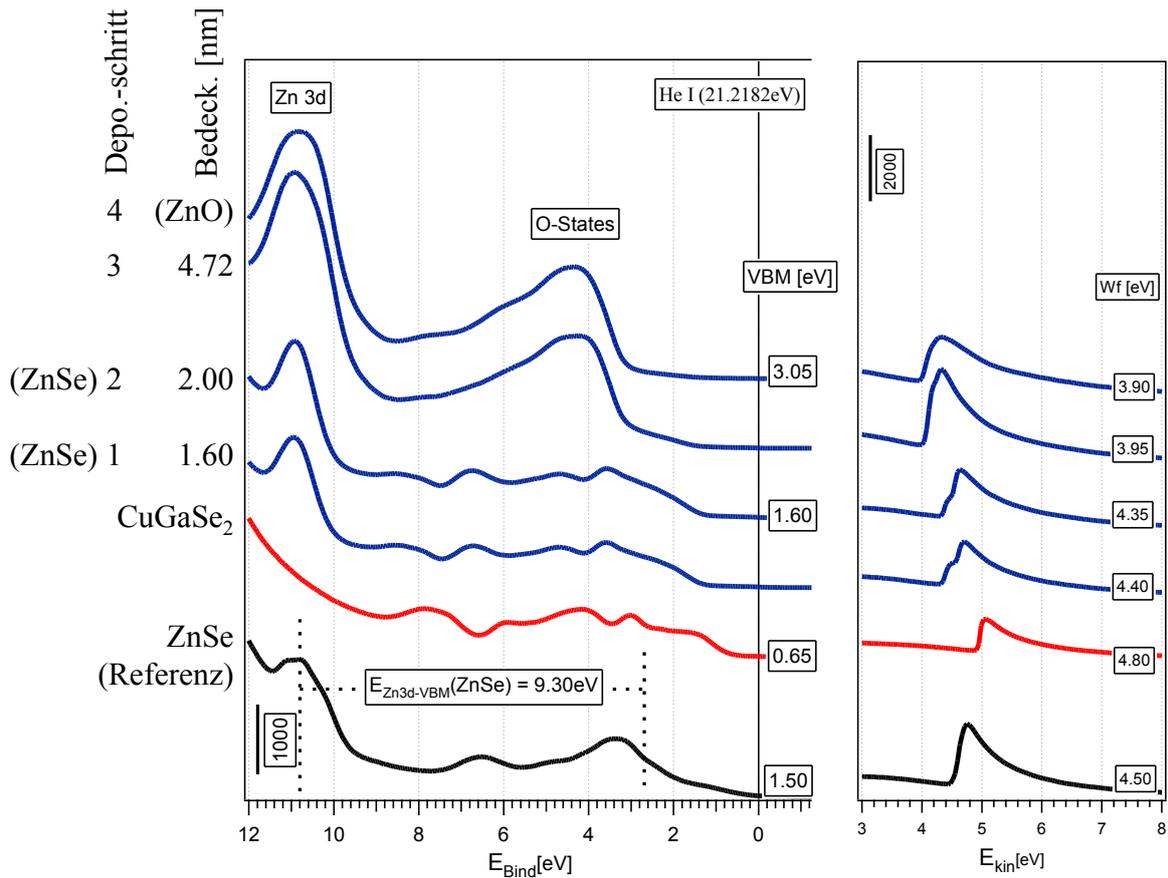


Abbildung 5.14: UP-He I-Spektrum der einzelnen Präparationsschritte für die Bandanpassung von ein-domänigem CuGaSe₂ (112) zu ZnO sowie die dazugehörigen Sekundärelektronenkanten mit berechneten Austrittsarbeiten. He I Daten einer ZnSe-Referenzprobe (schwarz) sind ebenfalls abgebildet.

In Übereinstimmung mit den XP-Spektren sind auch in den He I-Spektren (Abbildung 5.14) die Sauerstoffzustände erst ab dem dritten Präparationsschritt vorhanden. Das VBM lässt sich für das ZnO bei 3.05 eV lokalisieren. Die Oberfläche ist gegenüber dem CuGaSe₂-Substrat mit einem VBM von 0.65 eV n-dotiert. Auch bei den Werten für die Austrittsarbeiten ist eine Änderung erkennbar. Während des Bandanpassungsexperiments vermindert sich die Austrittsarbeit der Probenoberfläche von 4.80 eV (CuGaSe₂) um 0.9 eV auf 3.90 eV für das ZnO. Das deutet auf einen Dipol an der Grenzfläche hin.

5.3.3 Berechnung der Bandanpassung von CuGaSe₂ (112)(5°) zu ZnO

Die Berechnung der Bandanpassung erfolgt in zwei Stufen, um den Übergang CuGaSe₂ zu ZnSe und ZnSe zu ZnO jeweils separat betrachten zu können. Dabei soll wie bei den vorangegangenen Experimenten die Bandverbiegung in der ZnSe-Zwischenschicht vernachlässigt werden.

Abbildung 5.15a stellt die Verschiebungen der Hauptemissionslinien der beteiligten Elemente während des Experiments graphisch dar. Unter Zuhilfenahme von Abbildung 5.15b, welche die Änderung der Augerparameter der beteiligten Metalle veranschaulicht, erkennt man, dass die Verschiebung des Kupfer- und Gallium-Peaks nicht chemischer Art ist, sondern durch die Bandverbiegung hervorgerufen wird. Der Cu 2p_{3/2} Peak verschiebt von 932.1 eV um 0.5 eV nach 932.6 eV nach Schritt 2. Die Ga 2p_{3/2} Emissionslinie verschiebt sich ebenfalls um 0.5 eV von ursprünglich 1117.5 eV nach 1118.0 eV. Die Bandverbiegung $eV_b^{CuGaSe_2}$ ist damit gegeben durch $eV_b^{CuGaSe_2} = 0.50eV$.

Anders verhält es sich für das Zink. Hier verschieben sich Peak und Augerparameter, wofür die Änderung der chemischen Umgebung des Zinks während des Experiments verantwortlich ist.

Mit Hilfe von Gleichung 5.3 sowie den berechneten Valenzbandmaxima lässt sich die Valenzbanddiskontinuität ΔE_1 für den Übergang CuGaSe₂ (112) nach ZnSe berechnen

$$\Delta E_{V1} = E_{VBM}^{ZnSe(dünn)} - E_{VBM}^{CuGaSe_2} - eV_b^{CuGaSe_2} = 1.60eV - 0.65eV - 0.50eV = 0.45eV \pm 0.10eV$$

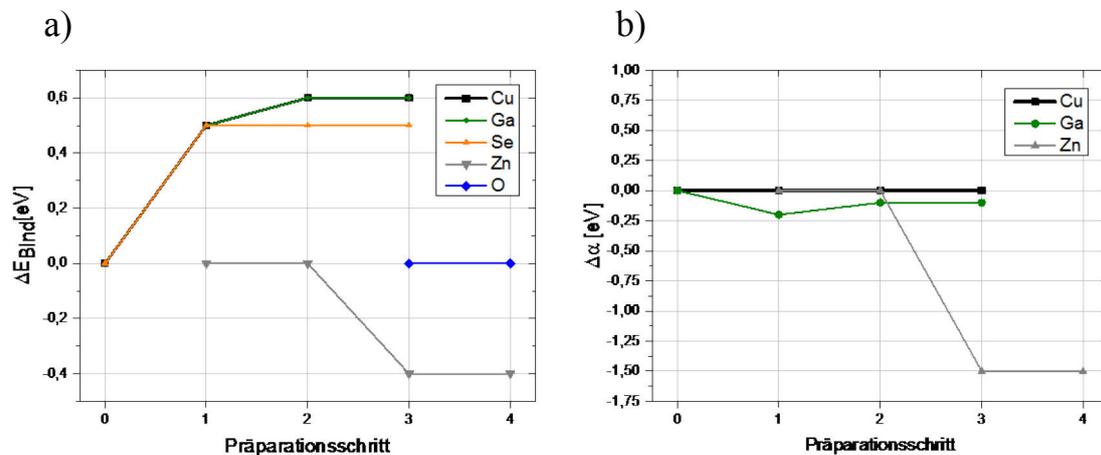


Abbildung 5.15: a) Änderung der Bindungsenergien der XP-Linien der beteiligten Elemente bezüglich der einzelnen Präparationsschritte. b) Änderung der Augerparameter von Kupfer, Gallium und Zink während des Bandanpassungsexperiments.

Weiterhin können aus den ermittelten Werten für die Austrittsarbeiten die Ionisierungsenergien von Substrat und Zwischenschicht berechnet werden, welche mit Gleichung 5.4 sowie ΔE_1 die Berechnung des Dipols D_1 und somit die Bestimmung des Vakuumniveaus ermöglichen.

$$E_{Ion}^{CuGaSe_2} = \varphi_{CuGaSe_2} + E_{VBM}^{CuGaSe_2} = 4.80eV + 0.65eV = 5.45eV$$

$$E_{Ion}^{ZnSe(dünn)} = \varphi_{ZnSe(dünn)} + E_{VBM}^{ZnSe(dünn)} = 4.35eV + 1.60eV = 5.95eV$$

$$\rightarrow D_1 = E_{Ion}^{CuGaSe_2} - E_{Ion}^{ZnSe(dünn)} + \Delta E_{V1} = 5.45eV - 5.95eV + 0.45eV = -0.05eV$$

Beim Übergang von Substrat zur Zwischenschicht bildet sich demnach annähernd kein Dipol.

Es folgt die Betrachtung des Übergangs von der ZnSe-Zwischenschicht zum ZnO. Unter Verwendung von Gleichung 5.5 sowie der Vernachlässigung einer Bandverbiegung im ZnSe lässt sich die Valenzbanddiskontinuität ΔE_2 wie folgt berechnen:

$$\Delta E_{V2} = E_{VBM}^{ZnO} - eV_b^{CuGaSe_2} - eV_b^{ZnO} - \Delta E_{V1} = 3.05eV - 0.50eV - 0eV - 0.45eV = 2.10eV \pm 0.10eV$$

Die gemessenen Austrittsarbeiten der Zwischenschicht und der ZnO-Schicht unterschieden sich deutlich, was eine Verschiebung des Vakuumniveaus zur Folge hat. Mit Hilfe der Ionisierungsenergie des ZnO $E_{Ion}^{ZnO} = \varphi_{ZnO} + E_{VBM}^{ZnO} = 3.90eV + 3.05eV = 6.95eV$ lässt sich der Dipol D_2 berechnen.

$$D_2 = E_{Ion}^{ZnSe(dünn)} - E_{Ion}^{ZnO} + \Delta E_{V2} = 5.95eV - 6.95eV + 2.10eV = 1.10eV$$

Mit den ermittelten Valenzbanddiskontinuitäten lässt sich die gesamte Diskontinuität des Systems mit Gleichung 5.6 bestimmen.

$$\Delta E_V = \Delta E_{V1} + \Delta E_{V2} = 0.45eV + 2.10eV = 2.55eV$$

Damit wird die Berechnung der Leitungsbanddiskontinuität möglich (vgl. Gleichung 5.7).

$$\Delta E_C = E_{Gap}^{CuGaSe_2} - E_{Gap}^{ZnO} + \Delta E_V = 1.68eV - 3.44eV + 2.55eV = 0.79eV$$

Somit liegt auch in diesem Banddiagramm, welches in Abbildung 5.16 dargestellt ist, ein für Solarzellen energetisch ungünstiges Cliff in der Anpassung vor. Dieses fällt nur geringfügig kleiner aus als auf dem (112) Substrat ohne Fehlorientierung. Auch in diesem Fall liegt die Herausforderung bei der Reduzierung des Dipols D_2 , um die Leitungsbandanpassung in eine ailgned- oder besser eine Spike-Situation umzuwandeln.

Die Analyse der Kristallstruktur für die einzelnen Präparationsschritte sowie die Untersuchung der Morphologie der ZnO-Oberfläche wird im folgenden Kapitel behandelt.

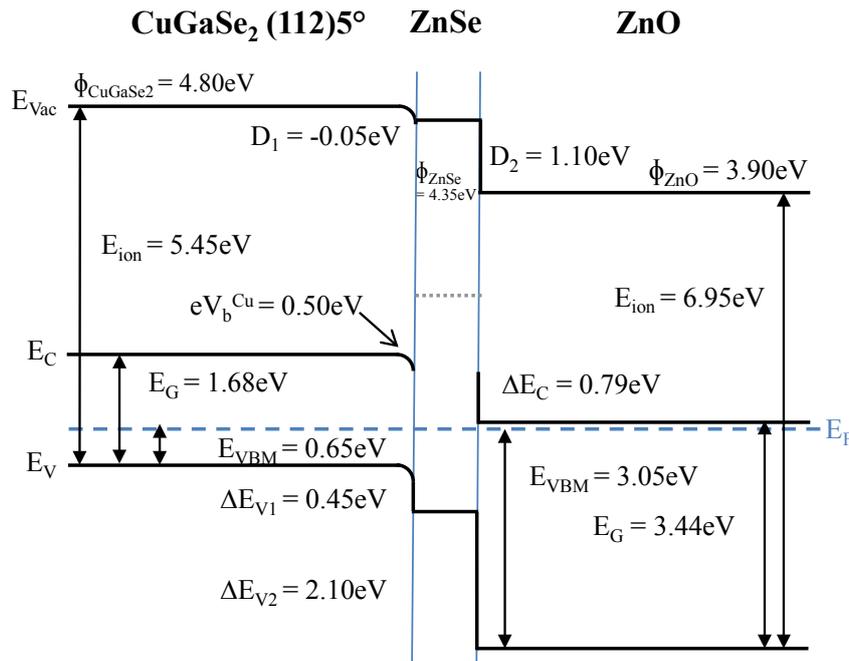


Abbildung 5.16: Banddiagramm für die Bandanpassung von CuGaSe₂ (112) (mit 5° Fehlorientierung) zu ZnO.

5.4 Abhängigkeit der Bandanpassung von der Orientierung

Im Folgenden soll geprüft werden, ob eine Orientierungsabhängigkeit der Bandanpassung existiert. Dazu werden die erstellten Banddiagramme sowie die ermittelten LEED- und SEM-Daten miteinander verglichen (Abbildung 5.17).

Für die (001) Orientierung fällt die Leitungsbanddiskontinuität ΔE_C am geringsten aus, womit auch das Cliff ($\Delta E_C = 0.34\text{eV}$) am kleinsten ist. Auch die gesamte Valenzbanddiskontinuität für die (001) Orientierung fällt mit 2.10 eV im Vergleich zur (112) Orientierung am geringsten aus. Der Grenzflächendipol D_1 hingegen ist bei allen drei Bandanpassungen sehr gering. Das verwundert nicht, da beim Übergang von CuGaSe₂ zu ZnSe jeweils ein Selenid beteiligt ist, womit sich die Elektronegativitäten kaum unterscheiden. Eine Abhängigkeit der Leitungsbanddiskontinuität von der Domänenanzahl des CuGaSe₂ (112) Substrats konnte nicht gefunden werden. Der Dipol D_2 fällt bei allen drei Orientierungen signifikant größer aus als D_1 . In diesem Fall erfolgt ein Übergang von ZnSe zu ZnO, also von einem Selenid-System zu einem Oxid-System. Die deutlich erhöhte Elektronegativität des Oxids gegenüber dem Selenid erzeugt den Dipol.

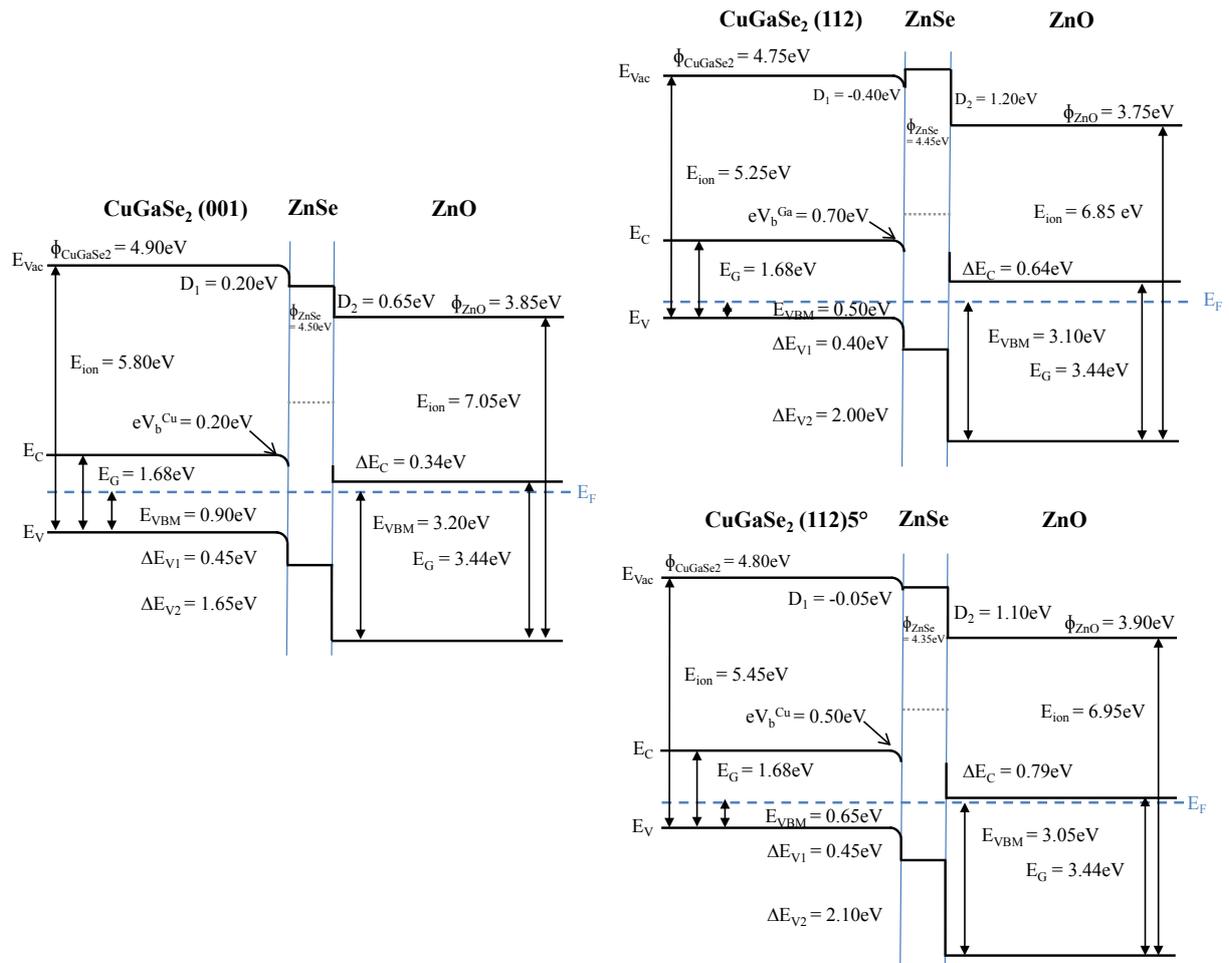


Abbildung 5.17: Vergleich der Banddiagramme unterschiedlicher Orientierung.

Bei vorrangegangenen Bandanpassungsexperimenten unserer Arbeitsgruppe wurde für das System CuInSe₂/ZnO orientierungsunabhängig ein geringer Spike im Banddiagramm gefunden. [127]. Der Unterschied zwischen CuGaSe₂ und CuInSe₂ liegt vor allem in der größeren Bandlücke des CGS. Durch die erhöhte Bandlücke ist der Abstand des Leitungsbandes zum Vakuumniveau kleiner, wodurch sich auch der Spike verringert. Experimente mit Cu(In,Ga)Se₂ haben gezeigt, dass sich durch die Erhöhung des Gallium-Anteils der Spike in ein Cliff umwandelt (CdS als Pufferschicht) [10]. Durch Verwendung eines weniger elektronegativen Deposits könnte der Dipol D_2 verringert werden, wodurch sich das Leitungsband auf der Deposit-Seite in Richtung Vakuumniveau verschieben und somit das Cliff verkleinern bzw. je nach Größe der Elektronegativität sogar in einen Spike umwandeln würde. Für die beiden (112) Orientierungen ist annähernd kein Unterschied in den Banddiagrammen zu erkennen. Das bedeutet, dass Defekte welche durch die Korngrenzen der verdrehten CuGaSe₂ Kristallite hervorgerufen werden, keine wesentliche Rolle spielen.

LEED

Im Folgenden sollen die Orientierungsunterschiede des Wachstumsverhaltens in Hinblick auf die Kristallstruktur untersucht werden. Dazu erfolgt ein Vergleich der LEED-Bilder der Proben mit unterschiedlicher Orientierung für ausgewählte Präparationsschritte.

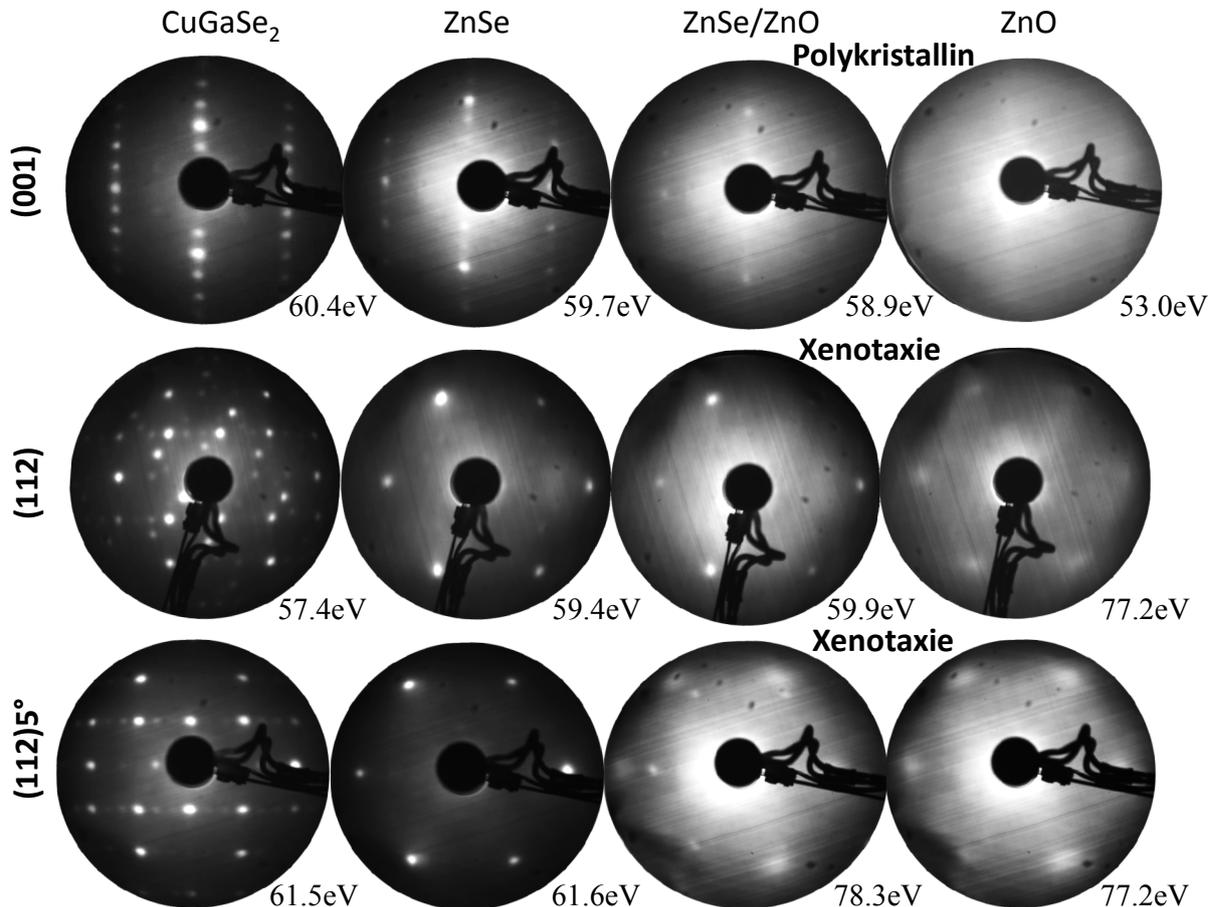


Abbildung 5.18: Evolution der LEED-Bilder unterschiedlicher Orientierung während des Bandanpassungsexperiments.

Abbildung 5.18 zeigt LEED-Bilder der Proben für vier unterschiedliche Stufen des Experiments, angefangen beim CuGaSe_2 -Substrat vor dem ZnO Abscheidungsprozess. Die zweite Spalte zeigt LEED-Bilder der Proben nach der Bildung der ZnSe -Zwischenschicht. Im Anschluss sind die LEED-Ergebnisse für die Proben mit unvollständig bedeckter ZnSe/ZnO -Schicht abgebildet. Die letzte Spalte zeigt die LEED-Bilder der Proben mit geschlossener, dicker ZnO -Schicht.

Beim Wachstum auf der (001) Orientierung wird die (4x1) Rekonstruktion (mit leichter 4x2 Überstruktur) der leicht kupferarmen CuGaSe_2 -Schicht zunächst in eine (2x1) Rekonstruktion

für das ZnSe überführt. Die Zinkblendestruktur erfährt eine Vergrößerung der Einheitszelle. Sobald jedoch der Sauerstoff hinzukommt, nimmt die Intensität der Spots deutlich ab und sie verschwinden ganz für die geschlossene ZnO-Schicht. Somit liegt hier, wie vorhergesagt, ein polykristallines Wachstum des ZnO vor.

Anders verhält es sich für die (112) Orientierung mit zwei Domänen. Hier wird die anfängliche (3x1) Rekonstruktion der Chalkopyrit-Ordnung durch das Bilden der ZnSe-Zwischenschicht in eine (1x1) Struktur überführt. Diese bleibt auch nach dem Beginn des ZnO Wachstums bestehen. Selbst für die geschlossene, dicke ZnO-Schicht ist noch eine leicht diffuse (1x1) Struktur mit breiten Spots erkennbar. Für die ZnSe (111) Struktur sind Rotationsdomänen um 120° verdreht möglich. Bei der (001) Orientierung muss sich die ZnO-Struktur an das Substrat anpassen. Dabei wird aus einer zwei-zähligen eine vier-zählige Struktur.

Beim Wachstum auf ein-domänigem CuGaSe₂ (112) wird zunächst durch das ZnSe die (3x1) Rekonstruktion der Chalkopyrit-Ordnung in eine (1x1) Rekonstruktion überführt. Jedoch war es hier möglich, nach Beginn des ZnO Wachstums im LEED-Bild den Übergang vom ZnSe zum ZnO zu beobachten. Denn hier liegen sowohl die scharfen Spots für das ZnSe (innere Spots) als auch die verbreiterten des ZnO (äußere Spots) vor. Ein Vergleich der Spotpositionen von ZnSe und ZnO ergibt eine Vergrößerung der Struktur von ca. $22\% \pm 2\%$ für das ZnO. Dies steht in Übereinstimmung zur Gitterfehlانpassung von hexagonaler Einheitszelle des ZnO mit einem Gitterparameter von 3.25Å und ZnSe (112) mit 4.01Å [22]. Daraus ergibt sich eine Gitterfehlانpassung von rund 23%. Somit kann man nicht mehr von epitaktischen Wachstum des ZnO reden. Dennoch wächst das Deposit, wie auf dem CuGaSe₂ (112) Substrat mit Rotationsdomänen, geordnet auf. Dieses Verhalten wird Xenotaxie genannt [133]. Der Übergang von ZnSe zu ZnO konnte bereits in einer vorangegangenen Arbeit unserer Arbeitsgruppe beim Wachstum von ZnO auf CuInSe₂ (112) mit LEED beobachtet werden [121].

Oberflächenmorphologie der ZnO-Schichten

Es sollen nun noch die Ergebnisse der ex-situ durchgeführten Oberflächenanalyse mit SEM diskutiert werden. Unabhängig von der Orientierung ist eine geschlossene ZnO-Schicht zu sehen (Abbildung 5.19). Für das auf CuGaSe₂ (112) abgeschiedene ZnO erscheint die Schicht rauer als bei der (001) Orientierung. Die Schichtdicken der ZnO-Schichten unterschieden sich ebenfalls. Das ist jedoch einzig der unterschiedlichen Gesamtwachstumsdauer der einzelnen

Experimente geschuldet. Dauerte es für die (001) und normale (112) Orientierung über drei Stunden bis eine geschlossene ZnO-Schicht vorlag, konnte dieses Ergebnis auf dem ein-domänigen CuGaSe₂ (112) Substrat bereits nach zwei Stunden erreicht werden. Eine Angabe der Wachstumsgeschwindigkeit ist jedoch nicht möglich, da das ZnO sehr schnell aufwächst, wenn es einmal begonnen hat zu nukleieren. Dieser Punkt kann aber scheinbar durch die ZnSe-Zwischenschicht für eine gewisse Zeit verzögert werden.

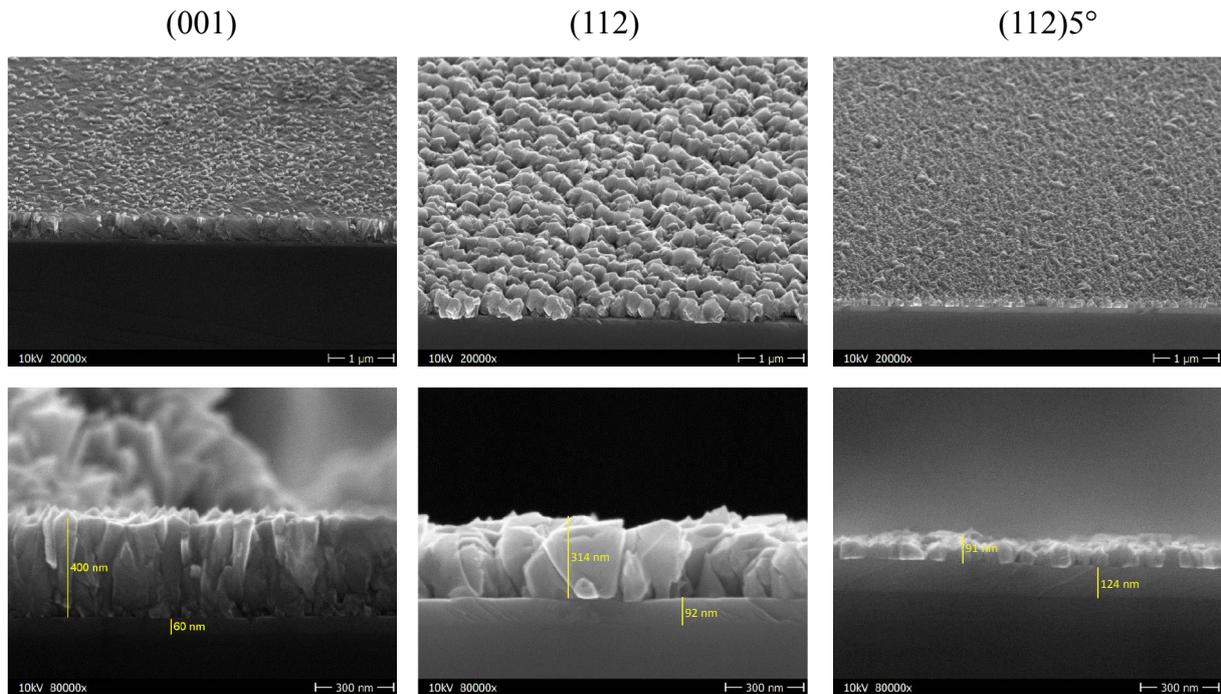


Abbildung 5.19: SEM-Daten der Proben für das ZnO Wachstum auf verschiedenen Orientierungen.

6 Zusammenfassung

Bislang gibt es noch relativ wenige Untersuchungen, die sich mit der Präparation von sauberen und geordneten Kupferchalkopyrit-Schichten beschäftigen. Dies gilt insbesondere für CuGaSe_2 . Für die Effizienzoptimierung von Dünnschichtsolarzellen auf Basis von CIGS Absorbern ist ein grundlegendes Verständnis der Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften von entscheidender Bedeutung.

Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit epitaktische CuGaSe_2 -Schichten mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie auf gitterangepassten Substraten hergestellt. Dabei kamen im Vorfeld nasschemisch präparierte, Galliumarsenid Wafer der Orientierungen (100) und (111)A (A = galliumterminiert) als Substrate zum Einsatz. Darüber hinaus wurde die Verwendung von GaAs (111)A mit 5° Fehlorientierung erprobt, um ein gerichtetes Stufenwachstum zur Unterdrückung von Rotationsdomänen zu begünstigen.

Die Präparationen und Oberflächenanalysen der Kupfer-Chalkopyrit-Schichten fanden unter UHV-Bedingungen statt. Einzig die Untersuchungen der Morphologie mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) erfolgten ex-situ.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es, epitaktische CuGaSe_2 (001) Schichten hoher Qualität mit unterschiedlicher Stöchiometrie von kupferarm bis kupferreich herzustellen. Die Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung erfolgte dabei mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie unter Verwendung einer monochromatisierten Al K_α Röntgenquelle (MXPS). Dabei wurde für kupferreiche Präparationsbedingungen die Bildung einer Sekundärphase beobachtet. Durch Analyse mit Hilfe des Kupfer-Augerparameters konnte diese Sekundärphase als Cu_{2-x}Se identifiziert werden. Unter Verwendung von UPS erfolgte die Untersuchung der Valenzbandspektren der CGS-Schichten. Dabei wurde bei steigendem Kupfergehalt eine zunehmende tendenzielle p-Dotierung der Oberfläche festgestellt. Diese scheint jedoch nicht so stark kupfer-abhängig wie bei CuInSe_2 zu sein. Mit Hilfe von niederenergetischer Elektronenstreuung, konnte eine (4x2) Rekonstruktion der Zinkblendestruktur entsprechend einer rekonstruierten Chalkopyritstruktur auch für das CuGaSe_2 gefunden werden. Dies konnte vor allem für kupferreiche Stöchiometrien gezeigt werden. Für nah-stöchiometrische sowie kupferarme Bedingungen wurde in

Übereinstimmung mit der Literatur eine (4x1) Rekonstruktion beobachtet, die sich aus der (4x2) Struktur durch eine statistische Verteilung der Kationen ergibt.

Weiterhin wurde eine alternative Präparationsmethode für das Wachstum von CuGaSe_2 auf GaAs (100) erprobt. Unter Verwendung des GaAs-Substrats als Galliumquelle konnten mit Hilfe der MBE ebenfalls epitaktische CGS-Schichten unterschiedlicher Stöchiometrie präpariert werden. Dabei kamen nur die Kupfer- und Selenquelle zum Einsatz. Durch thermische Diffusionsprozesse wurde das Gallium aus dem Substrat in die Chalkopyrit-Schicht eingebaut. Die Ergebnisse der Oberflächenanalysen dieser Schichten stimmen mit den zuvor mit konventioneller MBE hergestellten Proben überein. Außerdem ist mit Hilfe der aus der Gallium-Diffusions-Methode gewonnenen Erfahrungen eine Erklärung für das gute Wachstum von CuInSe_2 auf GaAs möglich. Man kann davon ausgehen, dass der Gallium-Diffusionsprozess auch dort stattfindet, wodurch zu Beginn des Wachstums eine dünne CuGaSe_2 -Schicht gebildet wird, welche im Anschluss während des weiteren Wachstumsprozesses legiert und einen graduellen Übergang zum CuInSe_2 bildet.

Zusätzlich wurde der Einfluss eines nachträglichen Heizschrittes auf kupferreich gewachsene CuGaSe_2 -Proben untersucht. Dabei ist eine Verbesserung der Oberflächenzusammensetzung von kupferreichen Proben hin zum stöchiometrischen Punkt erzielt worden. Außerdem konnte durch Analyse der MXPS-Detailspektren sowie der Valenzbandstruktur vor und nach dem Heizschritt eine deutliche Verminderung der Cu_{2-x}Se Sekundärphase durch das nachträgliche Heizen beobachtet werden. Diese Oberflächenreformation führte zudem zu einer deutlicheren Herausbildung der zuvor streifigen (4x2) Rekonstruktion der Zinkblende-Ordnung und somit zu einer Zunahme der Periodizität.

Durch ein Bandanpassungsexperiment von GaAs (100) zu CuGaSe_2 (001) konnte der Übergang von Substrat zum Chalkopyrit gezeigt und damit die Ober- und Grenzflächeneigenschaften beim Wachstum von CGS auf GaAs näher untersucht werden. Dabei wurden ein Cliff in der Leitungsbandanpassung sowie ein Dipol aufgrund der Änderung der vorherrschenden Kationen und Anionen an der Grenzschicht gefunden. Dieser Dipol fällt jedoch relativ gering aus, da sich die Elektronegativitäten des Arsenid- und des Selenid-Systems nicht stark unterscheiden.

Auch auf GaAs der Orientierung (111)A konnten epitaktische CuGaSe_2 -Schichten, unterschiedlicher Stöchiometrie erhalten werden. Dabei wurde ebenfalls für kupferreiche Präparationsbedingungen das Ausbilden einer Cu_{2-x}Se Sekundärphase beobachtet. Die

Valenzbandspektroskopie zeigte auch für diese Orientierung eine leichte tendenzielle p-Dotierung bei steigendem Kupfergehalt, jedoch mit geringerer Kupfer-Abhängigkeit als bei CuInSe₂-Schichten. Das CGS wächst auf dem GaAs (111) in der [112]-Richtung auf und zeigte für kupferarme Stöchiometrien eine bislang noch nicht nachgewiesene (3x1) Rekonstruktion der Chalkopyritstruktur mit zwei um 120° zueinander verdrehte Rotationsdomänen. Für nah-stöchiometrische bzw. kupferreiche Proben konnte eine zwei-domänige (1x1) Rekonstruktion erhalten werden. Dies steht im Kontrast zu den Ergebnissen des Wachstums von CuInSe₂ (112). Dort tritt für kupferreiche sowie nah-stöchiometrische Präparationsbedingungen eine (4x2) Rekonstruktion der Zinkblendestruktur mit drei um 120° gegeneinander verdrehte Rotationsdomänen auf. Lediglich für kupferarme Stöchiometrien wird dort eine (1x1) Struktur erhalten.

Durch die Verwendung eines GaAs (111)A Substrats mit einer Fehlorientierung von 5° in [100]-Richtung konnte eine bestimmte Orientierung des CuGaSe₂-Schichtwachstums begünstigt werden. Dadurch war es möglich die Entstehung einer der zwei zuvor gefundenen Rotationsdomänen zu unterdrücken. Weitere Unterschiede der so gewachsenen CuGaSe₂-Schichten zu Schichten ohne Vorzugsrichtung wurden nicht beobachtet.

Auch für die CGS-Schichten der Orientierung (112) erfolgte eine Untersuchung des Einflusses eines nachträglichen Heizschrittes auf kupferreiche Proben. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur (001) Orientierung konnte ebenfalls eine Verbesserung der Oberflächenzusammensetzung in Richtung des Stöchiometrischen Punktes aufgrund des Heizschrittes nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde mit Hilfe der Analyse von MXPS Detailspektren sowie der Valenzbandspektren eine leichte tendenzielle n-Dotierung der Oberfläche nach dem Heizschritt sowie eine Reduzierung bzw. Entfernung der zuvor vorhandenen Cu_{2-x}Se Sekundärphase beobachtet. Die Kristallstruktur wird durch den nachträglichen Heizschritt ebenfalls beeinflusst. Sowohl für kupferreiche Proben der (112) Orientierung mit Rotationsdomänen als auch für die CGS-Schichten auf gestuftem Substrat konnte die (1x1) Struktur in eine (3x1) Rekonstruktion nach dem Heizen überführt werden.

Eine optimale Bandanpassung von Chalkopyritabsorber zur Puffer- und Fensterschicht ist für die Effizienz der CIGS Dünnschichtsolarzelle essentiell. ZnO wird in CIGS Solarzellen als Fenstermaterial eingesetzt. Daher sollte in der vorliegenden Arbeit der Heterokontakt CuGaSe₂/ZnO untersucht werden.

Dazu wurden auf zuvor mit Hilfe von konventioneller MBE hergestellten epitaktischen CuGaSe_2 -Proben der Orientierungen (001) und (112) unter Verwendung der MOMBE ZnO-Schichten abgeschieden. Diese Abscheidung erfolgte schrittweise, um eine Berechnung der Bandanpassung aus den Daten zu ermöglichen.

Dabei konnte die Bildung einer dünnen ZnSe-Zwischenschicht beim Wachstum von ZnO auf CGS für beide oben genannten Orientierungen nachgewiesen werden. ZnSe als Zwischenschicht gilt als Kandidat für den Ersatz einer CdS Pufferschicht, zudem erfordert deren Präparation nicht wie für CdS eine Unterbrechung des Vakuumprozesses. Für die Leitungsbandanpassung von $\text{CuGaSe}_2/\text{ZnO}$ wurde jedoch, anders als für CuInSe_2 , ein für die Solarzelleneffizienz ungünstiges Cliff gefunden, welches für die (001) Orientierung geringer ausfällt im Vergleich zur (112) Orientierung. Auch der vorhandene Grenzflächendipol ist für diese Orientierung geringer als bei der (112) Orientierung. Mit Hilfe des LEED-Experiments konnte für die (112) Orientierung selbst nach Abschluss des Bandanpassungsexperiments noch eine hexagonale (1x1) Struktur für ZnO erhalten werden. Das ZnO wächst demnach trotz der großen Gitterfehlانpassung zum CGS geordnet auf. Man spricht in diesem Fall von Xenotaxie. Für das Wachstum auf rotationsdomänenfreiem CuGaSe_2 gelang es zudem, den Übergang von der ZnSe-Zwischenschicht zum ZnO auch in der Kristallstruktur nachzuweisen. Dabei fanden sich gleichzeitig die Beugungsreflexe vom ZnSe als auch vom ZnO im LEED-Bild. Für ZnO auf CGS (001) hingegen konnte polykristallines Wachstum nachgewiesen werden.

ZnO zusammen mit ZnSe als Pufferschicht scheint jedoch aufgrund der nicht optimalen Bandanpassung zu CuGaSe_2 kein geeignetes Fenstermaterial für dieses Kupfer-Chalkopyrit zu sein. Hier sind weiterführende Arbeiten zur Bestimmung eines besser angepassten Materials nötig, mit einem geringeren Elektronegativitätsunterschied als für das untersuchte Selenid-Oxid-System. Dies könnte eine mögliche Erklärung für den, im Vergleich zu CuInSe_2 basierten Zellen, geringen Wirkungsgrad von Solarzellen auf CGS-Basis sein. Damit stellt die vorliegende Arbeit einen wichtigen Erkenntnisgewinn bezüglich des Materialsystems CuGaSe_2 dar und kann als Basis für effizienzsteigernde Optimierungsmaßnahmen für CGS-basierte Solarzellen dienen.

Literaturverzeichnis

- [1] K. L. Schröcke, H; Weiner, “Mineralogie: Ein Lehrbuch auf systematischer Grundlage,” *Walter de Gryter*, p. 1981, 1981.
- [2] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama, and S. Okamoto, “Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, no. 6, pp. 1433–1435, 2014.
- [3] Zentrum Für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, “ZSW Sets New World Record for Thin-Film Solar Cells,” 2016.
- [4] H. Sugimoto, “High efficiency and large volume production of CIS-based modules,” *2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2014*, pp. 2767–2770, 2014.
- [5] H. Sai, T. Matsui, T. Koida, K. Matsubara, M. Kondo, S. Sugiyama, H. Katayama, Y. Takeuchi, and I. Yoshida, “Triple-junction thin-film silicon solar cell fabricated on periodically textured substrate with a stabilized efficiency of 13.6%,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, pp. 213902–213504, 2015.
- [6] S. Thiru, M. Asakawa, K. Honda, A. Kawaharazuka, A. Tackeuchi, T. Makimoto, and Y. Horikoshi, “Investigation of CuGaSe₂/CuInSe₂ double heterojunction interfaces grown by molecular beam epitaxy,” *AIP Adv.*, vol. 5, no. 2, 2015.
- [7] P. Singh, R. Gautam, S. Sharma, S. Kumari, and A. S. Verma, “Simulated solar cell device of CuGaSe₂ by using CdS, ZnS and ZnSe buffer layers,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 42, no. November, pp. 288–302, 2016.
- [8] A. Hofmann, E. Janocha, F. Kelleter, and C. Pettenkofer, “Composition at the CuInSe₂/ZnO interface: Copper depletion induced by diethyl-zinc,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 211, no. 9, pp. 1966–1971, 2014.
- [9] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome , Moleküle und Festkörper*, 3. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2005.

- [10] M. Gloeckler and J. R. Sites, "Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 241–245, 2005.
- [11] T. Schulmeyer, R. Kniese, R. Hunger, W. Jaegermann, M. Powalla, and A. Klein, "Influence of Cu(In,Ga)Se₂ band gap on the valence band offset with CdS," *Thin Solid Films*, vol. 451–452, pp. 420–423, 2004.
- [12] N. Romeo, G. Sberveglieri, L. Tarricone, and C. Paorici, "Preparation and characteristics of CuGaSe₂/CdS solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 30, no. 2, pp. 108–110, 1977.
- [13] A. Ennaoui, S. Siebentritt, M. C. Lux-Steiner, W. Riedl, and F. Karg, "High-efficiency Cd-free CIGSS thin-film solar cells with solution grown zinc compound buffer layers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, no. 1–4, pp. 31–40, 2001.
- [14] A. Ennaoui, W. Eisele, M. Lux-Steiner, T. P. Niesen, and F. Karg, "Highly efficient Cu(Ga,In)(S,Se)₂ thin film solar cells with zinc-compound buffer layers," *Thin Solid Films*, vol. 431–432, no. 3, pp. 335–339, 2003.
- [15] M. C. Lux-steiner, A. Rumberg, C. Sommerhalter, M. Toplak, and A. Ja, "ZnSe thin films grown by chemical vapour deposition for application as buffer layer in CIGSS solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 362, pp. 172–176, 2000.
- [16] S. Siebentritt, T. Kampschulte, A. Bauknecht, U. Blieske, W. Harneit, U. Fiedeler, and M. Lux-Steiner, "Cd-free buffer layers for CIGS solar cells prepared by a dry process," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 70, no. 4, pp. 447–457, 2002.
- [17] S. Andres, C. Lehmann, and C. Pettenkofer, "Epitaxial growth of ZnO on CuInS₂(112)," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 4, pp. 1032–1035, 2009.
- [18] T. Löher, W. Jaegermann, and C. Pettenkofer, "Formation and electronic properties of the CdS/CuInSe₂ (011) heterointerface studied by synchrotron-induced photoemission," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 2, pp. 731–738, 1995.
- [19] Z. A. Shukri and C. H. Champness, "Cleavage and Twinning in CuInSe₂ Crystals," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 620–630, 1997.
- [20] T. Löher, A. Klein, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, "Partial Density of States in the CuInSe₂ Valence Bands," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 12, pp. 7806–7809, 1997.

-
- [21] A. Klein, T. Löher, Y. Tomm, C. Pettenkofer, and W. Jaegermann, “Band lineup between CdS and ultra high vacuum-cleaved CuInS₂ single crystals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 10, p. 1299, 1997.
- [22] P. Villars and K. Cenzual, Eds., “ZnSe Crystal Structure: Datasheet from ‘LINUS PAULING FILE Multinaries Edition – 2012’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1012868).” Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [23] C. Lokhande, P. S. Patil, H. Tributsch, and A. Ennaoui, “ZnSe thin films by chemical bath deposition method,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 55, no. 4, pp. 379–393, 1998.
- [24] M. Tanaka, Y. Nebetani, T. Kato, and T. Matsumoto, “Epitaxial Growth of ZnSe Films on CuGaSe₂ Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 39–1, pp. 218–219, 2000.
- [25] J. L. Shay and J. H. Wernick, *Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties, and applications*. Pergamon Press, 1975.
- [26] M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhafis, and H. Aourag, “Structural, electronic and optical calculations of Cu(In,Ga)Se₂ ternary chalcopyrites,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 241, no. 11, pp. 2516–2528, 2004.
- [27] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, 1961.
- [28] S. H. Wei and A. Zunger, “Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 6, pp. 3846–3856, 1995.
- [29] M. Elbar, S. Tobbeche, and A. Merazga, “Effect of top-cell CGS thickness on the performance of CGS/CIGS tandem solar cell,” *Sol. Energy*, vol. 122, pp. 104–112, 2015.
- [30] M. Elbar and S. Tobbeche, “Numerical Simulation of CGS/CIGS Single and Tandem Thin-film Solar Cells using the Silvaco-Atlas Software,” *Energy Procedia*, vol. 74, pp. 1220–1227, 2015.
- [31] P. Villars and K. Cenzual, Eds., “CuGaSe₂ Crystal Structure: Datasheet from ‘LINUS

- PAULING FILE Multinaries Edition – 2012’ in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0555813)." Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [32] M. I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, and N. Yamamoto, "Optical functions and electronic structure of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂ and CuGaS₂," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 7, p. 75203, 2001.
- [33] A. Hofmann, "Elektronische Struktur epitaktischer Chalkopyrite und deren Heterokontakte für die Photovoltaik," Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus (BTU), 2012.
- [34] L. Plucinski, R. L. Johnson, A. Fleszar, W. Hanke, W. Weigand, C. Kumpf, C. Heske, E. Umbach, T. Schallenberg, and L. W. Molenkamp, "Valence-band electronic structure of ZnSe(001) thin films: Theory and experiment," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 12, pp. 1–10, 2004.
- [35] N. M. Shah, J. R. Ray, K. J. Patel, V. A. Kheraj, M. S. Desai, C. J. Panchal, and B. Rehani, "Structural, electrical, and optical properties of copper indium diselenide thin film prepared by thermal evaporation method," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 13, pp. 3639–3644, 2009.
- [36] P. Villars and H. Okamoto, Eds., "Cu-Ga-Se Vertical Section of Ternary Phase Diagram: Datasheet from 'LINUS PAULING FILE Multinaries Edition – 2012' in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0926514)." Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [37] A. Yamada, Y. Makita, S. Niki, A. Obara, and P. Fons, "Growth of CuGaSe₂ film by molecular beam epitaxy," *Microelectronics J.*, vol. 27, pp. 53–58, 1996.
- [38] A. Hofmann and C. Pettenkofer, "Stoichiometry and surface reconstruction of epitaxial CuInSe₂(112) films," *Surf. Sci.*, vol. 606, no. 15–16, pp. 1180–1186, 2012.
- [39] M. Fujita, T. Sato, T. Kitada, A. Kawaharazuka, and Y. Horikoshi, "Successful growth of Cu₂Se-free CuGaSe₂ by migration-enhanced epitaxy," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 30, no. 2, p. 02B126, 2012.

- [40] R. Scheer and H. J. Lewerenz, "Photoemission study of evaporated CuInS₂ thin films. II. Electronic surface structure," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 2, no. 1994, pp. 56–60, 1994.
- [41] P. Villars and K. Cenzual, Eds., "Cu₂Se Crystal Structure: Datasheet from 'LINUS PAULING FILE Multinaries Edition – 2012' in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0552511)." Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [42] K. D. Machado, J. C. De Lima, T. a Grandi, a a M. Gasperini, C. E. Maurmann, S. M. Souza, C. E. M. Campos, and a F. Pimenta, "Structural study of Cu_{2-x}Se alloys produced by mechanical alloying," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 60, no. February 2008, pp. 282–286, 2004.
- [43] P. Villars and K. Cenzual, Eds., "ZnO Crystal Structure: Datasheet from 'LINUS PAULING FILE Multinaries Edition – 2012' in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1217872)." Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [44] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, 2005.
- [45] X. Duan, J. Wang, and C. M. Lieber, "Synthesis and optical properties of gallium arsenide nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 9, p. 1116, 2000.
- [46] P. Villars and K. Cenzual, Eds., "GaAs Crystal Structure: Datasheet from 'LINUS PAULING FILE Multinaries Edition – 2012' in SpringerMaterials (http://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0311662)." Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [47] C. Pettenkofer, C. Lehmann, and W. Calvet, "Thin CuInS₂ Films Prepared by MOMBE: Interface and Surface Properties," *MRS Proc.*, vol. 865, 2005.
- [48] J. S. Blakemore, "Semiconducting and other major properties of gallium arsenide," *J.*

- Appl. Phys.*, vol. 53, no. 10, 1982.
- [49] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids*. Springer-Verlag, 1993.
- [50] M. A. Herman, W. Richter, and H. Sitter, *Epitaxy : Physical Principles and Technical Implementation*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [51] S. Kasap and P. Capper, *Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer, 2006.
- [52] S. Bose, “Pattern formation at semiconductor interfaces and surfaces,” Dissertation, Technische Universität Berlin, 2001.
- [53] U. W. Pohl, *Epitaxy of Semiconductors Introduction to Physical Principles*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [54] W. Calvet, “Präparation und in-situ Charakterisierung MBE- gewachsener Kupferindiumdisulfid-Schichten,” Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus (BTU), 2002.
- [55] *Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 6 Fes., vol. Band 6 Fes. Walter de Gruyter Berlin New York, 2005.
- [56] S. Andres, “Elektronische Eigenschaften und Morphologie MOMBE-gewachsener ZnO-Schichten,” Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 2008.
- [57] J. S. Foord, G. J. Davies, and W. T. Tsang, *Chemical Beam Epitaxy and Related Techniques*. John Wiley & Sons, 1997.
- [58] T. J. Mountziaris and K. F. Jensen, “Gas-Phase and Surface Reaction Mechanisms in MOCVD of GaAs with Trimethyl-Gallium and Arsine,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 8, pp. 2426–2439, 1991.
- [59] A. Einstein, “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt,” 1905.
- [60] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, 5. Auflage. Springer-Verlag, 1999.
- [61] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*, Third Edit. Springer-Verlag Berlin, 1995.

-
- [62] M. Katayama, A. V. Zotov, A. A. Saranin, K. Oura, and V. G. Lifshits, *Surface Science: An Introduction*. 2003.
- [63] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. Auflage. B. G. Teubner Stuttgart, 1994.
- [64] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, “Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, no. April, p. 473, 2003.
- [65] M. P. Seah and W. A. Dench, “Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces :,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 1, no. 1, pp. 2–11, 1979.
- [66] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, “Calculations of electron inelastic mean free paths. VIII. Data for 15 elemental solids over the 50-2000 eV range,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 37, no. 1, pp. 1–14, 2005.
- [67] E. O. Kane, “Theory of photoelectric emission from metals,” *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 1, pp. 131–141, 1962.
- [68] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.” p. 255, 1995.
- [69] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 23. Auflag. Springer-Verlag Berlin, 2006.
- [70] R. Weber, *Physik: Teil II: Atom-, Molekül- und Quantenphysik Experimentelle und theoretische Grundlagen*, 1. Auflage. B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, 2007.
- [71] W. Jaegermann, A. Klein, and C. Pettenkofer, *Electron spectroscopies applied to low-dimensional structures*. Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [72] T. Löher, “Halbleiter-Heteroübergänge: II-VI/Schichtgitterhalogenid- und CdS/CuInSe₂-Grenzflächen. Dissertation,” Freie Universität Berlin, 1995.
- [73] R. L. Anderson, “Experiments on Ge-GaAs heterojunctions,” *Solid. State. Electron.*, vol. 5, no. 5, pp. 341–351, 1962.
- [74] C. Lamberti and G. Agostini, “Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures Chapter 2: Ab ignition Studies of Structural and Electronic Properties,” *Elsevier*, 2008.

- [75] H. Hasegawa and M. Akazawa, "Interface models and processing technologies for surface passivation and interface control in III-V semiconductor nanoelectronics," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 24, pp. 8005–8015, 2008.
- [76] A. Franciosi and C. G. Van de Walle, "Heterojunction band offset engineering," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 25, no. 1–4, pp. 1–140, 1996.
- [77] H. J. Lewerenz and H. Jungblut, *Photovoltaik: Grundlagen und Anwendungen*. Springer Verlag, 1995.
- [78] W. Mönch, "Some comments on the determination and interpretation of barrier heights of metal-semiconductor contacts," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 87, no. 3, pp. 359–366, 2007.
- [79] D. Abou-Ras, U. Rau, and T. Kirchartz, *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, Second Ext., vol. 1. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2016.
- [80] A. Niemegeers, M. Burgelman, and A. De Vos, "On the CdS/CuInSe₂ conduction band discontinuity," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 1995, p. 843, 1995.
- [81] J. Lindahl, J. Keller, O. Donzel-Gargand, P. Szaniawski, M. Edoff, and T. Törndahl, "Deposition temperature induced conduction band changes in zinc tin oxide buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 144, pp. 684–690, 2016.
- [82] B. Kramm, "Modellierung der Band-Diskontinuitäten von Halbleiterheterostrukturen basierend auf Aluminium-Galliumnitrid und Kupferoxid Modelling of the band alignment of semiconductor heterostructures based on aluminum gallium nitride and copper oxide," Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2016.
- [83] F. Jona, J. Strozier J A, and W. S. Yang, "Low-energy electron diffraction for surface structure analysis," *Reports Prog. Phys.*, vol. 45, no. 5, pp. 1–60, 2002.
- [84] C. Davisson and L. H. Germe, "Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 30, no. 6, pp. 705–741, 1927.
- [85] J. Grehn and J. Krause, *Metzler Physik*, 3. Auflage. Schroedel Verlag GmbH, 1998.
- [86] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Festkörperphysik*, 2. korrigi. Oldenbourg Verlag

- München Wien, 2005.
- [87] G. Ertl and J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, 2nd Editio., vol. 2nd. VCH Verlagsgemeinschaft mbH, 1985.
- [88] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Eight Edit. John Wiley & Sons, 2005.
- [89] L. Reimer and G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, 2. neu bea. Springer Verlag, 1977.
- [90] H. Haferkorn, *Optik: physikalisch-technische Grundlagen und Anwendungen*, 4. bearbei. Wiley- VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [91] D. Shindo and T. Oikawa, “Energy Dispersive X-ray Spectroscopy BT - Analytical Electron Microscopy for Materials Science,” D. Shindo and T. Oikawa, Eds. Tokyo: Springer Japan, 2002, pp. 81–102.
- [92] K. Ueno, T. Shimada, K. Saiki, and A. Koma, “Heteroepitaxial growth of layered transition metal dichalcogenides on sulfur terminated GaAs {111},” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, p. 327, 1990.
- [93] K. S. A. Butcher, R. J. Egan, T. L. Tansley, and D. Alexiev, “Sulfur contamination of (100) GaAs resulting from sample preparation procedures and atmospheric exposure procedures and atmospheric exposure,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 14, p. 152, 1996.
- [94] E. Yablonovitch, C. J. Sandroff, R. Bhat, and T. Gmitter, “Nearly ideal electronic properties of sulfide coated GaAs surfaces,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 6, pp. 439–441, 1987.
- [95] M. V. Lebedev, T. Mayer, and W. Jaegermann, “Sulfur adsorption at GaAs(1 0 0) from solution: Role of the solvent in surface chemistry,” *Surf. Sci.*, vol. 547, no. 1–2, pp. 171–183, 2003.
- [96] H. Morota and S. Adachi, “Properties of GaAs(001) surfaces thermally annealed in vacuum,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 12, pp. 1–7, 2009.
- [97] “Igor Pro (Wave Metrics)- Technical graphing and data analysis software ... for scientists and engineers.” [Online]. Available: <https://www.wavemetrics.com/products/igorpro/igorpro.htm>.

- [98] D. A. Shirley, "High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold," *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 12, pp. 4709–4714, 1972.
- [99] J. Végh, "The analytical form of the Shirley-type background," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 46, no. 2, pp. 411–417, 1988.
- [100] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V Zeller, J. a Taylor, R. H. Raymond, and L. H. Gale, "Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis," *Surf. Interface Anal.*, vol. 3, no. 5, pp. 211–225, 1981.
- [101] Specs, "Quantification in XPS using SpecsLab and CasaXPS," pp. 1–57, 2008.
- [102] "NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database," 2012. [Online]. Available: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. [Accessed: 05-Feb-2017].
- [103] A. Meeder, L. Weinhardt, R. Stresing, D. Fuertes Marrón, R. Würz, S. M. Babu, T. Schedel-Niedrig, M. C. Lux-Steiner, C. Heske, and E. Umbach, "Surface and bulk properties of CuGaSe₂ thin films," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, no. 9–10, pp. 1553–1557, 2003.
- [104] M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmüller, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart, and F. Karg, "Flat conduction-band alignment at the CdS/CuInSe₂ thin-film solar-cell heterojunction," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 27, pp. 4482–4484, 2001.
- [105] T. Deniozou, N. Esser, and S. Siebentritt, "The CuGaSe₂(0 0 1) surface: A (4 × 1) reconstruction," *Surf. Sci.*, vol. 579, no. 1, pp. 100–106, 2005.
- [106] A. Hofmann and C. Pettenkofer, "Electronic band structure of epitaxial CuInSe₂ films," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 11, pp. 1–8, 2011.
- [107] A. Popp and C. Pettenkofer, "Epitaxial growth of CuGaSe₂ thin-films by MBE – Influence of the Cu / Ga ratio," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 416, pp. 815–823, 2017.
- [108] A. Popp and C. Pettenkofer, "Epitaxial Thin Films of CuGaSe₂ Prepared on GaAs (001) Electronic Structure and Morphology," *Ieee Pvsc*, no. 1, pp. 2–6, 2016.
- [109] A. Popp and C. Pettenkofer, "Epitaxial CuGaSe₂ thin films – removal of Cu_{2-x}Se secondary phase from film surface," *Phys. status solidi b - basic solid state Phys (in revision)*.

-
- [110] S. Yoon, S. Kim, V. Craciun, W. K. Kim, R. Kaczynski, R. Acher, T. J. Anderson, O. D. Crisalle, and S. S. Li, "Effect of a Cu-Se secondary phase on the epitaxial growth of CuInSe₂ on (1 0 0) GaAs," *J. Cryst. Growth*, vol. 281, no. 2–4, pp. 209–219, 2005.
- [111] P. Fons, S. Niki, A. Yamada, and H. Oyanagi, "Direct observation of the Cu_{2-x}Se phase of Cu-rich epitaxial CuInSe₂ grown on GaAs (001)," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 12, p. 6926, 1998.
- [112] R. Klenk, R. Menner, D. Cahen, and H. W. Schock, "Improvement of Cu(Ga,In)Se₂ based solar cells by etching the absorber," *IEEE Conf. Photovolt. Spec.*, pp. 481–486, 1990.
- [113] W. Li, Y. Sun, W. Liu, F. Y. Li, and L. Zhou, "Improvement in efficiency of solar cell by removing Cu_{2-x}Se from CIGS film surface," *Chinese Phys.*, vol. 15, no. 4, pp. 878–881, 2006.
- [114] T. P. Hsieh, C. C. Chuang, C. S. Wu, J. C. Chang, J. W. Guo, and W. C. Chen, "Effects of residual copper selenide on CuInGaSe₂ solar cells," *Solid. State. Electron.*, vol. 56, no. 1, pp. 175–178, 2011.
- [115] T. Deniozou, N. Esser, T. Schulmeyer, and R. Hunger, "A (4×2) reconstruction of CuInSe₂ (001) studied by low-energy electron diffraction and soft x-ray photoemission spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 5, p. 52102, 2006.
- [116] B.-H. Tseng, S.-B. Lin, G.-L. Gu, and W. Chen, "Elimination of orientation domains and antiphase domains in the epitaxial films with chalcopyrite structure," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 3, pp. 1391–1396, 1996.
- [117] M. H. Jung, S. H. Park, K. H. Kim, H. S. Kim, and J. H. Chang, "Characterization of MBE-Grown ZnSe Thin Films by Using Photocurrent Spectroscopy," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 49, no. 3, pp. 890–893, 2006.
- [118] T. Yao, Y. Okada, S. Matsui, K. Ishida, and I. Fujimoto, "The effect of lattice deformation on optical properties and lattice parameters of ZnSe grown on (100)GaAs," *J. Cryst. Growth*, vol. 81, no. 1–4, pp. 518–523, 1987.
- [119] S. P. Suprun, V. N. Sherstyakova, and E. V Fedosenko, "Epitaxial Growth of ZnSe on GaAs with the Use of the ZnSe Compound as the Source," *Fiz. i Tekhnika Poluprovodn.*, vol. 43, no. 11, pp. 1570–1575, 2009.
-

- [120] B. Arthibenyakul, C. Chityuttakan, and S. Chatraphorn, "The presence of CuGaSe₂ interface layer in the growth of Cu-rich CuInSe₂/GaAs(001) epitaxial films," *J. Cryst. Growth*, vol. 316, pp. 97–100, 2011.
- [121] C. Pettenkofer, A. Hofmann, W. Bremsteller, C. Lehmann, and F. Kelleter, "Photoelectron spectromicroscopy at chalcopyrite films," *Ultramicroscopy*, vol. 119, pp. 102–105, 2012.
- [122] A. Bauknecht, U. Blieske, T. Kampschulte, J. Albert, H. Sehnert, M. C. Lux-Steiner, A. Klein, and W. Jaegermann, "Band offsets at the ZnSe/CuGaSe₂(001) heterointerface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 8, pp. 1099–1101, 1999.
- [123] W. Calvet, H. J. Lewerenz, and C. Pettenkofer, "Model experiments on growth modes and interface electronics of CuInS₂: Ultrathin epitaxial films on GaAs(100) substrates," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 211, no. 9, pp. 1981–1990, 2014.
- [124] R. Klenk, A. Steigert, T. Rissom, D. Greiner, C. A. Kaufmann, T. Unold, and M. C. Lux-Steiner, "Junction formation by Zn(O,S) sputtering yields CIGSe-based cells with efficiencies exceeding 18%," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 22, no. 2, pp. 161–165, Feb. 2014.
- [125] R. Hunger, M. V. Lebedev, K. Sakurai, T. Schulmeyer, T. Mayer, A. Klein, S. Niki, and W. Jaegermann, "Junction formation of CuInSe₂ with CdS: A comparative study of 'dry' and 'wet' interfaces," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15 SPEC. ISS., pp. 6112–6118, 2007.
- [126] F. Boakye and D. Nusenu, "The energy band gap of cadmium sulphide," *Solid State Commun.*, vol. 102, no. 4, pp. 323–326, 1997.
- [127] A. Hofmann and C. Pettenkofer, "Surface orientation dependent band alignment for CuInSe₂-ZnSe-ZnO," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 11, p. 113503, 2011.
- [128] S. Andres, C. Lehmann, and C. Pettenkofer, "Method for producing heterocontact having double buffer layer comprising at least zno and heterocontact having double buffer layer," WO2009076940 A2, 13-Oct-2010.
- [129] M. C. Lux-Steiner, A. Ennaoui, C. H. Fischer, A. Jäger-Waldau, J. Klaer, R. Klenk, R. Könenkamp, T. Matthes, R. Scheer, S. Siebentritt, and A. Weidinger, "Processes for chalcopyrite-based solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 533–539, 2000.

- [130] S. Shirakata, K. Saeki, and T. Terasako, "Metalorganic molecular beam epitaxy of ZnO using DEZn and H₂O precursors," *J. Cryst. Growth*, vol. 239, pp. 528–532, 2002.
- [131] E. B. Yousfi, J. Fouache, and D. Lincot, "Study of atomic layer epitaxy of zinc oxide by in-situ quartz crystal microgravimetry," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 153, no. 4, pp. 223–234, 2000.
- [132] A. Henglein, "Photo-Degradation and Fluorescence of Colloidal-Cadmium Sulfide in Aqueous Solution," *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, vol. 86, no. 4, p. 301, 2010.
- [133] R. Rudolph, C. Pettenkofer, A. Klein, and W. Jaegermann, "Van der Waals-xenotaxy: Growth of GaSe(0001) on low index silicon surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 166, no. 1, pp. 437–441, 2000.

Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich an dieser Stelle allen Personen danken, die bei der Anfertigung dieser Arbeit mitgeholfen haben.

An erster Stelle steht dabei Prof. Dr. Christian Pettenkofer, dem ich die Möglichkeit verdanke meine Arbeit mit Hilfe seines herausragenden „Integrierten Systems“ am HZB anfertigen zu können. Ebenso danke ich ihm für die exzellente Betreuung und Unterstützung, die er mir hat zukommen lassen. Immer stand mir seine Tür für einen Rat auf fachlicher sowie menschlicher Ebene offen und wusste er einen zu motivieren. Vielen Dank auch für die kundigen Stadttouren durch Boston in den Pausen der MRS Fall Conference, ohne die ich nicht in den Genuss Bostons bester Rippchens gekommen wäre.

Weiterhin danke ich Frau Prof. Dr. Martha Ch. Lux-Steiner für die bereitwillige Übernahme der Rolle als Gutachterin trotz Ihres zum Bersten gefüllten Terminplans. Auch Prof. Dr. Götz Seibold danke ich, dass ich ihn als Gutachter meiner Arbeit gewinnen konnte sowie für die stets freundliche universitäre Betreuung.

Dank gilt auch den Technikern Wolfgang Bremsteller und Herbert Sehnert, die immer für einen reibungslosen Betrieb des UHV-Systems sorgten und sich auch von keiner runterlaufenden Turbo-Pumpe oder in Panik blinkenden Kontrollleuchte aus der Ruhe haben bringen lassen und stets die volle Kontrolle behielten. Egal, ob etwas repariert oder gar neu gebaut werden musste, am Ende funktionierte es tadellos! Besonderer Dank gilt dabei Wolfgang Bremsteller mit dem durch seine trockene, humorvolle und sympathische Art auch die Belüftung einer MBE-Anlage Spaß machen kann. In dieser freundschaftlichen und angenehmen Arbeitsatmosphäre konnte einen selbst ein kompletter Stromausfall des gesamten Systems nicht vom Kurs abbringen. Den all wöchentlichen „Dönerstag“ werde ich schmerzlich vermissen!

Dank gilt auch Frau Carola Klimm, die nicht müde wurde sich mit mir meine unzähligen Chalkopyrit-Schichten unter dem Elektronenmikroskop anzusehen und mir bei der Analyse der sich zu anfangs beim Wachstum gebildeten „Krümel“ eine große Hilfe war. Vielen Dank für die sympathische und ausdauernde Unterstützung sowie für die unterhaltsamen Gespräche über Fahrradtouren und vieles mehr. Allzeit gute Fahrt Frau Klimm! An dieser Stelle muss auch Dr. Detlef Klimm genannt werden, der sich Zeit nahm, mir das Programm „Diamond“

zur Darstellung und Analyse von Kristallstrukturen näherzubringen. Dafür bin ich ihm sehr dankbar.

Besonderer Dank gilt der stets gut gelaunten Frau Marion Krusche, der „guten Fee vom HZB“, mit deren Hilfe sich Probleme aller Art quasi in Nullkommanichts in Luft auflösen ließen.

Vielen Dank auch an alle HZB Doktoranden, die mich in den letzten drei Jahren mit viel Humor und guter Stimmung begleitet haben und von denen ein Großteil gute Freunde geworden sind.

Dank und Bier gebühren meinem Mitbewohner Sebastian Müller für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Meinen Eltern danke ich, die mir das Physikstudium überhaupt ermöglicht und in allen erdenklichen Lebenslagen den Rücken frei gehalten haben. Seit 29 Jahren kann ich immer auf Euch zählen. Vielen Dank!

Besonderer Dank geht an die „Backkönigin“ des HZB, meine Freundin Grit Köppel, nicht nur für das umfangreiche Korrekturlesen sondern auch für die moralische Unterstützung vor allem in den letzten Monaten vor der Abgabe. Du bist toll!