

Epitaxie von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ auf Si-Substraten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physiker Janko Cieslak
geboren am 22. Juni 1976 in Borna

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolfgang Witthuhn
2. Prof. Dr. Hans-Werner Schock
3. Prof. Dr. Herbert Stafast

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 26.03.2007

Tag der öffentlichen Verteidigung: 17.04.2007

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	v
Tabellenverzeichnis.....	viii
Abkürzungsverzeichnis.....	ix
1. Einleitung.....	1
2. Das Epitaxiesystem Cu(In,Ga)S₂/Si.....	5
2.1. Strukturbeschreibung kristalliner Festkörper.....	5
2.2. Silizium - das Substratmaterial.....	6
2.3. Chalkopyrit - das Filmmaterial.....	8
2.4. Epitaxie.....	12
2.4.1. Allgemeines.....	12
2.4.2. Chalkopyrit auf Silizium.....	14
3. Experimentelle Methoden.....	16
3.1. Rutherforddrückstreuung (RBS).....	16
3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	20
3.3. Beugungsmethoden.....	24
3.3.1. Allgemeines zur Beugung.....	24
3.3.2. Grundlagen der kinematischen Beugungstheorie.....	25
3.3.3. Feinbereichselektronenbeugung (SAED).....	27
3.3.4. Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED).....	28
3.3.5. Röntgenbeugung (XRD).....	30
4. Versuchsanordnungen.....	33
4.1. Molekularstrahlepitaxieanlage NEBULA.....	33
4.2. Europäische Synchrotronstrahlungsquelle ESRF.....	35
5. Präparation.....	37
5.1. Vorbehandlung der Substrate.....	37
5.1.1. HF-Dip.....	37
5.1.2. Temperaturbehandlung.....	38
5.1.3. Ga-Behandlung.....	39
5.1.4. S-Behandlung.....	40
5.1.5. S-Terminierung.....	41
5.2. Herstellung der Chalkopyritschichten.....	42
5.3. Zusammenfassung.....	43
6. Chemische Zusammensetzung.....	44
7. Mikrostruktur.....	48
7.1. CIGS - ein Verbindungshalbleiter.....	48
7.2. Struktur in atomarer Auflösung.....	49
7.3. Epitaktische CIGS-Schichten zeigen Verzwilligung.....	51
7.4. Findet man eine Überstruktur?.....	53
7.4.1. Beobachtung in [1-1 0]-Zonenachse.....	53
7.4.2. Beobachtung in [1 1-1]-Zonenachse.....	55
7.5. Diskussion und Vergleich mit der Literatur.....	56
7.6. Zusammenfassung.....	62

8. Untersuchung verschiedener Ordnungstypen.....	64
8.1. Auftreten verschiedener Ordnungstypen.....	64
8.2. Gitterkonstanten der Ordnungstypen beim CIS.....	69
8.2.1. CIS/Si(111).....	70
8.2.2. CIS/Si(001).....	71
8.3. Diskussion und Vergleich mit der Literatur.....	73
8.4. Zusammenfassung.....	78
9. Gitterkonstanten von CIGS.....	80
9.1. Überblick.....	80
9.2. Gitterkonstanten a und c.....	83
9.3. Gitteranpassung.....	85
9.4. Diskussion.....	87
9.5. Zusammenfassung.....	89
10. Zusammenfassung und Ausblick.....	91
11. Literatur.....	95
12. Danksagung.....	99

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1.:	Darstellung von Bandlücke über Gitterkonstante für eine Auswahl an Chalkopyriten und wichtigen industriellen Halbleitermaterialien.....	2
Abb. 2.1.:	Kubische Einheitszelle von Silizium.....	7
Abb. 2.2.:	Si(001)-Oberfläche mit quadratischer Einheitsmasche.....	8
Abb. 2.3.:	Si(111)-Oberfläche mit hexagonaler Einheitsmasche.....	8
Abb. 2.4.:	Kubische Einheitszelle der Zinkblendestruktur	8
Abb. 2.5.:	tetragonale Einheitszelle der Chalkopyritstruktur.....	9
Abb. 2.6.:	Tetragonale Einheitszelle der CuAu-Ordnung.....	11
Abb. 2.7.:	Rhomboedrische Einheitszelle der CuPt-Ordnung.....	11
Abb. 2.8.:	Die drei Wachstumsmodi der Epitaxie.....	13
Abb. 2.9.:	Die drei Wachstumsrichtungen von CIGS auf Si(001).....	14
Abb. 2.10.:	Die drei c-Achsenorientierungen von CIGS auf Si(111).....	14
Abb. 3.1.:	Schematische Darstellung des Elektronenmikroskops JEM 3010.....	21
Abb. 3.2.:	Bildentstehung bei RHEED.....	28
Abb. 3.3.:	Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das RHEED-Bild.....	29
Abb. 3.4.:	Geometrie und wichtige Winkel bei der Röntgenbeugung.....	30
Abb. 4.1.:	Foto der MBE-Anlage NEBULA.....	33
Abb. 4.2.:	Prinzipskizze der MBE-Anlage NEBULA.....	33
Abb. 4.3.:	Prinzipskizze des Synchrotrons.....	35
Abb. 4.4.:	Der Speicherring im Detail.....	35
Abb. 4.5.:	Aufbau einer Beamline.....	36
Abb. 4.6.:	6-Kreis-Diffraktometer von ROBL.....	36
Abb. 5.1.:	RHEED-Bild eines Si(111)-Wafers nach dem HF-Ätzen im Vergleich zum RHEED-Bild eines unbehandelten Wafers.....	38
Abb. 5.2.:	RHEED-Bild eines Si(111)-Wafers nach der Temperaturbehandlung im Vergleich zum RHEED-Bild eines unbehandelten Wafers.....	39
Abb. 5.3.:	RHEED-Bild eines Si(111)-Wafers nach Ga-Behandlung im Vergleich zum RHEED-Bild eines unbehandelten Wafers.....	39
Abb. 5.4.:	Temperatur- und Druckverlauf der S-Behandlung eines Si(111)-Wafers....	40
Abb. 5.5.:	Temperatur- und Druckverlauf der S-Behandlung eines Si(001)-Wafers....	40
Abb. 5.6.:	RHEED-Bild eines Si(111)-Wafers nach S-Terminierung.....	41
Abb. 5.7.:	RHEED-Bild eines Si(001)-Wafers nach S-Terminierung.....	41
Abb. 6.1.:	RBS-Spektren epitaktischer CIGS-Filme verschiedener Zusammensetzung.....	46
Abb. 7.1.:	ω - 2θ -Scans epitaktischer CIGS-Filme von unterschiedlichem Ga-Anteil..	48
Abb. 7.2.:	HRTEM-Bild eines epitaktischen CIS-Filmes.....	50
Abb. 7.3.:	HRTEM-Bild eines epitaktischen CIGS-Films mit 42% Ga-Anteil.....	50
Abb. 7.4.:	HRTEM-Bild eines epitaktischen CIGS-Films mit 68% Ga-Anteil.....	50
Abb. 7.5.:	HRTEM-Aufnahme eines epitaktischen CGS-Films.....	50
Abb. 7.6.:	Dieses TEM-Bild eines CGS-Films zeigt einen Bereich perfekten Kristallwachstums.....	51
Abb. 7.7.:	RHEED-Bild eines CIGS-Films mit starker Verzwillingung ($x = 0.41$).....	52
Abb. 7.8.:	RHEED-Bild eines CIGS-Films mit schwacher Verzwillingung ($x = 0.78$)..	52

Abb. 7.9.: Abhängigkeit des Grades der Verzwilligung epitaktischer CIGS Filme von deren Ga-Anteilen. Als Grad der Verzwilligung wird das Intensitätsverhältnis von Zwillings- zu Originalreflex im RHEED bezeichnet.....	53
Abb. 7.10.: RHEED-Bild eines CGS-Films zeigt neben Verzwilligung Zwischenreflexe.....	54
Abb. 7.11.: Reflexmuster des RHEED-Bildes von Abb. 7.10 im Detail.....	54
Abb. 7.12.: RHEED-Bild eines CIGS-Films ($x=0.54$) mit Überstrukturreflexen.....	55
Abb. 7.13.: Schematische vergrößerte Darstellung der Reflexstruktur beim RHEED in $[11-1]$ -Richtung.....	55
Abb. 7.14.: Oberfläche einer $(112)_{ch}$ -Ebene auf Si(111) links: korrekte Stapelung; rechts: verzwilligte Stapelung.....	57
Abb. 7.15.: Oberfläche einer $(112)_{ch}$ -Ebene auf Si(111) in Richtung $[-1\ 1\ 0]_{ch}$ beobachtet (Querschnitt) links: korrekte Stapelung; rechts: verzwilligte Stapelung.....	57
Abb. 7.16.: $(3-1\ 2)$ -Netzebene der Chalkopyritstruktur.....	59
Abb. 7.17.: RHEED-Bild in $[1-1\ 0]$ -Zonenachse eines CGS-Films.....	60
Abb. 7.18.: Die zu erwartenden Reflexstruktur in $[1-1\ 0]$ -Zonenachse.....	60
Abb. 7.19.: Kristallstruktur des ordered vacancy compounds Typ-C-Cu(In,Ga) ₅ S ₈	61
Abb. 7.20.: Kristallstruktur des ordered vacancy compounds Typ-D-Cu(In,Ga) ₅ S ₈	61
Abb. 7.21.: berechnetes Reflexmuster in $[11-1]_{ch}$ -Zonenachse des Typ-C-Cu(In,Ga) ₅ S ₈	62
Abb. 7.22.: berechnetes Reflexmuster in $[11-1]_{ch}$ -Zonenachse des Typ-D-Cu(In,Ga) ₅ S ₈	62
Abb. 8.1.: Reflexmuster der Zinkblendestruktur.....	66
Abb. 8.2.: Reflexmuster der CuPt-Ordnung.....	66
Abb. 8.3.: Reflexmuster der CuAu-Ordnung.....	66
Abb. 8.4.: Reflexmuster der Chalkopyritstruktur.....	66
Abb. 8.5.: SAED-Aufnahme eines CIS-Films ($x=0$).....	68
Abb. 8.6.: SAED-Aufnahme eines CIGS-Films ($x=0,41$).....	68
Abb. 8.7.: SAED-Aufnahme eines CIGS-Films ($x=0,68$).....	68
Abb. 8.8.: SAED-Aufnahme eines CGS-Films ($x=1$).....	68
Abb. 8.9.: XRD- ω - 2Θ -Scan der $(hh0)$ -Reflexe einer CIS/Si(111)-Probe.....	71
Abb. 8.10.: XRD- ω - 2Θ -Scan der $(h\ h\ 2h)_{ch}$ -Reflexe einer CIS/Si(111)-Probe.....	71
Abb. 8.11.: XRD- ω - 2Θ -Scan der $(0k0)$ -Reflexe einer CIS/Si(001)-Probe.....	72
Abb. 8.12.: XRD- ω - 2Θ -Scan der $(00l)$ -Reflexe einer CIS/Si(001)-Probe.....	72
Abb. 8.13.: Energieschema der Ordnungstypen.....	74
Abb. 9.1.: Stereographische Projektion von CIGS mit $(112)_{ch}$ als Pol; Die hervorgehobenen Reflexe wurden zur Gitterkonstantenbestimmung herangezogen.....	81
Abb. 9.2.: ω - 2Θ -Scans des $(228)_{ch}$ -Reflexes epitaktischer CIGS-Filme mit steigendem Ga-Anteil x	82
Abb. 9.3.: Abhängigkeit der Gitterkonstante a vom Ga-Anteil epitaktischer CIGS-Schichten auf Si(111).....	83
Abb. 9.4.: Abhängigkeit der Gitterkonstante c vom Ga-Anteil epitaktischer CIGS-Schichten auf Si(111).....	83
Abb. 9.5.: Abhängigkeit des c/a -Verhältnisses epitaktischer CIGS-Schichten von deren Ga-Anteilen.....	85

Abb. 9.6.: Volumen der CIGS-Elementarzelle in Abhängigkeit vom Ga-Anteil der epitaktischen Schichten.....	85
Abb. 9.7.: Netzebenenabstand d_{110} epitaktischer CIGS-Schichten in Abhängigkeit von deren Ga-Anteilen.....	86
Abb. 9.8.: Netzebenenabstand d_{114} epitaktischer CIGS-Schichten in Abhängigkeit von deren Ga-Anteilen.....	86
Abb. 10.1.: Diagramm der zusammensetzungsabhängigen Phänomene.....	94

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1.:	Einheitsvektoren und atomare Basis der kubischen Siliziumeinheitszelle.....	7
Tab. 2.2.:	Einheitsvektoren und atomare Basis der kubischen Zinkblendeeinheitszelle.	8
Tab. 2.3.:	Einheitsvektoren und atomare Basis der Chalkopyritstruktur.....	9
Tab. 2.4.:	Einheitsvektoren und atomare Basis der CuAu-Ordnung.....	11
Tab. 2.5.:	Einheitsvektoren und atomare Basis der CuPt-Ordnung.....	11
Tab. 2.6.:	Gitterfehlanspassungen für CIS und CGS bezüglich verschiedener Netzebenen.....	15
Tab. 2.7.:	Ga-Anteile x in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, bei denen die Gitterfehlanspassung verschwindet.....	15
Tab. 6.1.:	Kinematische Faktoren der zu erwartenden Elemente bei einer Einstrahlenergie von 3,5 MeV.....	45
Tab. 8.1.:	Auswahlregeln wichtiger Kristallstrukturen.....	64
Tab. 8.2.:	Strukturfaktoren ausgewählter Reflexe vier Strukturvarianten für CIS und CGS.....	67
Tab. 8.3.:	Übersicht über die, zur Untersuchung der Gitterkonstanten der CuAu-Ordnung und der Chalkopyritstruktur beim CIS/Si(111), vermessenen Röntgenreflexe.....	70
Tab. 8.4.:	Übersicht über die zur Untersuchung der Gitterkonstanten der CuAu-Ordnung und der Chalkopyritstruktur beim CIS/Si(001) vermessenen Röntgenreflexe.....	72
Tab. 8.5.:	Differenz der Formierungsenergien der CuAu- und CuPt-Ordnung bzgl. der Chalkopyritstruktur.....	74
Tab. 8.6.:	Gitterkonstanten, tetragonale Verzerrung und Volumen der Einheitszellen der Chalkopyrit/Zinkblende- und CuAu-Phase von CIS/Si(111) und CIS/Si(001).....	76
Tab. 8.7.:	Literaturwerte der Gitterkonstanten, tetragonalen Verzerrung und Volumen der Einheitszellen der Chalkopyrit-, CuAu- und Zinkblendephase beim CIS.....	76
Tab. 9.1.:	Übersicht über die zur Gitterkonstantenbestimmung herangezogenen Reflexe für CIGS/Si(111).....	80
Tab. 9.2.:	Punkte der besten Gitteranpassung von CIGS auf Si-Substraten verschiedener Orientierung.....	89

Abkürzungsverzeichnis

CGS	CuGaS ₂
CIGS	CuIn _{1-x} Ga _x S ₂
CIS	CuInS ₂
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
MBE	Molecular Beam Epitaxy
OVC	Ordered Vacancy Compound
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy
RGA	Residual Gas Analysis
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
SAED	Selected Area Electron Diffraction
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
XRD	X-ray Diffraction

1. Einleitung

Durch die Arbeit von Umweltgruppen und Wissenschaftlern und auch durch die in jüngster Zeit gehäuft auftretenden Extremwetterlagen ist die Problematik des anthropogenen Treibhauseffektes in das Bewusstsein einer größeren Anzahl von Menschen gerückt. Damit setzt sich langsam die Erkenntnis durch, dass verstärkt regenerative Energiequellen genutzt werden müssen. Obwohl die Photovoltaik zur gesamten Energieproduktion derzeit nur einen kleinen Anteil beiträgt, zeigt der Industriezweig, auch aufgrund des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG), ein starkes Wachstum. Kommerzielle Solarzellen beruhen gegenwärtig im Wesentlichen auf ein- bzw. multikristallinem Silizium. Daneben existiert die Dünnschichttechnologie, bei der Solarzellen aus Schichten mit einer Dicke von wenigen Mikrometern in polykristalliner Form auf Glassubstrate abgeschieden werden. Diese Technologie hat gegenüber der Siliziumtechnologie Vorteile in geringerem Materialverbrauch und hohem Potential für eine substantielle Kostenreduktion, Nachteile aber bisher im Wirkungsgrad. Als Absorbermaterialien in Dünnschichtsolarzellen werden derzeit, neben amorphem und mikrokristallinem Silizium, hauptsächlich CdTe und Mitglieder der Familie der Chalkopyrite wie Cu(In,Ga)Se_2 und CuInS_2 eingesetzt.

Am Mineral Chalkopyrit - CuFeS_2 oder auch Kupferkies - wurde bereits 1874 von Ferdinand Braun der gleichrichtende Effekt eines Metall-Halbleiter-Übergangs entdeckt [1]. Heute wird eine ganze Materialklasse als Chalkopyrite bezeichnet, und zwar die Pnictide (IIb-IVa-Va_2) und die Chalkogenide (Ib-IIIa-VIa_2). Dabei variieren die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. Gitterkonstanten und Bandlücke der Verbindungen, in einem weiten Bereich. Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, dass viele Chalkopyrite eine direkte fundamentale Bandlücke besitzen. Das gilt insbesondere für die in Abb. 1.1 dargestellten auf Cu basierenden Selenide und Sulfide. Diese Eigenschaft macht sie zu interessanten Kandidaten zur Verwendung in optoelektronischen Anwendungen, wie z.B. Halbleiterlasern, drahtloser Kommunikation und Solarzellen.

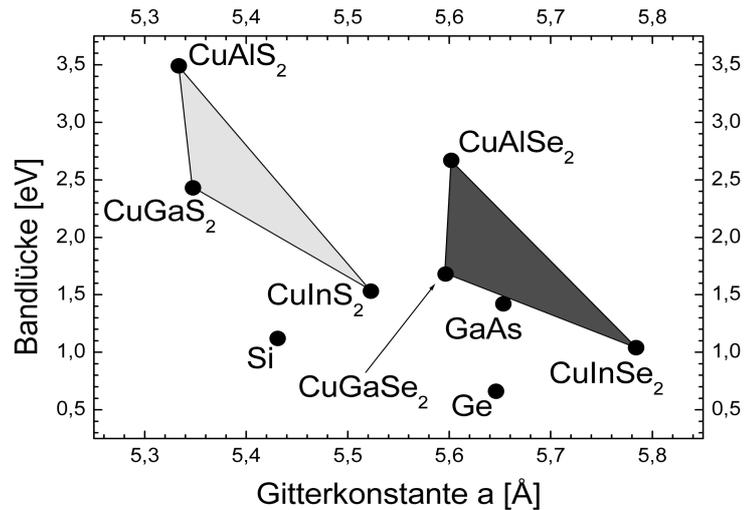


Abb. 1.1.: Darstellung von Bandlücke über Gitterkonstante für eine Auswahl an Chalkopyriten und wichtigen industriellen Halbleitern; Werte aus [2,3]

Weiterhin findet man in Abb. 1.1, dass die Mitglieder des Schwefelsystems der Chalkopyrite CuInS₂ (CIS), CuGaS₂ (CGS) und CuAlS₂ bzgl. ihrer Gitterkonstanten relativ nah dem Silizium liegen. Aufgrund der daraus resultierenden kleinen Gitterfehlpassung sollte die Möglichkeit bestehen, defektarme einkristalline Schichten auf Siliziumsubstraten abzuscheiden. Eine Kombination der hervorragend entwickelten Siliziumtechnologie mit dem direkten Halbleiter Cu(In,Ga)S₂ liegt so im Bereich des Möglichen. Durch Mischen der beiden ternären Materialien CuInS₂ und CuGaS₂ zum CuIn_{1-x}Ga_xS₂ (CIGS) besteht die Chance, die Gitterfehlpassung zum Silizium auf Null zu bringen. Durch Variation des Ga-Anteils x verschiebt sich aber auch die Bandlücke des Halbleiters. Es ist also möglich, entweder eine Band- oder Gitteranpassung zu realisieren. Legiert man zum CuIn_{1-x}Ga_xS₂ zusätzlich Al, könnten Gitterkonstanten und Bandlücke in einem weiten Bereich unabhängig voneinander variiert werden. Mit diesem pentanären Material wäre dann ein „bandgap-engineering“ bei gleichzeitiger Gitteranpassung möglich.

Ein wichtiges Phänomen bei den Chalkopyriten sind strukturelle Phasenübergänge und metastabile Phasen, die zu abweichenden Ordnungstypen führen. All diese Strukturvarianten unterscheiden sich bei identischer chemischer Zusammensetzung

1. Einleitung

sowohl in ihren strukturellen als auch in ihren optischen und elektronischen Eigenschaften. Die Kenntnis der Eigenschaften der Ordnungstypen und besonders der Bedingungen, unter denen diese auftreten, ist im Hinblick auf die Anwendung von Chalkopyriten in Bauelementen von entscheidender Bedeutung.

CIGS wurde erstmals von N. Yamamoto et al im Jahre 1972 in Form von Einkristallen synthetisiert [4]. In dieser Arbeit vorgestellte Röntgenuntersuchungen offenbarten eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten des CIGS's von deren Ga-Anteilen. Eine Abscheidung dieses Materials in dünnen Schichten wurde erst 1998 von I. Hengel et al. durchgeführt [5]. In dieser und weiteren Arbeiten [6,7,8] wurden allerdings nur polykristalline CIGS-Schichten zum Einsatz in Solarzellen hergestellt. Dabei stellte man meist eine inhomogene Verteilung des Galliums in den Schichten fest. Weiterhin konzentrierte man sich jedoch zur Verbesserung des Wirkungsgrades der Solarzellen auf die Herstellung von Schichten mit kleinen Ga-Anteilen.

Ein Nachweis über die Herstellung epitaktischer CIGS-Schichten wurde bis zum Beginn dieser Arbeit nicht gegeben. Oishi et al. [9] gelang im Jahr 2003 die Epitaxie von CIGS auf Si(001) und führte an diesen Schichten RHEED-Untersuchungen durch.

Ziel dieser Arbeit ist es, homogene epitaktische Schichten des Chalkopyrithalbleiters $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ auf Si-Substraten herzustellen, mit besonderem Augenmerk auf die Gitteranpassung an das Silizium. Die stöchiometrischen Bedingungen für die Gitteranpassung sollen ermittelt werden. Trotz des interessanten Aspekts der Gitteranpassung sollen epitaktische CIGS-Schichten auch unterschiedlichsten Ga-Anteils von $x=0$ bis $x=1$ hergestellt und deren Gitterparameter bestimmt werden. Dabei ist eine mögliche Mischungslücke der beiden Halbleiter CIS und CGS zu vermessen. Aufgrund der großen Bedeutung der verschiedenen Strukturvarianten für den Einsatz der Chalkopyrite in Bauelementen ist ein weiteres wichtiges Ziel dieser Arbeit, aufzuklären, unter welchen Bedingungen welcher Ordnungstyp auftritt und dessen Gitterparameter zu ermitteln.

1. Einleitung

Die epitaktischen CIGS-Schichten werden mittels der Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt. Die Charakterisierung der Schichten erfolgt bezüglich Zusammensetzung mittels der Rutherforddrückstreuung (RBS) und bezüglich struktureller Eigenschaften mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED), Feinbereichselektronenbeugung (SAED) sowie zu einem großen Teil mittels der Röntgenbeugung (XRD).

2. Das Epitaxiesystem Cu(In,Ga)S₂/Si

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen festkörperphysikalischen Grundlagen erläutert. Im ersten Abschnitt wird eine kurze Einführung in die Beschreibung der Struktur kristalliner Festkörper gegeben. Die folgenden Abschnitte geben eine detaillierte Übersicht über die Kristallstrukturen sowohl vom Substratmaterial Silizium als auch von den verschiedenen Strukturvarianten des Schichtmaterials CIGS. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird die Epitaxie behandelt mit besonderem Augenmerk auf das System CIGS/Si.

2.1. Strukturbeschreibung kristalliner Festkörper

Ein idealer Kristall ist charakterisiert durch die periodische Anordnung seiner Atome. Die Kristallstruktur lässt sich beschreiben durch ein Translationsgitter zusammen mit der atomaren Basis [10]. Dabei bildet die kleinste Einheit von Gitterpunkten, aus der der Kristall durch Aneinanderreihen aufgebaut werden kann, die Elementarzelle. Die Basis beschreibt die Sorten und Positionen der Atome in der Elementarzelle. Gleichung 2.1 beschreibt die Position eines beliebigen Gitterpunkts. Die Position eines bestimmten Atoms erhält man durch Addition eines Vektors der atomaren Basis $\{\tau_j\}$ zum Gittervektor. Durch Fouriertransformation des direkten Gitters erhält man das reziproke Gitter, welches sich wie das direkte Gitter beschreiben lässt (Gl. 2.2).

2.1. Strukturbeschreibung kristalliner Festkörper

$$\vec{G} = \sum_{i=1}^f m_i \vec{a}_i \quad (2.1)$$

$$\vec{K} = \sum_{i=1}^f n_i \vec{b}_i \quad (2.2)$$

\vec{G}	direkter Gittervektor
\vec{K}	reziproker Gittervektor
m_i, n_i	ganze Zahlen
\vec{a}_i	primitive direkte Gittervektoren
\vec{b}_i	primitive reziproke Gittervektoren
f	Dimension des Gitters

Beide Gitter hängen über folgende Beziehung zusammen:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.3)$$

δ_{ij} Kronecker-Symbol

Mit Hilfe des Gitterbegriffs können nun Kristallrichtungen und Kristallebenen (Netzebenen) beschrieben werden. Eine Kristallrichtung wird durch einen direkten Gittervektor angezeigt. Die Koeffizienten m_i aus Gl. 2.1 werden teilerfremd gemacht und in eckige Klammern geschrieben $[uvw]$. Eine Kristallebene wird im reziproken Raum durch ihren Normalenvektor, der nun ein reziproker Gittervektor ist, beschrieben. Dessen Koeffizienten aus Gl. 2.2 werden ebenfalls teilerfremd gemacht und in runde Klammern geschrieben (hkl) . Der Netzebenenabstand lässt sich berechnen mit:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|K_{hkl}|} \quad (2.4)$$

2.2. Silizium - das Substratmaterial

Silizium ist ein Elementhalbleiter mit einer indirekten Bandlücke von 1,12 eV bei 300 K [3]. Es kristallisiert in der Diamantstruktur, die aus zwei um ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschobene kubisch flächenzentrierte (fcc) Gittern besteht, wie in Abb. 2.1 dargestellt. Tabelle 2.1 fasst die primitiven Gittervektoren und

2.2. Silizium - das Substratmaterial

atomare Basis des Siliziumgitters zusammen. Die Gitterkonstante a beträgt $5,43095 \text{ \AA}$ bei 300 K [3]. In dieser Arbeit werden ausschließlich die gebräuchlichen Bravais-Einheitszellen verwendet. Diese sind zwar häufig nicht mehr elementar und haben somit eine größere atomare Basis¹, jedoch haben so alle kubischen, tetragonalen und rhombischen Einheitszellen drei rechte Winkel².

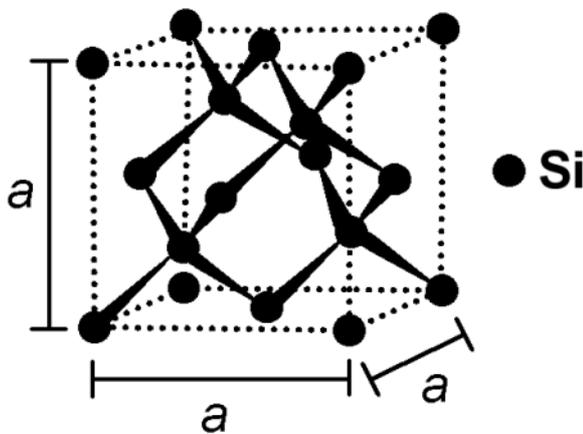


Abb. 2.1.: Kubische Einheitszelle von Silizium

Einheitsvektoren:

$$\vec{a}_1 = a \cdot (1, 0, 0)$$

$$\vec{a}_2 = a \cdot (0, 1, 0)$$

$$\vec{a}_3 = a \cdot (0, 0, 1)$$

atomare Basis: 8 Si-Atome

	$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{2}$	$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3}{4}$
	$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_3}{2}$	$\frac{-\vec{a}_1 - \vec{a}_2 + \vec{a}_3}{4}$
$\vec{0}$	$\frac{\vec{a}_2 + \vec{a}_3}{2}$	$\frac{\vec{a}_1 - \vec{a}_2 - \vec{a}_3}{4}$
		$\frac{-\vec{a}_1 + \vec{a}_2 - \vec{a}_3}{4}$

Tab. 2.1.: Einheitsvektoren und atomare Basis der kubischen Siliziumeinheitszelle

Zur Verwendung als Substratmaterial für die Epitaxie werden einkristalline Siliziumoberflächen benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Siliziumsubstrate der Orientierungen (111) und (001) verwendet. Die Si(001)-Oberfläche hat eine quadratische Einheitsmasche, wie in Abb. 2.2 dargestellt ist. Die Länge der primitiven

Gittervektoren beträgt $\frac{a}{2}\sqrt{2}$. Abbildung 2.3 zeigt die Si(111)-Oberfläche mit ihrer hexagonalen Einheitsmasche. Die Seitenlänge der Einheitsmasche beträgt hier $a\sqrt{3}$. Reale Siliziumoberflächen bilden Rekonstruktionen [11]. Si(001) zeigt eine 1x2-Überstruktur, die Si(111)-Oberfläche eine komplexe 7x7-Überstruktur [12, 13].

¹ Die elementare Si-Einheitszelle hat nur 2 Atome, während die Bravais-Einheitszelle 8-atomig ist.

² Die primitiven Gittervektoren der elementaren Einheitszelle des fcc-Gitters haben Winkel von 120° zueinander.

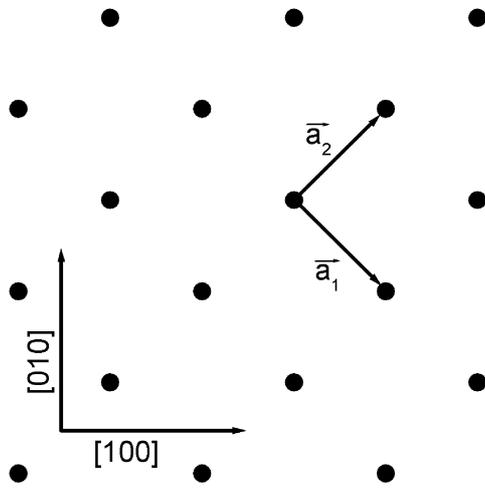


Abb. 2.2.: Si(001)-Oberfläche mit quadratischer Einheitsmasche

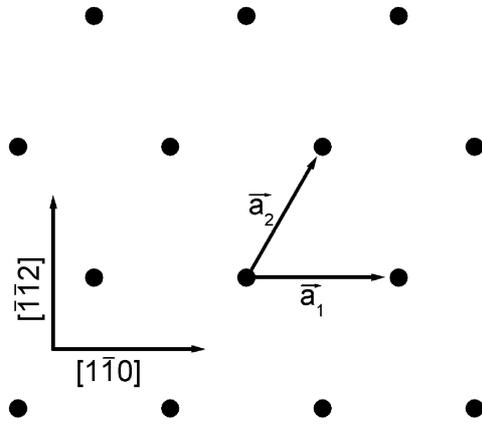


Abb. 2.3.: Si(111)-Oberfläche mit hexagonaler Einheitsmasche

2.3. Chalkopyrit - das Filmmaterial

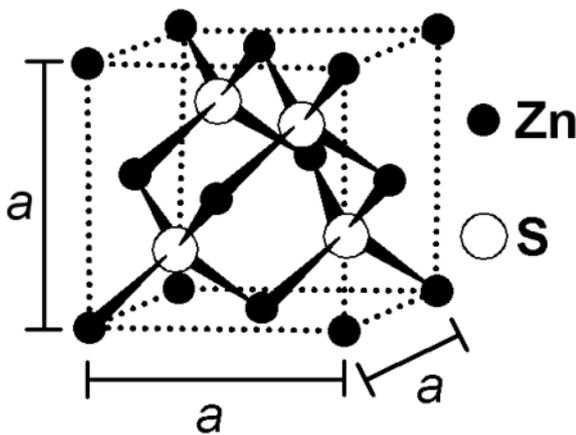


Abb. 2.4.: Kubische Einheitszelle der Zinkblendestruktur

Einheitsvektoren:

$$\vec{a}_1 = a \cdot (1, 0, 0)$$

$$\vec{a}_2 = a \cdot (0, 1, 0)$$

$$\vec{a}_3 = a \cdot (0, 0, 1)$$

atomare Basis: 4 Zn-, 4 S-Atome

Zn	S
$\vec{0}$	$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3}{4}$
$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{2}$	$\frac{-\vec{a}_1 - \vec{a}_2 + \vec{a}_3}{4}$
$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_3}{2}$	$\frac{\vec{a}_1 - \vec{a}_2 - \vec{a}_3}{4}$
$\frac{\vec{a}_2 + \vec{a}_3}{2}$	$\frac{-\vec{a}_1 + \vec{a}_2 - \vec{a}_3}{4}$

Tab. 2.2.: Einheitsvektoren und atomare Basis der kubischen Zinkblendeeinheitszelle

2.3. Chalkopyrit - das Filmmaterial

Ausgehend von der Grimm-Sommerfeld-Regel [14] erhält man weitere tetraedrisch koordinierte Halbleiter, indem man zwei Elemente, die im Periodensystem gleich weit von der vierten Hauptgruppe entfernt liegen, kombiniert. Solche Verbindungen kristallisieren entweder in der kubischen Zinkblendestruktur oder der hexagonalen Wurtzitstruktur [15]. Die Zinkblendestruktur besteht, wie die Diamantstruktur, aus zwei um ein Viertel der Raumdiagonale verschobenen fcc-Gittern, die nun jedoch mit unterschiedlichen Atomen besetzt sind. Abbildung 2.4 und Tabelle 2.2 veranschaulichen dies.

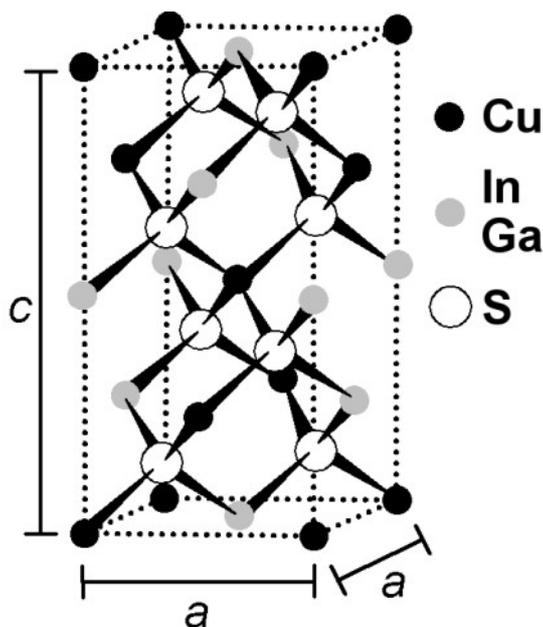


Abb. 2.5.: tetragonale Einheitszelle der Chalkopyritstruktur

Einheitsvektoren:		
$\vec{a}_1 = a \cdot (1, 0, 0)$		
$\vec{a}_2 = a \cdot (0, 1, 0)$		
$\vec{a}_3 = c \cdot (0, 0, 1)$		
atomare Basis: 4 Cu-, 4 In/Ga-, 8 S-Atome		
Cu	In, Ga	S
$\vec{0}$	$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{2}$	$\frac{\vec{a}_1}{4} + u \vec{a}_2 + \frac{\vec{a}_3}{8}$
$\frac{\vec{a}_1}{2} + \frac{\vec{a}_3}{4}$	$\frac{\vec{a}_2}{2} + \frac{\vec{a}_3}{4}$	$\frac{-\vec{a}_1}{4} - u \vec{a}_2 + \frac{\vec{a}_3}{8}$
$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3}{2}$	$\frac{\vec{a}_3}{2}$	$\frac{2u-1}{2} \vec{a}_1 + \frac{\vec{a}_2}{4} + \frac{3\vec{a}_3}{8}$
$\frac{\vec{a}_2}{2} - \frac{\vec{a}_3}{4}$	$\frac{\vec{a}_1}{2} - \frac{\vec{a}_3}{4}$	$\frac{1-2u}{2} \vec{a}_1 - \frac{\vec{a}_2}{4} + \frac{3\vec{a}_3}{8}$
		$\frac{\vec{a}_1}{4} + \frac{1-2u}{2} \vec{a}_2 - \frac{3\vec{a}_3}{8}$
		$-\vec{a}_1 + \frac{2u-1}{2} \vec{a}_2 - \frac{3\vec{a}_3}{8}$
		$-u \vec{a}_1 + \frac{\vec{a}_2}{4} - \frac{\vec{a}_3}{8}$
		$u \vec{a}_1 - \frac{\vec{a}_2}{4} - \frac{\vec{a}_3}{8}$

Tab. 2.3.: Einheitsvektoren und atomare Basis der Chalkopyritstruktur

2.3. Chalkopyrit - das Filmmaterial

Ersetzt man nun das Kation eines II-VI-Halbleiters durch zwei verschiedene Elemente, die gleich weit von der Gruppe II im Periodensystem liegen, gelangt man zu den I-III-VI₂-Verbindungen, die in der Chalkopyritstruktur kristallisieren. Die Chalkopyritstruktur ist tetragonal raumzentriert, wie Abb. 2.5 zeigt, da die Einheitszelle in eine Richtung verdoppelt werden muss. In Tab. 2.3 sind die primitiven Gittervektoren und die atomare Basis der Chalkopyriteinheitszelle zu finden. Hier tritt nun ein neuer Parameter u auf, dessen Wert im Idealfall $\frac{1}{4}$ beträgt. Betrachtet man sich aber die S-Atome, erkennt man, dass sie jeweils von zwei Cu- und zwei Gruppe-III-Atomen umgeben sind. Nun sind die Bindungsstärken und -längen für S-Cu und S-III unterschiedlich, was zu einer Verschiebung der Schwefelatome führt. Dies beschreibt man mit der so genannten Anionenverschiebung σ . Weiterhin tritt eine Abweichung vom idealen $\frac{c}{a}$ -Verhältnis von 2 auf, welche man als tetragonale Verzerrung δ bezeichnet.

$$\sigma = u - \frac{1}{4} \quad (2.5)$$

$$\delta = 2 - \frac{c}{a} \quad (2.6)$$

Neben der eben beschriebenen Chalkopyritstruktur, die für die Materialklasse der Chalkopyrite die Grundstruktur ist, existieren weitere Kristallstrukturen, die ähnliche Nahordnungen der Atome, aber verschiedene Fernordnungen aufweisen. Bei der CuAu-Ordnung (Abb. 2.6, Tab. 2.4) ist wie bei der Chalkopyritstruktur jedes S-Atom von zwei Cu- und zwei Gruppe-III-Atomen umgeben. Bei der CuPt-Ordnung (Abb. 2.7, Tab. 2.5) ist jedes zweite S-Atom von einem Cu-Atom und drei Gruppe-III-Atomen und die anderen S-Atome umgekehrt von drei Cu-Atomen und einem Gruppe-III-Atom umgeben. Alle diese Strukturvarianten besitzen den Parameter u und eine Anionenverschiebung σ , deren Größe und Einfluss auf die Lagen der S-Atome von der jeweiligen Strukturvariante abhängt.

2.3. Chalkopyrit - das Filmmaterial

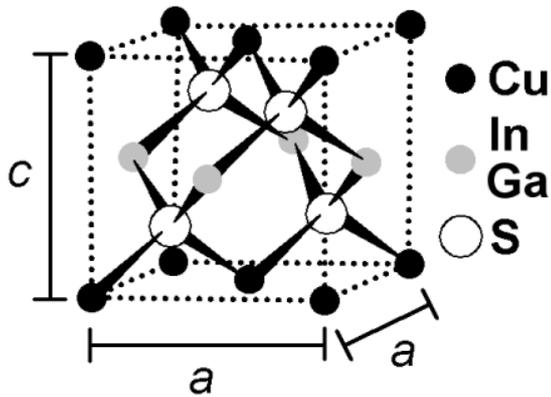


Abb. 2.6.: Tetragonale Einheitszelle der CuAu-Ordnung

Einheitsvektoren:

$$\vec{a}_1 = a \cdot (1, 0, 0)$$

$$\vec{a}_2 = a \cdot (0, 1, 0)$$

$$\vec{a}_3 = c \cdot (0, 0, 1)$$

atomare Basis: 2 Cu-, 2 In/Ga-, 4 S-Atome

Cu	In/Ga	S
$\vec{0}$	$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_3}{2}$	$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{4} + u \vec{a}_3$
$\frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{2}$	$\frac{\vec{a}_2 + \vec{a}_3}{2}$	$\frac{-\vec{a}_1 - \vec{a}_2}{4} + u \vec{a}_3$
		$\frac{-\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{4} - u \vec{a}_3$
		$\frac{\vec{a}_1 - \vec{a}_2}{4} - u \vec{a}_3$

Tab. 2.4.: Einheitsvektoren und atomare Basis der CuAu-Ordnung

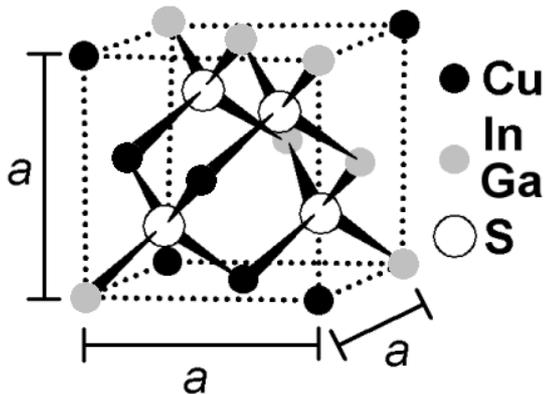


Abb. 2.7.: Rhomboedrische Einheitszelle der CuPt-Ordnung

Einheitsvektoren:

$$\vec{a}_1 = \left(c_2, \frac{1}{2} c_1, \frac{1}{2} c_1 \right)$$

$$\vec{a}_2 = \left(\frac{1}{2} c_1, c_2, \frac{1}{2} c_1 \right)$$

$$\vec{a}_3 = \left(\frac{1}{2} c_1, \frac{1}{2} c_1, c_2 \right)$$

atomare Basis: 1 Cu-, 1 In/Ga-, 2 S-Atome

Cu	In/Ga	S
$\frac{(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)}{2}$	$\vec{0}$	$\frac{1+u}{2} (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$
		$\frac{1-u}{2} (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$

Tab. 2.5.: Einheitsvektoren und atomare Basis der CuPt-Ordnung

2.3. Chalkopyrit - das Filmmaterial

Diese Strukturvarianten sind jedoch energetisch ungünstiger als die Chalkopyritstruktur und daher nur metastabil. Der für das CIGS wichtigste metastabile Ordnungstyp ist die tetragonale CuAu-Ordnung¹. Eine weitere metastabile Ordnung ist die rhomboedrische CuPt-Ordnung. Deren Gitterkonstante a hängt mit den Parametern c_1 und c_2 wie folgt zusammen:

$$a = \frac{1}{2}(c_1 + c_2) \quad (2.7)$$

Die letzte Strukturvariante, die hier beschrieben werden soll, zeigt eine ungeordnete Besetzung des Kationenuntergitters mit Kupfer- und Gruppe-III-Elementen. In diesem Fall liegt das Material in der bereits beschriebenen (Abb. 2.4, Tab. 2.2) kubischen Zinkblendestruktur vor. Dabei sind die Zn-Gitterplätze zu 50% mit Cu-Atomen und 50% mit Ga- und/oder In-Atomen statistisch besetzt.

2.4. Epitaxie

2.4.1. Allgemeines

Epitaxie bezeichnet die Einkristallzucht auf einer einkristallinen Unterlage, dem Substrat. Dazu werden die Atome der zu wachsenden Schicht dem Substrat angeboten, wofür viele Möglichkeiten existieren. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode ist die Molekularstrahlepitaxie, bei der das abzuscheidende Material dem Substrat aus der Gasphase angeboten wird. Mittels Verdampferquellen werden die einzelnen Elemente verdampft und in einem gerichteten Molekularstrahl auf das Substrat gebracht. Dabei muss die mittlere freie Weglänge größer als der Weg von den Quellen zum Substrat sein, um Wechselwirkungen der Depositatome untereinander und mit Restgasatomen zu vermeiden. Um dies sicherzustellen, findet der gesamte Prozess im Ultrahochvakuum (UHV) statt, was auch eine Verunreinigung der zu wachsenden Schicht einschränkt. Beim Auftreffen der Atome des Dampfstrahls auf das Substrat können diese abhängig von der Substrattemperatur reflektiert oder adsorbiert werden. Adsorbierte Atome können nun wieder desorbieren, auf der Oberfläche diffundieren,

¹ Beim CuInS₂ liegt die CuAu-Ordnung energetisch nur 2 meV/Atom über der Chalkopyritstruktur [16].

2.4.1. Allgemeines

über Festkörperdiffusion ins Substrat eindringen, chemische Reaktionen mit dem Substrat eingehen oder agglomerieren. Die Oberflächendiffusion ermöglicht es den Depositatomen, auf energetisch günstige Positionen zu gelangen, wodurch sich eine geordnete Oberflächenbelegung ergibt. Die Diffusionsgeschwindigkeit steigt mit ansteigender Substrattemperatur, weshalb eine möglichst hohe Substrattemperatur zur Herstellung strukturell hochwertiger Schichten vonnöten ist. Da das Substrat die Orientierung der wachsenden epitaktischen Schicht vorgibt, sollte Schichtmaterial und Substrat sowohl in ihrer Kristallsymmetrie als auch bezüglich ihrer Gitterkonstanten kompatibel sein. Man definiert die so genannte Gitterfehlانpassung f , deren Betrag möglichst klein sein soll, mit:

$$f = \frac{a_s - a_f}{a_f} \quad (2.8)$$

a_f Gitterkonstante des Filmmaterials
 a_s Gitterkonstante des Substrats

Je nach Wechselwirkung der Schichtatome mit dem Substrat können drei Wachstumsmodi [17,18] auftreten. Dies sind Lagenschichtwachstum, Inselwachstum und Stranski-Krastanov-Wachstum, die in Abb. 2.8 illustriert sind.

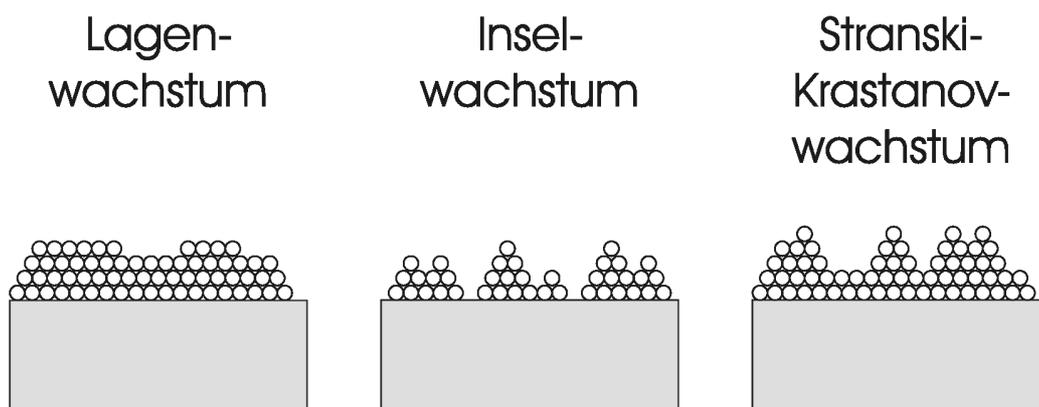


Abb. 2.8.: Die drei Wachstumsmodi der Epitaxie

2.4.1. Allgemeines

Das Lagenwachstum, oder Frank-van-der-Merwe-Wachstum, tritt bevorzugt bei der Homoepitaxie auf. Es bildet sich die nächste Monolage erst dann, wenn die vorhergehende abgeschlossen ist. Lagenwachstum bildet dadurch sehr glatte Schichten. Inselwachstum, auch als Vollmer-Weber-Wachstum [19] bezeichnet, ist oft bei Systemen zu finden, bei denen eine große Gitterfehlanpassung auftritt. Schichten, die in diesem Modus wachsen, zeigen eine große Rauigkeit. Beim Stranski-Krastanov-Wachstum [20] beginnt die Schicht im Lagenwachstum zu wachsen, geht jedoch nach wenigen Monolagen in Inselwachstum über. Auch hier ist mit erhöhter Schichtraugigkeit zu rechnen.

2.4.2. Chalkopyrit auf Silizium

Nach einigen allgemeinen Worten zur Epitaxie wird nun der für diese Arbeit relevante Fall der Epitaxie von CIGS auf Silizium beschrieben. Abbildung 2.9 und 2.10 zeigen die möglichen Orientierungen des Chalkopyrits auf den verwendeten Siliziumsubstraten der Orientierung (001) und (111). Dabei stellen die Quader die Chalkopyriteinheitenzellen dar, deren c-Achsen durch Pfeile markiert sind.

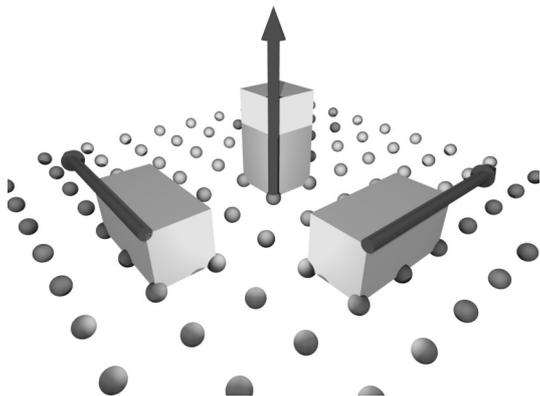


Abb. 2.9.: Die drei Wachstumsrichtungen von CIGS auf Si(001)

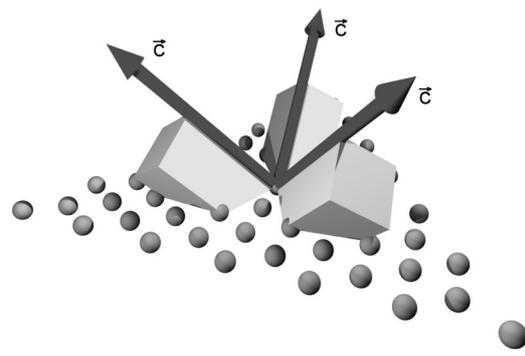


Abb. 2.10.: Die drei c-Achsenorientierungen von CIGS auf Si(111)

Auf Si(001) sind zwei Orientierungen ((100), (010)) äquivalent bezüglich der Substratoberfläche und werden mit gleichen Anteilen in der epitaktischen Schicht zu finden sein. Die (001)-Orientierung unterscheidet sich von den anderen beiden bei nicht verschwindender tetragonaler Verzerrung in der Gitterfehlanpassung und sollte somit

2.4.2. Chalkopyrit auf Silizium

mit anderer Wahrscheinlichkeit auftreten. Auf Si(111) sind alle drei Orientierungen äquivalent, so ist es zu erwarten, dass diese auf ebenen Substraten mit jeweils gleichen Anteilen auftreten [21].

Bestimmt man die Gitterfehlpassungen von CIS und CGS zum Silizium aus deren Gitterkonstanten [22], muss man beachten, dass sie aufgrund der tetragonalen Verzerrung von der Wahl des Gitterparameters oder der Netzebene abhängt. Den wesentlichen Einfluss auf den Epitaxieprozess hat die Fehlanpassung der Netzebenen, deren Normalen parallel zur Substratoberfläche liegen, also die lateralen Netzebenenabstände. Das sind für Si(001) die Netzebenen (100) und (001) und für Si(111) z.B. $(\bar{1}10)$ und $(\bar{1}\bar{1}4)$. Für die beiden Eckpunkte des quaternären CIGS-Systems CIS und CGS sind die Gitterfehlpassungen in Tab. 2.6 zusammengefasst.

Orientierung	Si(001)		Si(111)	
	(100)	(001)	$(\bar{1}10)$	$(\bar{1}\bar{1}4)$
CIS	-1,7 %	-2,4 %	-1,7 %	-2,2 %
CGS	1,6 %	3,7 %	1,6 %	3,0 %

Tab. 2.6.: Gitterfehlpassungen für CIS und CGS bezüglich verschiedener Netzebenen

Eine interessante Frage lautet nun: Wie müssen Ga und In gemischt werden, damit das CIGS perfekt an das Siliziumsubstrat angepasst ist? Tabelle 2.7 zeigt genau die Ga-Anteile, bei denen die Gitterfehlpassung der jeweils angegebenen Netzebene verschwindet, wenn man eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Ga-Anteil voraussetzt. Der Fakt, dass diese Werte von der betrachteten Netzebene abhängen, zeigt, dass eine perfekte Gitteranpassung, bei der die Gitterfehlpassung bezüglich aller Netzebenen verschwindet, nicht möglich ist.

Orientierung	Si(001)		Si(111)	
	(100)	(001)	$(\bar{1}10)$	$(\bar{1}\bar{1}4)$
Ga-Anteil	52 %	41 %	52 %	43 %

Tab. 2.7.: Ga-Anteile x in $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$, bei denen die Gitterfehlpassung verschwindet

3. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die Methoden vorgestellt, die zur Bestimmung der chemischen und strukturellen Eigenschaften der hergestellten epitaktischen Schichten verwendet wurden. Zur chemischen Analyse, d.h. zur Bestimmung der Zusammensetzung der CIGS-Schichten wurde die Rutherforddrückstreuung (Rutherford backscattering spectroscopy, RBS) verwendet. Zur Ermittlung der strukturellen Eigenschaften kamen die Transmissionselektronenmikroskopie (Transmission electron microscopy, TEM), zwei Methoden der Elektronenbeugung, nämlich die Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (Reflection high energy electron diffraction, RHEED) und die Feinbereichselektronenbeugung (Selected area electron diffraction, SAED), und die Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) zum Einsatz. Da ein Großteil der Ergebnisse dieser Arbeit aus Beugungsexperimenten, besonders aus der Röntgenbeugung, gewonnen wurde, widmet sich ein Absatz der kinematischen Beugungstheorie.

3.1. Rutherforddrückstreuung (RBS)

Die RBS ist eine Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (tiefenaufgelöst), Dicke und Rauigkeit dünner Filme. Dazu wird ein Strahl leichter Ionen auf die zu untersuchende Probe (Target) geschossen und die Anzahl rückgestreuter Ionen energieaufgelöst gemessen. Alle in dieser Arbeit verwendeten RBS-Messungen wurden am Beschleuniger JULIA (Jena University Linear Accelerator) durchgeführt. Dabei wurden He^+ -Ionen mit Energien von typischerweise 3,5 MeV als Ionenstrahl verwendet.

Im Innern des Targets treten Wechselwirkungen der α -Teilchen sowohl mit den Kernen als auch mit den Elektronen des Festkörpers auf. Wechselwirkungen mit den Atomkernen sind elastische und inelastische Stöße, von denen aber nur die elastischen betrachtet werden müssen. Inelastische Streuung bedeutet hier, dass eine Kernreaktion stattgefunden hat. Die Energie der He^+ -Teilchen E_0 wurde jedoch so gewählt, dass solche Prozesse nicht stattfinden können. Beim elastischen Stoßprozess verliert das

3.1. Rutherfordrückstreuung (RBS)

He⁺-Teilchen Energie an den Targetkern, die von der Masse des Kerns abhängt. Die Energie der rückgestreuten Ionen E_1 enthält demnach Informationen über die Masse der Targetatome und kann nach den Gleichungen 3.1 und 3.2 berechnet werden [23]. Neben den Massen von Sonden- und Targetkern M_P bzw. M_T geht der Streuwinkel θ in den kinematischen Faktor K ein. Um eine möglichst gute Massentrennung zu

erreichen, sollte, wenn $\frac{M_T}{M_P} > 3$, der Streuwinkel möglichst groß gewählt werden [23].

Ideal wäre $\theta = 180^\circ$, was jedoch experimentell nicht erreichbar ist, so dass am Beschleuniger JULIA der Detektor unter dem Winkel von 170° zum einfallenden Strahl steht.

$$E_1 = K E_0 \quad (3.1)$$

$$K = \left(\frac{\sqrt{1 - \left(\frac{M_P}{M_T} \sin \theta\right)^2} + \frac{M_P}{M_T} \cos \theta}{1 + \frac{M_P}{M_T}} \right)^2 \quad (3.2)$$

Die rückgestreute Intensität lässt sich mittels Gl. 3.3 berechnen. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt kann für kleine Projektilmassen ($M_P \ll M_T$) der Rutherford-Streuquerschnitt (Gl. 3.4) verwendet werden. Demnach ist die RBS für leichte Elemente wenig sensitiv.

3.1. Rutherfordrückstreuung (RBS)

$$\frac{dI}{d\Omega} = I_0 n_f \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (3.3)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_P Z_T e^2}{16 \pi \epsilon_0 E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (3.4)$$

$\frac{dI}{d\Omega}$	pro Raumwinkel rückgestreute Intensität
I_0	einfallende Intensität
n_f	Flächendichte des entsprechenden Elements in der Probe
$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	differentieller Wirkungsquerschnitt für Rutherfordrückstreuung
Z_P, Z_T	Ordnungszahl des Projektils und Targetatoms
E	Energie des Projektils

Die Wechselwirkung mit den Elektronen des untersuchten Festkörpers führt zur Abbremsung der Projektile. Unter Berücksichtigung dieses Energieverlustes erhält man für die Energie der rückgestreuten Teilchen:

$$E_1 = K(E_0 - g_{in} z) - g_{out} z \quad (3.5)$$

$$S = K g_{in} + g_{out} \quad (3.6)$$

$$E_1 = K E_0 - S z \quad \text{Energie-Tiefen-Konvertierung} \quad (3.7)$$

g	Bremsvermögen des Probenmaterials (energieabhängig [23]) Index: in/out - vor/nach dem Streuvorgang
z	Tiefe, bei der Rückstreuung stattgefunden hat
S	Stoppingfaktor

3.1. Rutherforddrückstreuung (RBS)

Mittels Gl. 3.7 kann eine Energie-Tiefen-Konvertierung durchgeführt werden. Damit erhält man Informationen über die Tiefe, in der sich der Stoßpartner befindet. Bezieht man zusätzlich die niederenergetische Flanke der Elementpeaks in die Auswertung ein, gewinnt man detaillierte Informationen über die Rauigkeit der untersuchten Probe in Form der Tiefenverteilung der Elemente.

$$Y_{rauh}(z) = Y_{glatt}(z) \left(1 - \int_0^z p(h) dh \right) \quad (3.8)$$

Y_{rauh}	Yield des rauhen Films
Y_{glatt}	Yield des simulierten glatten Films mit gleicher Zusammensetzung
$p(h)$	Höhenverteilung des Films

Unter Verwendung der Energie-Tiefen-Konvertierung (Gl. 3.7) ergibt sich für die Höhenverteilung [24,25,26] folgender Ausdruck:

$$p(h) = \frac{d \left(\frac{Y_{rauh}}{Y_{glatt}} \right)}{d E_1} S \quad (3.9)$$

Da die Abbremsung der α -Teilchen ein statistischer Prozess ist, wird dabei der Ionenstrahl beim Durchflug durch die Probe sowohl energetisch als auch angular aufgeweitet. Dieser Effekt wird auch als Energie- bzw. Winkel-Straggling bezeichnet. Das Energie-Straggling ist neben der Filmrauigkeit eine weitere Ursache für eine Modifizierung der niederenergetischen Flanke der Elementpeaks. Für eine quantitative Auswertung der Rauigkeit ist dies mit einzubeziehen.

Betrachtet man die wichtigen Größen Massenauflösung, Tiefenauflösung und Nachweisgrenze in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden α -Teilchen, so findet man unter Verwendung der gezeigten Formeln [27]: Mit steigender Projektilenergie verbessert sich die Massenauflösung, aber es verschlechtert sich die Tiefenauflösung und erhöht sich die Nachweisgrenze der Elemente. Die Energie des einfallenden Ionenstrahls ist demnach sorgfältig zu wählen.

3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Elektronenmikroskope werden in den Naturwissenschaften, der Medizin und Ingenieurwissenschaften eingesetzt. Die Idee zur Elektronenmikroskopie ist die Verbesserung des lateralen Auflösungsvermögens durch Verwendung von Elektronen anstatt von Photonen, wie bei der Lichtmikroskopie. Die Auflösungsgrenze beim Lichtmikroskop ist gegeben mit:

$$\delta_{min} = 0,61 \frac{\lambda}{N_A} \quad (3.10)$$

δ_{min}	Auflösungsgrenze
λ	Wellenlänge der verwendeten Strahlung
N_A	numerische Apertur des Objektivs

Die Auflösungsgrenze ist somit direkt proportional zur Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Für sichtbares Licht kann man, unter Verwendung einer Immersionsflüssigkeit, Strukturen nicht kleiner als zu 200 nm auflösen. Um kleinere Strukturen aufzulösen, ist man gezwungen, mit Strahlung kleinerer Wellenlänge zu arbeiten. Dafür bieten sich elementare Teilchen, insbesondere Elektronen, an. Nach de-Broglie gilt:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.11)$$

λ	de Broglie-Wellenlänge der Elektronen
h	Plancksches Wirkungsquantum
p	Impuls der Elektronen

Unter Verwendung des relativistischen Energiesatzes erhält man folgende Beziehungen für ein beschleunigtes Elektron:

3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} = m_0 c^2 + e U_B \quad (3.12)$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m_0 e U_B \left(1 + \frac{e U_B}{2 m_0 c^2} \right)}} \quad (3.13)$$

E	Gesamtenergie des Elektrons
c	Vakuumllichtgeschwindigkeit
m_0	Ruhemasse des Elektrons
e	Elementarladung
U_B	Beschleunigungsspannung

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten TEM-Bilder wurden an einem JEM 3010 (Fa. JEOL, Tokio (Japan)) aufgenommen. Dabei wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV gearbeitet, bei der man eine Wellenlänge von 1,97 pm erreicht.

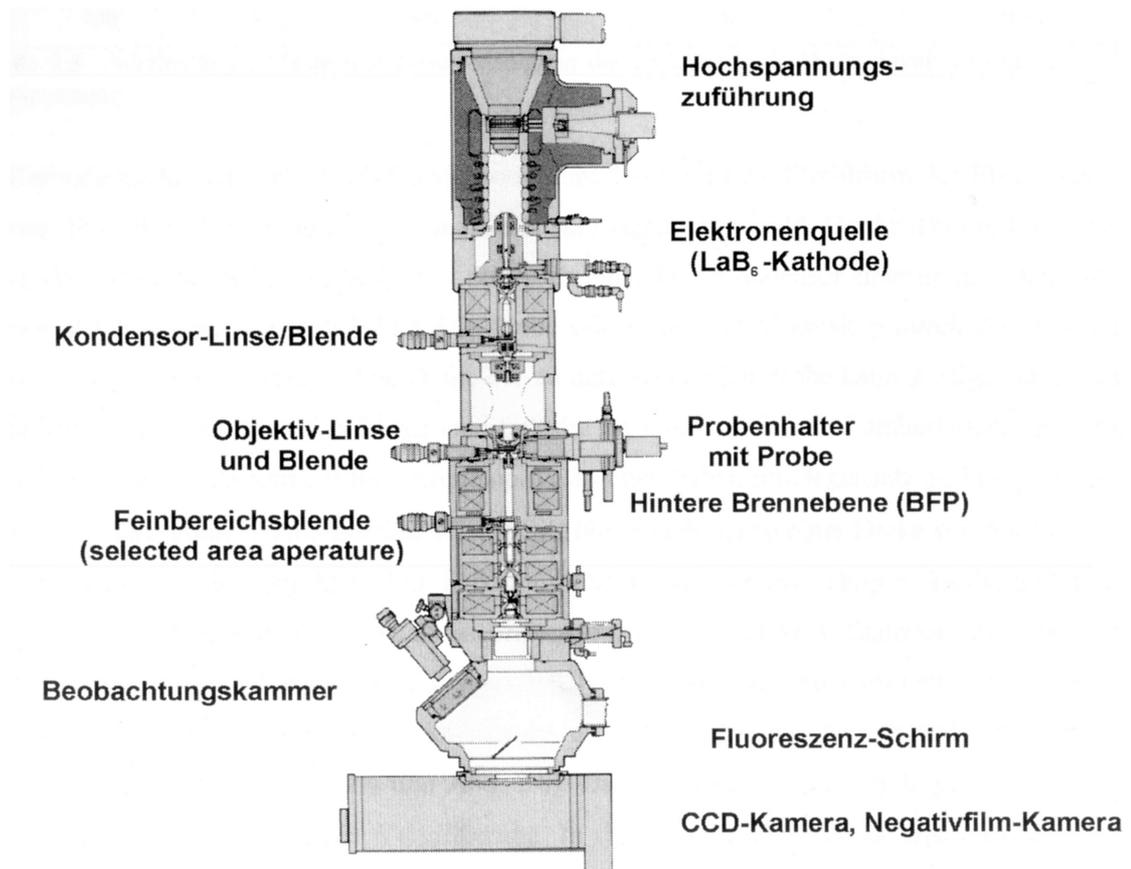


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung des Elektronenmikroskops JEM 3010 [28]

3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zum besseren Verständnis des Aufbaus eines Transmissionselektronenmikroskops ist in Abb. 3.1 ein Querschnitt des JEM 3010 dargestellt. Der Elektronenstrahl wird im oberen Bereich des Elektronenmikroskops in der Elektronenkanone mittels Glühemission erzeugt. Dieser wird beschleunigt und im nachfolgenden Kondensorsystem geformt. Für die konventionelle und hochaufgelöste TEM wird ein paralleler Elektronenstrahl erzeugt, welcher nun auf die Probe fällt. Aufgrund der, im Vergleich zu elektromagnetischer Strahlung, starken Wechselwirkung der Elektronen mit Materie darf die Probe nicht sehr dick sein (100 nm für konventionelle TEM, 20 nm für HRTEM). Unterhalb der Probe befindet sich das abbildende System, bestehend aus der Objektivlinse und Blenden. Dabei sorgt die Objektivlinse für den wesentlichen Teil der Vergrößerung. In der hinteren Brennebene der Objektivlinse entsteht ein Elektronenbeugungsbild. Mittels Blenden in der Objektivenebene werden verschiedene Darstellungsmodi ausgewählt. Die Feinbereichsblende ermöglicht Elektronenbeugung an ausgewählten Bereichen der Probe. Im unteren Bereich des Mikroskops wird das TEM-Bild entweder auf einem Fluoreszenzschirm oder einer CCD-Kamera sichtbar gemacht. Interessiert man sich für das Beugungsbild, muss dieses aus der hinteren Brennebene der Objektivlinse auf den Schirm oder die CCD-Kamera projiziert werden. Die Elektronenlinsen werden über Magnetfelder realisiert. Solche Linsen sind jedoch keinesfalls ideal, sie besitzen Linsenfehler wie sphärische und chromatische Aberration sowie Astigmatismus. Dabei sind die Linsenfehler von Elektronenlinsen, im Vergleich zu lichtoptischen Linsen, sehr groß. Die sphärische Aberration dominiert hierbei und muss bei der Berechnung des Auflösungsvermögens mit einbezogen werden.

$$\delta_{min} = \sqrt{\delta_{min, Abbe}^2 + \delta_{min, sAberration}^2} \quad (3.14)$$

δ_{min}	Auflösungsgrenze
$\delta_{min, Abbe}$	Auflösungsgrenze nach Abbescher Theorie
$\delta_{min, sAberration}$	Auflösungsgrenze aufgrund sphärischer Aberration

3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Es gilt näherungsweise:

$$\delta_{min} \approx 0,65 \sqrt[4]{C_s \lambda^3} \quad (3.15)$$

C_s	sphärische Aberration
λ	Wellenlänge der Elektronen

Mit den Parametern des JEM 3010 von $\lambda=1,97$ pm und $C_s=1,4$ mm erhält man eine untere Auflösungsgrenze von 0,21 nm. Beim Elektronenmikroskop wird also das Auflösungsvermögen nicht durch die Wellenlänge, sondern die Linsenfehler begrenzt.

Abhängig von der Strahlgeometrie und der Objektivblende werden verschiedene Abbildungsmodi realisiert. Zur konventionellen TEM zählt man u.a. die Hellfeld- und Dunkelfeldabbildung sowie die Feinbereichselektronenbeugung. Bei der Hellfeldabbildung durchstrahlt man die Probe entlang der optischen Achse des Mikroskops und stellt die Objektivblende so ein, dass nur der zentrale Hauptstrahl, also die nullte Beugungsordnung, durchgelassen wird. Möchte man eine bestimmte Phase der Probe sichtbar machen, bringt man einen für diese Phase charakteristischen Beugungsreflex ins Zentrum der Objektivblende. Dies erreicht man durch schräges Einstrahlen in die Probe unter dem für den ausgewählten Reflex spezifischen Beugungswinkel. Die Objektivblende wird wieder so eingestellt, dass nur diese eine Beugungsordnung durchgelassen wird. Bildinformationen anderer Phasen werden so ausgeblendet. Die Feinbereichselektronenbeugung wird in Abschnitt 3.3.3 behandelt.

Um atomare Auflösung zu erreichen, wird hochaufgelöste TEM (HRTEM) verwendet. Dazu strahlt man, wie bei der Hellfeldabbildung, entlang der optischen Achse ein. Jedoch wird die Objektivblende weit geöffnet, so dass mehrere Beugungsordnungen die Blende passieren können. Diese interferieren in der hinteren Brennebene der Objektivlinse und ergeben in der Bildebene ein Interferenzbild der Probe. Dieses ist im Idealfall ein stark vergrößertes Abbild der untersuchten Probe. In der Realität jedoch treten Linsenfehler auf und es liegt eine endliche Apertur der Objektivblende vor. Dies beeinflusst die Bildentstehung und kann durch eine Verwaschungsfunktion $t(x, y)$

3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

beschrieben werden, die mit der die Bildinformation enthaltenden Austrittswellenfunktion $\Psi(x, y)$ gefaltet wird. Die Intensitätsverteilung der Bildwellenfunktion berechnet sich mit:

$$I(x, y) = |\Psi(x, y) * t(x, y)|^2 \quad (3.16)$$

Ein HRTEM-Bild ist somit keine direkte Abbildung der Probe, es gehen auch die Parameter der TEM-Apparatur ein. Zur exakten Interpretation eines HRTEM-Bildes müssen Bildsimulationen unter Berücksichtigung der eingestellten Mikroskopparameter durchgeführt werden. Einen tieferen Einblick in die Transmissionselektronenmikroskopie erhält man in [28].

Ein prinzipielles Problem bei der TEM sind die hohen Anforderungen an die zu vermessenden Proben: Die Proben müssen elektrisch leitfähig sein und dürfen nur eine sehr begrenzte Dicke aufweisen. Insbesondere aufgrund der letzteren Anforderung ist eine sehr aufwändige Probenpräparation notwendig [29].

3.3. Beugungsmethoden

3.3.1. Allgemeines zur Beugung

Mittels Beugungsmethoden wird das reziproke Gitter von Festkörpern untersucht. Damit können Aussagen zu Symmetrie, Kristallstruktur und Gitterkonstanten der untersuchten Proben getroffen werden. Zur Beschreibung von Beugungserscheinungen kann die dynamische oder kinematische Beugungstheorie verwendet werden. Dabei ist die dynamische Beugungstheorie die genauere der beiden, bei der die exakte Ausbreitung des Wellenfeldes in der Probe mittels der Maxwellgleichungen bzw. der Schrödingergleichung sowie die Ein- und Auskopplung der Strahlung berechnet wird. Oft wird jedoch die wesentlich einfacher handhabbare kinematische Beugungstheorie verwendet. Hierbei wird nur elastische Einfachstreuung berücksichtigt. Ein Kriterium, wann welche Beugungstheorie zu verwenden ist, ist das Verhältnis der Intensität der abgebeugten Strahlung zur Intensität der einfallenden Strahlung. Ist dieses Verhältnis viel kleiner als eins, so ist die Verwendung der kinematischen Näherung gerechtfertigt,

3.3.1. Allgemeines zur Beugung

ansonsten muss der mathematische Apparat der dynamischen Theorie herangezogen werden. Dynamische Beugungstheorie muss danach hauptsächlich bei dicken ungestörten Einkristallen zum Einsatz gebracht werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten dünnen epitaktischen Schichten ist die Verwendung der kinematischen Näherung gerechtfertigt, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

3.3.2. Grundlagen der kinematischen Beugungstheorie

Ausgangspunkt ist eine ebene Welle, die an den Gitterpunkten der Probe genau einmal elastisch gestreut wird. Die abgebeugte Intensität erhält man durch phasengerechte Überlagerung der einzelnen gestreuten Wellen [30] (Gl. 3.17). Die Streuung pro Elektron hängt von der verwendeten Strahlung (Röntgenstrahlung, Elektronen) ab. Man findet, dass Elektronen aufgrund ihrer Ladung mit wesentlich höherer Wahrscheinlichkeit gestreut werden als Röntgenstrahlung. Der Streufaktor, der ebenfalls strahlungsartabhängig ist, hängt zusätzlich von der Sorte des Atoms bzw. Ions, an dem der Streuvorgang stattgefunden hat, ab. Man findet diese tabelliert in den Internationalen Tabellen der Kristallographie [31].

$$I(\Delta \vec{k}) = I_e \left| \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{\tau}} f(\Delta \vec{k}) e^{-i\Delta \vec{k}(\vec{R} + \vec{\tau})} \right|^2 \quad (3.17)$$

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0 \quad (3.18)$$

\vec{k}_0	Wellenvektor der einfallenden Welle
\vec{k}_1	Wellenvektor der abgebeugten Welle
$\Delta \vec{k}$	Streuvektor
\vec{R}	Gittervektor
$\vec{\tau}$	Vektor der atomaren Basis
$f(\Delta \vec{k})$	Streufaktor
I_e	Streuung pro Elektron
$I(\Delta \vec{k})$	Intensität der unter \vec{k}_1 abgebeugten Welle

3.3.2. Grundlagen der kinematischen Beugungstheorie

Gleichung 3.17 kann nun faktorisiert werden:

$$I(\vec{k}_0, \vec{k}_1) = I_e |F(\vec{k}_0, \vec{k}_1)|^2 G(\Delta \vec{k}) \quad (3.19)$$

$$G(\Delta \vec{k}) = \left| \sum_{\vec{R}} e^{-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{R}} \right|^2 \quad \text{Gitterfunktion} \quad (3.20)$$

$$F(\Delta \vec{k}) = \sum_{\vec{r}} f e^{-i\Delta \vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{Strukturfaktor} \quad (3.21)$$

Damit hat man den Einfluss von Gitter und atomarer Basis getrennt, da die Gitterfunktion nur vom Gitter und der Strukturfaktor nur von der atomaren Basis abhängt. Zur Bestimmung der Lage der Interferenzmaxima ermittelt man zunächst die Maxima der Gitterfunktion. Diese werden durch die von-Laue-Gleichung bzw. die äquivalente Bragg-Gleichung beschrieben.

$$\Delta \vec{k} = \vec{K} \quad \text{von-Laue-Gleichung} \quad (3.22)$$

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta \quad \text{Bragg-Gleichung} \quad (3.23)$$

$\Delta \vec{k}$	Streuvektor
\vec{K}	reziproker Gittervektor
n	Beugungsordnung
λ	Wellenlänge
d	Netzebenenabstand
Θ	Braggwinkel (Winkel zwischen Netzebene und einfallendem Strahl (Glanzwinkel))

Der Netzebenenabstand kann für rechtwinklige Kristallsysteme berechnet werden mit:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3.24)$$

h, k, l	Millersche Indizes der Netzebenen
a, b, c	Gitterkonstanten

3.3.2. Grundlagen der kinematischen Beugungstheorie

Anhand der Bragg-Gleichung sieht man, dass die Wellenlänge in der Größenordnung der zu untersuchenden Strukturen sein muss. Insbesondere muss gelten $\lambda \leq 2d_{hkl}$. Da die Netzebenenabstände in der Größenordnung von 1 Å liegen, kommen als Strahlungsarten zum einen die Röntgenstrahlung und zum anderen Teilchenstrahlen zum Einsatz. Für Teilchenstrahlen werden aufgrund der einfachen Erzeugung und Beschleunigung häufig Elektronen verwendet. Deren Wellenlänge kann über die Energie eingestellt werden (siehe Abschnitt 3.2).

3.3.3. Feinbereichselektronenbeugung (SAED)

Die Feinbereichselektronenbeugung (Selected Area Electron Diffraction) ist ein spezieller Abbildungsmodus beim TEM (siehe Abschnitt 3.2). Das Beugungsbild entsteht nach Transmission des Elektronenstrahls durch die Probe in der hinteren Brennebene der Objektivlinse. Es wird von dort auf einen Fluoreszenzschirm bzw. eine CCD-Kamera projiziert. Mittels der Feinbereichsblende wird ein kleiner Teil des Beugungsbildes ausgewählt, wodurch man die Beugungsinformationen aus einem bestimmten Bereich der Probe erhält. Damit kann man bei Dünnschichtsystemen den Film unbeeinflusst vom Substrat untersuchen.

Bei der TEM, insbesondere der SAED, treten die Begriffe Zone und Zonenachse auf: Eine Schar von Netzebenen, deren Schnittkanten parallel verlaufen, nennt man eine Zone. Die Richtung der Schnittkanten wird als Zonenachse mit den Indizes [uvw] bezeichnet, über die eine Zone eindeutig bestimmt ist. Die Zugehörigkeit einer Netzebene (hkl) zur Zone [uvw] wird beschrieben über [32]:

$$hu + kv + lw = 0 \quad (3.25)$$

Die Indizes der Zonenachse [uvw], gebildet aus den zwei Netzebenen ($h_1k_1l_1$) und ($h_2k_2l_2$), berechnet sich mit:

$$\begin{aligned} u &= k_1l_2 - l_1k_2 \\ v &= l_1h_2 - h_1l_2 \\ w &= h_1k_2 - k_1h_2 \end{aligned} \quad (3.26)$$

3.3.3. Feinbereichselektronenbeugung (SAED)

Bei der TEM wird mit der Zonenachse die Richtung des einfallenden Elektronenstrahls bezüglich der Probe bezeichnet. Sie zeigt somit die Orientierung der Probe an.

Aufgrund der hohen Energie des Elektronenstrahls ist der Wellenvektor des einfallenden Strahls \vec{k}_0 sehr groß und sind die Beugungswinkel sehr klein. Demnach ist die Fläche, auf der sich der Wellenvektor des abgebeugten Strahls \vec{k}_1 bewegt, nahezu eine Ebene. Die Reflexe, die sich in dieser Ebene befinden, sind aufgrund der kleinen Schichtdicke der durchstrahlten Probe keine Punkte mehr, sondern Stäbe begrenzter Länge. Dadurch ist die Streubedingung (von-Laue-Gleichung) für eine große Anzahl an Reflexen erfüllt. Im Beugungsbild findet man nun alle nach der Beugungstheorie erlaubten Reflexe, welche Gl. 3.25 erfüllen. Damit kann eine Reflexindizierung vorgenommen und das Beugungsbild interpretiert werden.

3.3.4. Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED)

Beim RHEED verwendet man Elektronenenergien von einigen 10keV. Die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten RHEED-Bilder wurden alle bei einer Energie von 30keV aufgenommen. Anders als bei der SAED wird hier der Elektronenstrahl streifend auf die Probe eingestrahlt. Der Einstrahlwinkel bezüglich der Probe betrug bei dem verwendeten RHEED-System 5° . Abbildung 3.2 zeigt die Entstehung des Beugungsbildes bei RHEED.

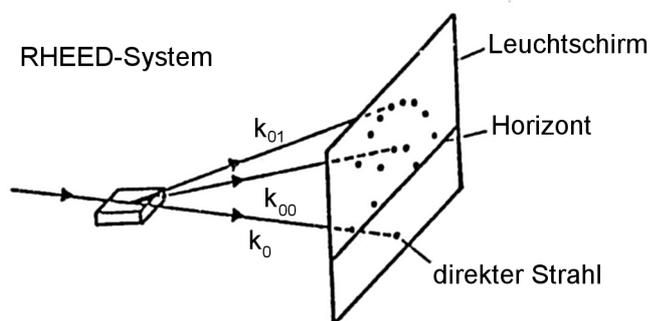


Abb. 3.2.: Bildentstehung bei RHEED [11]

3.3.4. Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED)

Aufgrund des kleinen Einstrahlwinkels dringt der Elektronenstrahl nur in die Oberfläche der Probe ein, von der man somit die Beugungsinformationen erhält. RHEED ist also, zumindest für glatte Proben, eine oberflächensensitive Beugungsmethode. Dadurch sieht der Elektronenstrahl auch nur das zweidimensionale Gitter der Probenoberfläche. Das reziproke Gitter ist nun kein Punktgitter mehr, sondern besteht aus Stäben, die senkrecht zur Oberfläche stehen [11]. Das bedeutet: Die von-Laue-Gleichung (Gl. 3.22) ist stets für eine Koordinate automatisch erfüllt. Ein RHEED-Bild einer ebenen Oberfläche zeigt Abb. 3.3a systematisch.

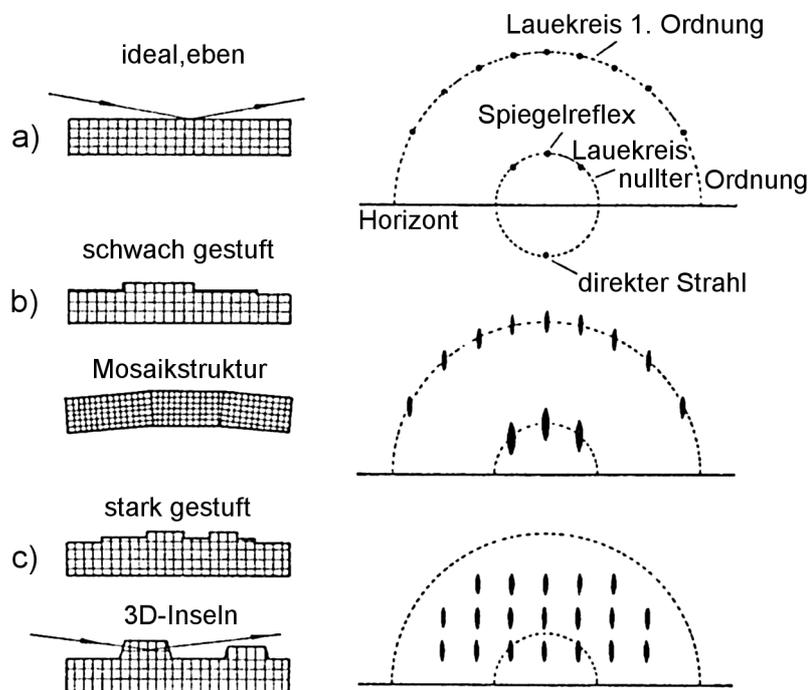


Abb. 3.3.: Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf das RHEED-Bild [11]

Hier liegen die Beugungsreflexe auf Ringen. Beinhaltet die Oberfläche leichte Stufen oder eine Mosaikstruktur, verschmieren die Reflexe zu Stäbchen (siehe Abb. 3.3b). Bei stark gestuften Oberflächen bzw. bei Inselwachstum wird der Elektronenstrahl nicht mehr nur an der Oberfläche gebeugt, sondern dringt auch in den Festkörper ein. Dieser Modus entspricht der Geometrie beim TEM. Dementsprechend erhält man auch ein in Abb. 3.3c gezeigtes Beugungsbild mit Reflexen auf parallelen Geraden. Die bei

3.3.4. Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED)

RHEED-Untersuchungen erhaltenen Bilder sind also stark abhängig von der Morphologie der Probe, man erhält somit auch Informationen über deren Oberflächenrauheit.

3.3.5. Röntgenbeugung (XRD)

Bei der Röntgenbeugung wird Röntgenstrahlung als zu beugende Strahlung verwendet. Röntgenstrahlung kann sehr einfach mittels einer Röntgenröhre erzeugt werden. Weiterhin kann mittels eines Synchrotrons mit erheblich größerem Aufwand sehr intensive Röntgenstrahlung mit in weiten Bereichen wählbaren Eigenschaften produziert werden. Röntgenstrahlung besitzt die Eigenschaft, nur schwach mit Materie zu wechselwirken, wodurch sie tief ins Innere eines Materials eindringen kann¹. Dadurch erhält man mittels Röntgenbeugung Informationen über die ganze Tiefe einer Probe. Die Methode der Röntgenbeugung wurde in Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung von Gitterkonstanten und zur Untersuchung des Auftretens der metastabilen CuAu-Ordnung eingesetzt.

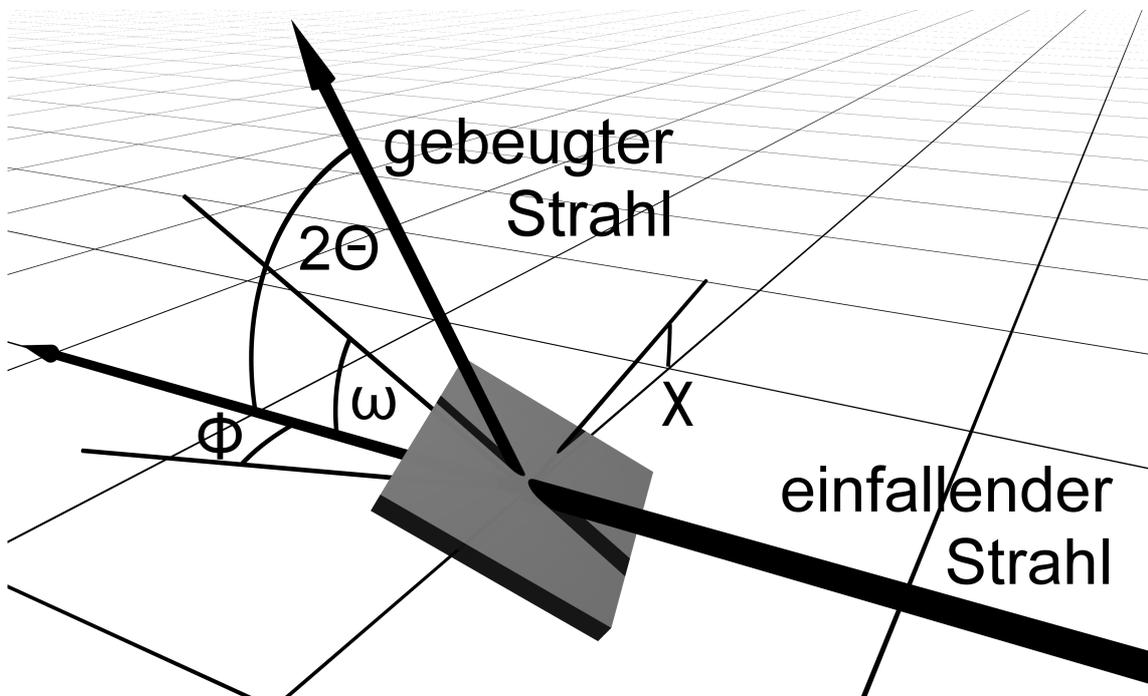


Abb. 3.4.: Geometrie und wichtige Winkel bei der Röntgenbeugung

¹ Die Absorptionslänge von Röntgenstrahlung der Wellenlänge von 1 Å beträgt für Silizium 248 μm .

3.3.5. Röntgenbeugung (XRD)

Abbildung 3.4 veranschaulicht die für die Messungen in dieser Arbeit verwendete Geometrie. Die in der Röntgenröhre bzw. am Synchrotron erzeugte Röntgenstrahlung fällt auf die Probe und wird dort unter dem Winkel 2Θ gebeugt. Der gebeugte Strahl tritt wieder aus der Probe aus und dessen Intensität wird am Detektor gemessen. Dabei ist Θ der in der Bragg-Gleichung (Gl. 3.23) auftretende Braggwinkel. Zur Orientierung der Probe auf eine bestimmte Netzebene kann die Probe in verschiedene Richtungen gekippt werden. Der Kippwinkel um die Achse des einfallenden Strahls wird mit χ , der nach oben in Richtung des gebeugten Strahls mit ω bezeichnet. Zusätzlich kann die Probe in der hier durch ein Gitternetz eingezeichneten Ebene um einen Winkel Φ gedreht werden. Zur Untersuchung des reziproken Gitters der Probe können eine Vielzahl verschiedener Scans durchgeführt werden, die nach den dabei variierten Winkeln benannt werden. Drei wichtige Methoden [33], nämlich den $\omega - 2\Theta$ -, ω - und Φ -Scan, werden im Folgenden vorgestellt. Beim $\omega - 2\Theta$ -Scan werden sowohl der Detektor (2Θ) als auch die Probe (ω) gedreht und zwar 2Θ doppelt so weit wie ω . Damit fällt die Normale der untersuchten Netzebene während des gesamten Scans mit der Winkelhalbierenden von einfallendem und gebeugtem Strahl zusammen. Das heißt, es findet über den gesamten Scan hinweg Braggreflexion an derselben Netzebenenchar statt. Das Maximum der abgebeugten Intensität findet man unter dem Winkel, für den die Bragg-Gleichung erfüllt ist. Der $\omega - 2\Theta$ -Scan ist somit von herausragender Bedeutung, da mit diesem die Bestimmung von Netzebenenabständen möglich ist, welche die Grundlage zur Gitterkonstantenbestimmung sind. Ein $\omega - 2\Theta$ -Scan wird auch als Messung in Bragg-Brentano-Geometrie bezeichnet. Mit dem ω -Scan nimmt man so genannte Rockingkurven auf. Dabei stellt man Probe und Detektor auf einen bestimmten Reflex ein und verkippt leicht die Probe um den Winkel ω . Damit kann man die Lage und Orientierungsverteilung einer Netzebenenchar bestimmen. Der letzte hier vorgestellte Scan ist der Φ -Scan, bei dem nach Orientierung auf einen bestimmten Reflex nur der Winkel Φ variiert wird. Dabei wird oft ein Winkel von 360° abgedeckt, womit man feststellen kann, wie oft ein Reflex vorkommt. Man kann damit also Aussagen über die Kristallsymmetrie und das epitaktische Wachstum machen.

3.3.5. Röntgenbeugung (XRD)

Abhängig von der Orientierung der Probe und der Lage der Netzebenen in der Probe werden verschiedene Geometrien bei der XRD verwendet. Die in Abb. 3.4 gezeigte Geometrie heißt Messung in Reflexion, da hier der einfallende und gebeugte Strahl auf derselben Seite der Probe liegen. Liegt die zu untersuchende Netzebene parallel zur

Probenoberfläche, gilt $\omega = \frac{2\Theta}{2}$. Den zur Netzebene gehörenden Reflex bzw. die

Messung nennt man symmetrisch. Gilt diese Bedingung nicht mehr, ist χ jedoch etwa Null, so spricht man von asymmetrischer Messung. Dabei kann es vorkommen, dass der gebeugte Strahl die Probe durchdringt, was zu einer Transmissionsgeometrie führt. Um Messungen in Transmission durchführen zu können, wird jedoch hochintensive Röntgenstrahlung, wie man sie z.B. am Synchrotron findet, benötigt. Möchte man symmetrisch messen und dennoch zur Probenoberfläche geneigte Netzebenen untersuchen, kann man die Probe um $\Phi=90^\circ$ drehen und um den Winkel χ verkippen. Die dabei untersuchten Reflexe werden als schief bezeichnet. Einen tieferen Einblick in die Röntgenstrukturanalyse wird in [34,35] gegeben.

4. Versuchsanordnungen

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden die Dienste einer Vielzahl technischer Geräte in Anspruch genommen, von denen die beiden wichtigsten hier beschrieben werden. An der Molekularstrahlepitaxieanlage NEBULA wurden alle epitaktischen CIGS-Schichten hergestellt. Ihrem Aufbau und ihrer Funktionsweise widmet sich der erste Abschnitt. Es folgt die Beschreibung der Großforschungsanlage Europäische Synchrotronstrahlungsquelle (European synchrotron radiation facility, ESRF), an der ein Großteil der Röntgenuntersuchungen der CIGS-Schichten durchgeführt wurde.

4.1. Molekularstrahlepitaxieanlage NEBULA

Die gesamte Schichtherstellung inklusive Substratvorbehandlung fand in der MBE-Anlage NEBULA (Fa. Pink, Wertheim) statt; siehe Abb. 4.1 und Abb. 4.2.



Abb. 4.1.: Foto der MBE-Anlage NEBULA

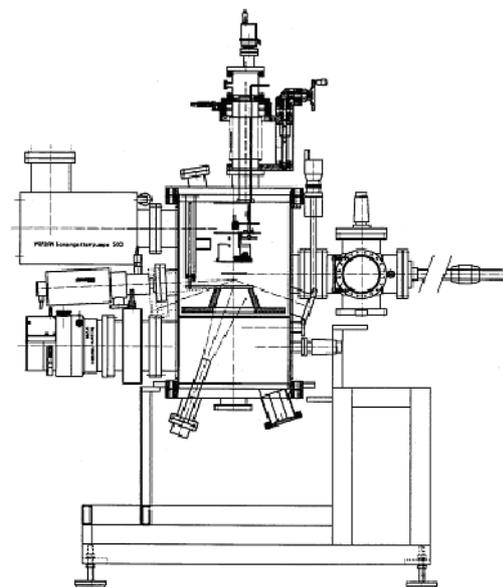


Abb. 4.2.: Prinzipskizze der MBE-Anlage NEBULA

4.1. Molekularstrahlepitaxieanlage NEBULA

Sie besteht aus zwei Vakuumkammern, der Hauptkammer und der Schleuse, die durch ein Plattenventil voneinander getrennt sind. Beide werden durch jeweils eine Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer, Asslar) mit Membranpumpe (Fa. Vacuubrand, Wertheim) als Vorpumpe gepumpt. Der Turbomolekularpumpe der Hauptkammer ist zusätzlich ein Baffle vorgeschaltet, welches aus schräg gestellten, gekühlten Kupferblechen besteht und einen Teil des korrosiven Schwefels und Galliums vor der Pumpe abfängt. Das Pumpensystem der Hauptkammer wird ergänzt durch eine Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe (beide Fa. Varian, Torino Italien). Damit wird ein Enddruck nach dem Ausheizen von unter 10^{-10} mbar erreicht. Im oberen Teil der Kammer befindet sich der Substrathalter, der auf Temperaturen bis zu 1500K geheizt werden kann. Im unteren Teil der Anlage befindet sich, vom Substratbereich durch einen Cryoshroud abgetrennt, der Quellenraum. Dort befinden sich die zur Bereitstellung des Molekularstrahles benötigten Verdampferquellen. Es wird für jedes Element eine eigene Quelle verwendet: Die Metalle Kupfer (99.9999%), Indium (99.9999%), Gallium (99.9999%) und Aluminium werden aus kommerziellen Effusionszellen (Fa. VTS Createc, Erligheim) verdampft, während der Schwefelstrahl (99.9995%) von einer in der Arbeitsgruppe entwickelten Drei-Stufen-Cracker-Quelle [36] bereitgestellt wird. Die Metallquellen bestehen aus einem beheizten Tiegel aus pyrolitischem Bornitrid, der das Dampfsgut enthält, sowie einer Hot-Lip-Heizung im oberen Bereich der Quelle, die ein Kondensieren von Metalltröpfchen unterdrückt. Bei der Al-Quelle ist die Hot-Lip-Heizung durch eine Kühlung ersetzt, um das stark benetzende Aluminium vom Heraus kriechen aus der Quelle abzuhalten. Alle Quellen sind aufgrund der Arbeit mit Schwefelradikalen komplett aus Molybdän aufgebaut. Dies schützt sie vor einer zu schnellen Korrosion.

Der Fluss der Beschichtungsatome wird nun mittels der Quellentemperatur eingestellt, wie Gl. 4.1 zeigt. Zusätzlich geht noch die Geometrie der Quelle ein, die mit einem konstantem Faktor in Gl. 4.1 eingebracht werden kann.

$$\Phi \sim \frac{N_A e^{\frac{-\Delta H}{RT}}}{2\sqrt{MRT}} \quad (4.1)$$

Φ	Fluss der Beschichtungsatome
N_A	Avogadrokonstante
R	universelle Gaskonstante
M	Molare Masse der Beschichtungsatome
T	Quellentemperatur
ΔH	Verdampfungsenthalpie des Verdampfermaterials

4.2. Europäische Synchrotronstrahlungsquelle ESRF

Viele der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgenuntersuchungen konnten am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble (Frankreich)) getätigt werden. Synchrotronstrahlung ist hochintensive Röntgenstrahlung, die beim Beschleunigen geladener Teilchen entsteht. Abbildung 4.3 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Synchrotrons: Im Linearbeschleuniger Linac werden die Elektronen vorbeschleunigt. Sie gelangen in das Booster-Synchrotron, wo sie ihre Energie von 6 GeV erhalten. Von dort werden sie in den Speicherring, der einen Umfang von 844 m besitzt, eingekoppelt.

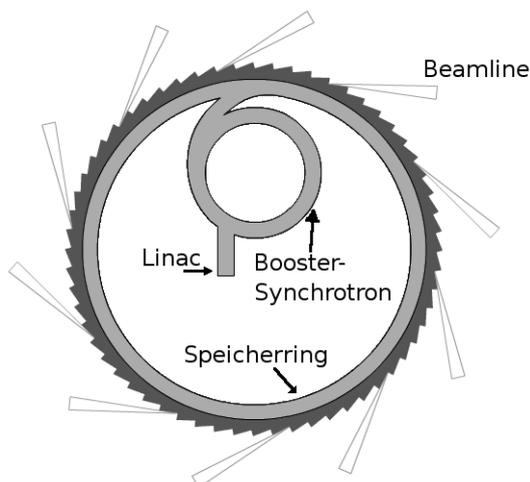


Abb. 4.3.: Prinzipskizze des Synchrotrons [37]

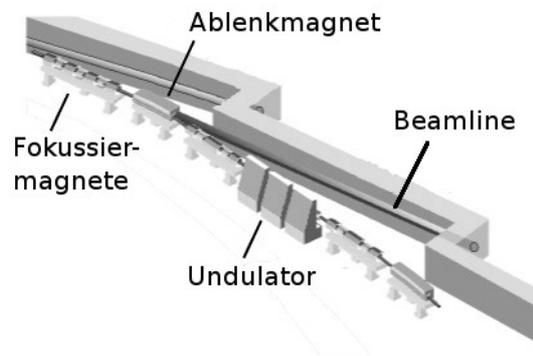


Abb. 4.4.: Der Speicherring im Detail [37]

4.2. Europäische Synchrotronstrahlungsquelle ESRF

Die Röntgenstrahlung entsteht dann an Ablenkmagneten oder Undulatoren und gelangt in die Beamline (siehe Abb. 4.4). An Ablenkungsmagneten wird der Elektronenstrahl im Magnetfeld um einige Grad abgelenkt und sendet dabei Röntgenstrahlung aus. Undulatoren bestehen aus einer Reihe entgegengesetzt gerichteter Magneten, deren Felder den Elektronenstrahl auf eine wellenförmige Bahn zwingen. Die Elektronen strahlen damit mehrfach hintereinander Röntgenwellen ab, die untereinander konstruktiv interferieren und so einen hochintensiven Röntgenstrahl erzeugen.

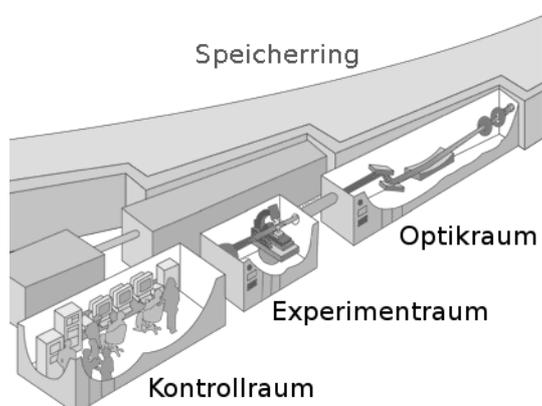


Abb. 4.5.: Aufbau einer Beamline [37]



Abb. 4.6.: 6-Kreis-Diffraktometer von ROBL

Die Beamline des Forschungszentrums Rossendorf ROBL [38], an der die Experimente für diese Arbeit durchgeführt wurden, befindet sich am Ablenkmagneten BM20. Den allgemeinen Aufbau einer Beamline illustriert Abb. 4.5. Im Optikraum wird der Strahl an die experimentellen Anforderungen¹ angepasst. Daran schließt sich der Experimentraum an. An ROBL stand ein 6-Kreis-Diffraktometer (Fa. Huber) zur Verfügung. Alle Winkel werden mit Schrittmotoren eingestellt und vom Kontrollraum über eine Steuersoftware angesteuert. Die Winkelauflösung ist besser als $0,001^\circ$. Der Probenstisch kann zusätzlich in alle drei Raumrichtungen verschoben werden. Dabei beträgt die Genauigkeit in z-Richtung $1\mu\text{m}$ und in x-, bzw. y-Richtung $10\mu\text{m}$. Als Detektor wurde ein Szintillationsdetektor verwendet.

¹ ROBLs Optikraum enthält einen Si-Doppelmonochromator mit zwei Kollimatorsiegeln, womit ein Energiebereich von 6 bis 33 keV genutzt werden kann.

5. Präparation

Die Herstellung einer epitaktischen Schicht gliedert sich in zwei aufeinander aufbauende Schritte. Der erste Schritt, der im ersten Abschnitt beschrieben wird, ist die Substratvorbehandlung. Hierbei wurden verschiedene Methoden bezüglich der Qualität der dabei präparierten Substratoberflächen und der Praktikabilität untersucht. Im zweiten Abschnitt folgt die Beschreibung des auf die Substratvorbehandlung folgenden Schichtwachstums.

5.1. Vorbehandlung der Substrate

Epitaxie bedeutet Einkristallzucht auf einkristallinem Substrat. Als Substratmaterial wurden kommerzielle 4"-Siliziumwafer der Orientierungen (001) und (111) verwendet. Die (111)-orientierten Si-Wafer hatten größtenteils einen Fehlschnitt (off-cut) von ca. 4° . Entnimmt man einen Wafer aus seinem Behältnis, so hat dieser auf der Oberfläche eine dünne Oxidschicht¹, welche vor dem eigentlichen Epitaxieprozess entfernt werden muss. Dafür sind im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Methoden getestet worden. Deren Erfolg wurde mittels RHEED (30 keV Elektronen) untersucht.

5.1.1. HF-Dip

Als erste Methode zum Entfernen der nativen Oxidschicht eines Si-Wafers wird die Behandlung mit Flusssäure beschrieben. Beim so genannten HF-Dip wird der Siliziumwafer im ersten Schritt in Flusssäure gelegt. Deren Konzentration betrug dabei 5%, die Expositionszeit 90 s. Dabei zersetzt sich die SiO_2 -Schicht auf dem Wafer und zurück bleibt eine H-terminierte hydrophobe Si-Oberfläche. Um HF-Reste von der Siliziumoberfläche zu entfernen, wird der Wafer anschließend kurz mit destilliertem Wasser abgespült. Bei erfolgreichem HF-Dip perlt das Wasser von der Substratoberfläche ab. Der Wafer muss nun noch auf den Substrathalter montiert und in die Schleuse gelegt werden. Abb. 5.1 zeigt auf der rechten Seite ein RHEED-Bild eines so vorbehandelten Wafers. Im Vergleich zum RHEED-Bild eines unbehandelten Wafers

¹ Die native Oxidschicht besitzt eine Dicke von etwa 20 - 40 Å.

5.1.1. HF-Dip

auf der linken Seite der Abbildung findet man eine klare Verbesserung. Es sind mehr Reflexe zu sehen und der Anteil an diffuser Streuung ist zurückgegangen. Allerdings sind die Reflexe etwas unscharf, was auf eine nichtideale Oberfläche hindeutet. Als Ursache kommt als erster Punkt ein unvollständiges Entfernen der Oxidschicht durch zu kurzes Ätzen in Frage, was jedoch unwahrscheinlich ist [39]. Als zweiter Punkt muss die Verweildauer des Substrats an Luft angesprochen werden, welche durch den Einbau in den Substralthaler ca. 5 min betrug. Obwohl die H-terminierte Si-Oberfläche nicht langzeitstabil ist, erfolgt eine Oxidation nicht in so kurzer Zeit [39]. Insofern sind Kontaminationen der Oberfläche durch z.B. Kohlenstoff aufgrund unzureichender Reinheit der zur Verfügung stehenden Chemikalien denkbar.

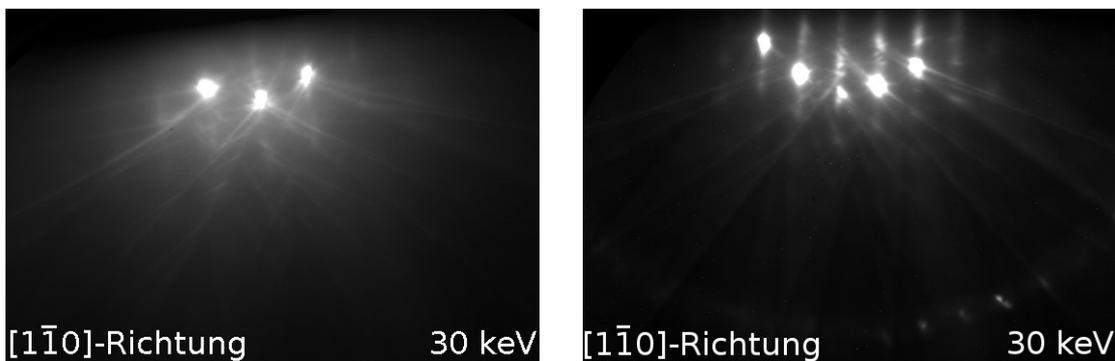


Abb. 5.1.: RHEED-Bild eines Si(111)-Wafers nach dem HF-Ätzen (rechts) im Vergleich zum RHEED-Bild eines unbehandelten Wafers (links)

5.1.2. Temperaturbehandlung

Die zweite Methode zur Entfernung der Oxidschicht ist die Behandlung mit hoher Temperatur. Dazu wurde der Wafer im Ultrahochvakuum (UHV) für etwa 10 min bei 1100 K bis 1400 K getempert. Dabei sollten Verunreinigungen von der Oberfläche, hauptsächlich Wasser, verdampfen und sich die Oxidschicht zersetzen. Abbildung 5.2 zeigt das Resultat im Vergleich zum unbehandelten Wafer. Es ist ein Fortschritt zu erkennen in Form von scharfen Reflexen, welche jedoch auf Geraden und nicht auf Ringen liegen. Dies ist ein Hinweis auf eine erhöhte Oberflächenrauheit. Deren Ursache ist im Restgas zu finden, das hauptsächlich aus reaktivem Schwefel besteht, welcher die Siliziumoberfläche ätzt.

5.1.2. Temperaturbehandlung

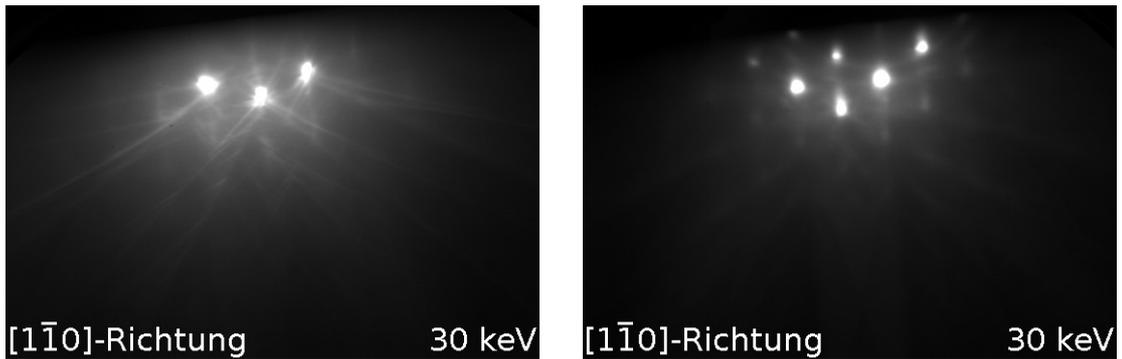


Abb. 5.2.: RHEED-Bild eines Si(111)-Wafers nach der Temperaturbehandlung (rechts) im Vergleich zum RHEED-Bild eines unbehandelten Wafers (links)

5.1.3. Ga-Behandlung

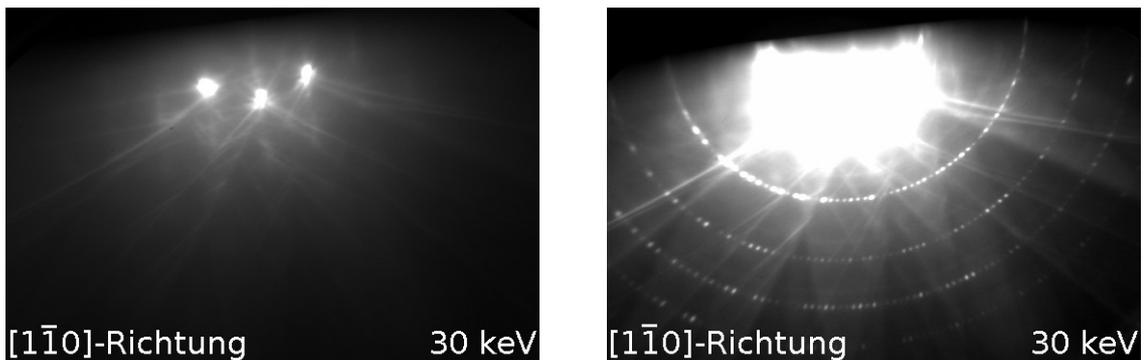


Abb. 5.3.: RHEED-Bild eines Si(111)-Wafers nach Ga-Behandlung (rechts) im Vergleich zum RHEED-Bild eines unbehandelten Wafers (links)

Die dritte hier beschriebene Methode der Entfernung der Oxidschicht ist die Behandlung mit einem Gruppe-III-Element [40]. Dazu wurde das Substrat für 20 min bei einer Temperatur von etwa 1250K dem Dampfstrahl der entsprechenden Metallquelle ausgesetzt. Es stellte sich heraus, dass die Behandlung mit dem Element Ga die besten Resultate lieferte. Es finden dabei Reaktionen folgender Art statt:

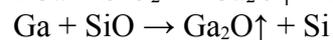
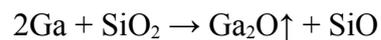


Abbildung 5.3 zeigt ein nach der Ga-Behandlung aufgenommenes RHEED-Bild im Vergleich zu einem unbehandelten Si-Wafer. Es zeigt deutlich die 7×7 -Überstruktur einer sauberen und glatten Si(111)-Oberfläche [41,42].

5.1.4. S-Behandlung

Eine weitere Möglichkeit der Substratvorbehandlung ist die Behandlung des Wafers mit Schwefel. Der Verlauf der S-Behandlung ist für beide Substratorientierungen in Abb. 5.4 und Abb. 5.5 illustriert: Man beginnt das Substrat im Schwefelstrahl zu heizen. Beobachtet man dabei das Restgasspektrum, findet man ein Ansteigen des Anteils der Masse 60. Dies geschieht im Falle eines Si(111)-Substrates bei etwa 1200 K, bei Si(001)-Substraten bei 1400 K. Eine Verbindung, deren Elemente zusammen die Massenzahl von 60 ergeben, kann aus einem Atom Silizium (Massenzahl 28) und einem Atom Schwefel (Massenzahl 32) zusammengesetzt werden. Diese SiS-Verbindung entsteht durch eine Reaktion des heißen Siliziumsubstrats mit reaktiven S-Radikalen. Der Schwefel ätzt somit die Si-Oberfläche. Das Substrat hält man nun für 10 min auf Temperatur und kühlt es dann ab. Fällt der Anteil der Masse 60 wieder ab, endet der Ätzwvorgang. Man schließt nun den Hauptshutter, um das Substrat aus dem Schwefelstrahl zu entfernen. Der Prozess wird mittels Restgasanalyse überwacht.

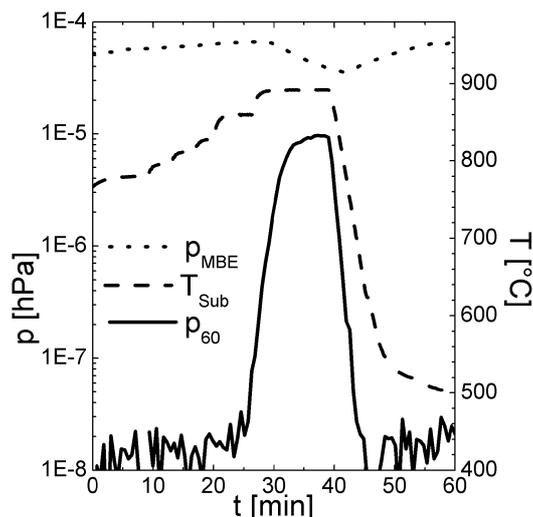


Abb. 5.4.: Temperatur- und Druckverlauf der S-Behandlung eines Si(111)-Wafers

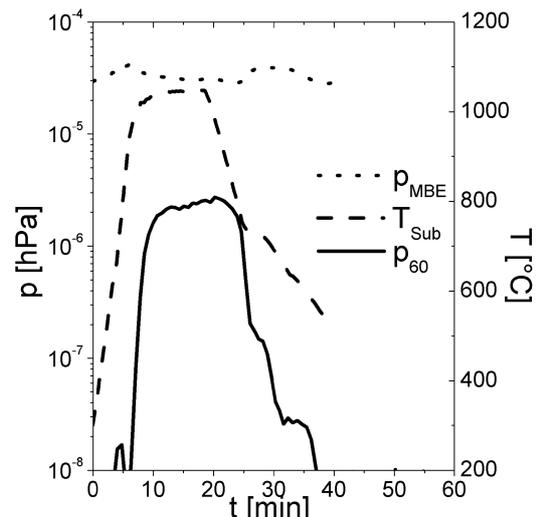


Abb. 5.5.: Temperatur- und Druckverlauf der S-Behandlung eines Si(001)-Wafers

5.1.4. S-Behandlung

Der Erfolg der S-Behandlung wurde ebenfalls mittels RHEED überprüft. Die beiden RHEED-Bilder in Abb. 5.6 für Si(111) und Abb. 5.7 für Si(001) zeigen eine klare Reflexstruktur. Es liegt somit eine saubere und geordnete Oberfläche vor. Die Reflexe liegen auch hier auf parallelen Geraden statt auf Ringen, was auf eine erhöhte Oberflächenrauheit, verursacht durch das Schwefelätzen, schließen lässt [26].

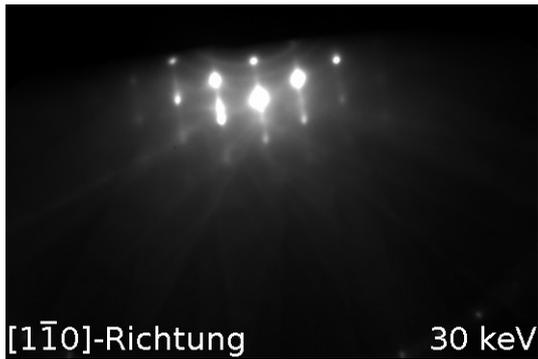


Abb. 5.6.: RHEED-Bild eines Si(111)-Wafers nach S-Terminierung



Abb. 5.7.: RHEED-Bild eines Si(001)-Wafers nach S-Terminierung

5.1.5. S-Terminierung

An die Entfernung der Oxidschicht schließt sich die S-Terminierung an. Die S-Terminierung verläuft ähnlich der S-Behandlung. Das Substrat wird auf die Temperatur gebracht, bei der der Ätzprozess durch die S-Radikale einsetzt. Es wird aber nur 1 min auf dieser Temperatur gehalten und dann langsam im S-Strahl abgekühlt. Nachdem der Ätzprozess aufgrund einer zu niedrigen Substrattemperatur aussetzt, beginnt das eigentliche Terminieren, also das Absättigen der freien Bindungen auf der Substratoberfläche. Unterschreitet die Substrattemperatur 900 K, schließt man den Hauptshutter und beendet damit die Terminierung. Diese Behandlung führt abhängig von der Substratorientierung zu Si(111)4x4-S- bzw. Si(001)1x1-S-Oberflächen, wie dies mit Hilfe von LEED nachgewiesen wurde [43,44,45,46]. Mittels RHEED konnten diese Überstrukturen aufgrund der Oberflächenrauheit nicht beobachtet werden.

5.2. Herstellung der Chalkopyritschichten

Nach erfolgreicher Substratvorbehandlung kann nun das Schichtwachstum stattfinden. Die Verdampferquellen werden auf die gewünschte Temperatur gebracht, deren Shutter geöffnet und das Substrat aufgeheizt. Sind alle Parameter im Gleichgewicht, wird die Substratrotation eingeschaltet und der Hauptschutter geöffnet. Der Prozess wird mittels RGA überwacht. Die Bedampfung wird durch Schließen des Hauptschutters und der Quellenschutter beendet.

Die Eigenschaften der so hergestellten Schichten hängen von verschiedenen für die Bedampfung eingestellten Parametern ab. Diese sind die Substrattemperatur, die Temperaturen der Verdampferquellen und der Schwefeldampfdruck. Die Substrattemperatur beeinflusst die Beweglichkeit der Depositatome auf der Substratoberfläche. Um strukturell hochwertige Schichten zu erhalten, sollte sie möglichst hoch gewählt werden. Unterhalb einer bestimmten Temperatur, die abhängig von der Gesamtaufdampfrate ist, ist keine Epitaxie mehr möglich. Die Temperaturobergrenze ist gegeben durch die Reaktion des in der zu wachsenden Schicht enthaltenen Kupfers mit dem Siliziumsubstrat. Sie liegt beim CIS auf Si(111), abhängig von dessen Zusammensetzung, bei ca. 850K [47]. Die Temperaturen der Verdampferquellen bestimmen die Flüsse der Verdampfermaterialien und somit deren Aufdampfraten. Über das Verhältnis der Aufdampfraten wird die Zusammensetzung der Schicht eingestellt. Hierbei ist zu beachten, dass die Quellenflüsse zusätzlich von deren Füllständen abhängt. Schwefel als flüchtiges Element wird im Überschuss angeboten, wobei der maximale S-Dampfdruck von der MBE-Anlage vorgegeben ist und bei etwa $8 \cdot 10^{-5}$ mbar liegt.

Nach Abkühlen des Substrats wird eine erste in-situ-Untersuchung mittels RHEED durchgeführt. Weitere Untersuchungen werden ex-situ durchgeführt, wofür der 4"-Wafer in kleinere Proben zerschnitten werden muss. Jede Schicht wird anhand von mindestens zwei Proben bezüglich chemischer Zusammensetzung mittels RBS

untersucht. Zur strukturellen Analyse wurden Röntgenbeugung (XRD) und Elektronenmikroskopie (TEM, SAED) herangezogen. Die Ergebnisse werden in den nächsten Kapiteln diskutiert.

5.3. Zusammenfassung

Vergleicht man die verschiedenen Methoden des Entfernens der Oxidschicht von Si-Wafern HF-Dip, Temperaturbehandlung, Ga-Behandlung und S-Behandlung, lassen sich folgende Aussagen tätigen: Die Ga-Behandlung führt zu den strukturell hochwertigsten und chemisch reinsten Substratoberflächen. Die hochgeordnete Si(111)7x7-Überstruktur kann sich nur bei sehr sauberen Si-Oberflächen ausbilden. Ein weiterer Vorteil der Ga-Behandlung ist die Tatsache, dass sie eine glatte Substratoberfläche hinterlässt. Der Nachteil dieser Methode ist der relativ große zeitliche und materielle (Gallium) Aufwand. Die S-Behandlung ist ebenfalls eine Methode, die Oxidschicht von Si-Wafern zuverlässig zu entfernen. Sie hinterlässt eine geordnete und saubere, aber raue Oberfläche. Der zeitliche Aufwand dieser Methode ist etwas geringer als bei der Ga-Behandlung. In dem entwickelten Epitaxieprozess folgt aber im Anschluss an das Entfernen der Oxidschicht stets eine S-Terminierung, bei der die Substratoberfläche erfahrungsgemäß aufgeraut wird. Damit entfällt der Vorteil einer glatten Si-Oberfläche bei der Ga-Behandlung. Weiterhin kann die S-Terminierung ohne Zeitverzögerung direkt an die S-Behandlung anschließen. Die günstigste Methode der Substratvorbehandlung ist demnach die S-Behandlung mit angeschlossener S-Terminierung, welche zur Herstellung des größten Teils der epitaktischen Schichten eingesetzt wurde. Das Freiheizen und besonders das HF-Ätzen bieten weniger gute Voraussetzungen für die nachfolgende Epitaxie.

Zur Schichtherstellung ist zusammenfassend zu sagen, dass das hier vorgestellte Verfahren sehr gut zur Herstellung epitaktischer Cu(In,Ga)S₂-Schichten geeignet ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden über 300 epitaktische CIS-, CGS- und CIGS-Schichten hergestellt. In den folgenden Kapiteln werden die vielfältigen strukturellen Eigenschaften dieser Schichten näher beleuchtet und diskutiert.

6. Chemische Zusammensetzung

Die Beschreibung der Eigenschaften epitaktischer CIGS-Filme beginnt mit diesem Kapitel, welches sich mit der chemischen Zusammensetzung der Proben beschäftigt.

Der quaternäre Verbindungshalbleiter $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ (CIGS) geht aus den beiden ternären Halbleitern CuInS_2 (CIS) und CuGaS_2 (CGS) hervor. Dies kann zum einen durch Mischen beider Verbindungen erfolgen oder durch Austauschen einzelner Gruppe-III-Atome einer Spezies durch Atome der jeweils anderen. Im ersten Fall erhält man eine Mischung aus CIS- und CGS-Kristalliten, im zweiten Fall eine chemische Verbindung. Die chemische Summenformel ist in beiden Fällen identisch. Der Parameter x wird in dieser Arbeit als Ga-Anteil (an den Kationen) bezeichnet und kann errechnet werden mit:

$$x = \frac{[\text{Ga}]}{[\text{Ga}] + [\text{In}]} \quad (6.1)$$

x	Ga-Anteil der Schicht ($0 \leq x \leq 1$)
$[\text{Ga}]$	Konzentration von Ga-Atomen
$[\text{In}]$	Konzentration von In-Atomen

Die oben genannte chemische Formel $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ beschreibt aber nur den Idealfall einer 1:1:2-Stöchiometrie. Aufgrund des breiten Existenzbereiches der Chalkopyrite [43] können hiervon Abweichungen auftreten. Abweichungen vom idealen Verhältnis der Kationen der Gruppe I und Gruppe III zueinander beschreibt man mit der Molekularitätsabweichung:

$$\Delta m = \frac{[\text{Cu}]}{[\text{In}] + [\text{Ga}]} - 1 \quad (6.2)$$

Δm	Molekularitätsabweichung
$[\text{Cu}]$	Konzentration von Cu-Atomen
$[\text{Ga}]$	Konzentration von Ga-Atomen
$[\text{In}]$	Konzentration von In-Atomen

6. Chemische Zusammensetzung

Abbildung 6.1 zeigt eine Auswahl von RBS-Spektren verschiedener epitaktischer CIGS-Filme, sortiert nach deren Ga-Anteilen. Als epitaktisch werden Filme bezeichnet, deren RHEED-Bilder scharfe Reflexe und keine Ringe zeigen. Alle hier gezeigten RBS-Spektren wurden mit einer He^+ -Energie von 3,5 MeV gemessen. Anhand der hochenergetischen Flanken der Peaks kann nun eine Elementzuordnung getroffen werden. Dazu werden die kinematischen Faktoren benötigt, welche für die zu erwartenden Elemente in Tab. 6.1 aufgelistet sind.

Element	kinematischer Faktor	Energie der hochenergetischen Flanke
Si	0,5655	1,979 MeV
Cu	0,7783	2,724 MeV
In	0,8706	3,047 MeV
Ga	0,7959	2,786 MeV
S	0,6074	2,126 MeV

Tab. 6.1.: Kinematische Faktoren der zu erwartenden Elemente bei einer Einstrahlenergie von 3,5 MeV

So findet man die Elemente Indium, Gallium, Kupfer und Schwefel (in dieser Reihenfolge von hohen zu niedrigen Energien) in den Spektren. Nun wurde als Substratmaterial Silizium verwendet, was sich in einem Yield-Anstieg im RBS-Spektrum bei 1,979 MeV niederschlagen müsste. Sucht man diesen Anstieg des Yields, so findet man eine Verschiebung des Anstiegs zu niedrigeren Energien hin abhängig von der Dicke der darüber liegenden CIGS-Schicht. Dieser Energieverlust entsteht beim Durchdringen der epitaktischen Schicht durch die He^+ -Teilchen. Die Energieverschiebung zeigt so, dass die Schichten das Substrat vollständig bedecken. Betrachtet man die Anstiege der Yield-Flanken, so findet man, dass diese für die niederenergetischen Flanken kleiner sind als für die hochenergetischen. Dies ist in einer Schichtraugigkeit begründet. Die Form des rückseitigen Abfallens der Yields lässt auf eine normalverteilte Höhenverteilung schließen.

6. Chemische Zusammensetzung

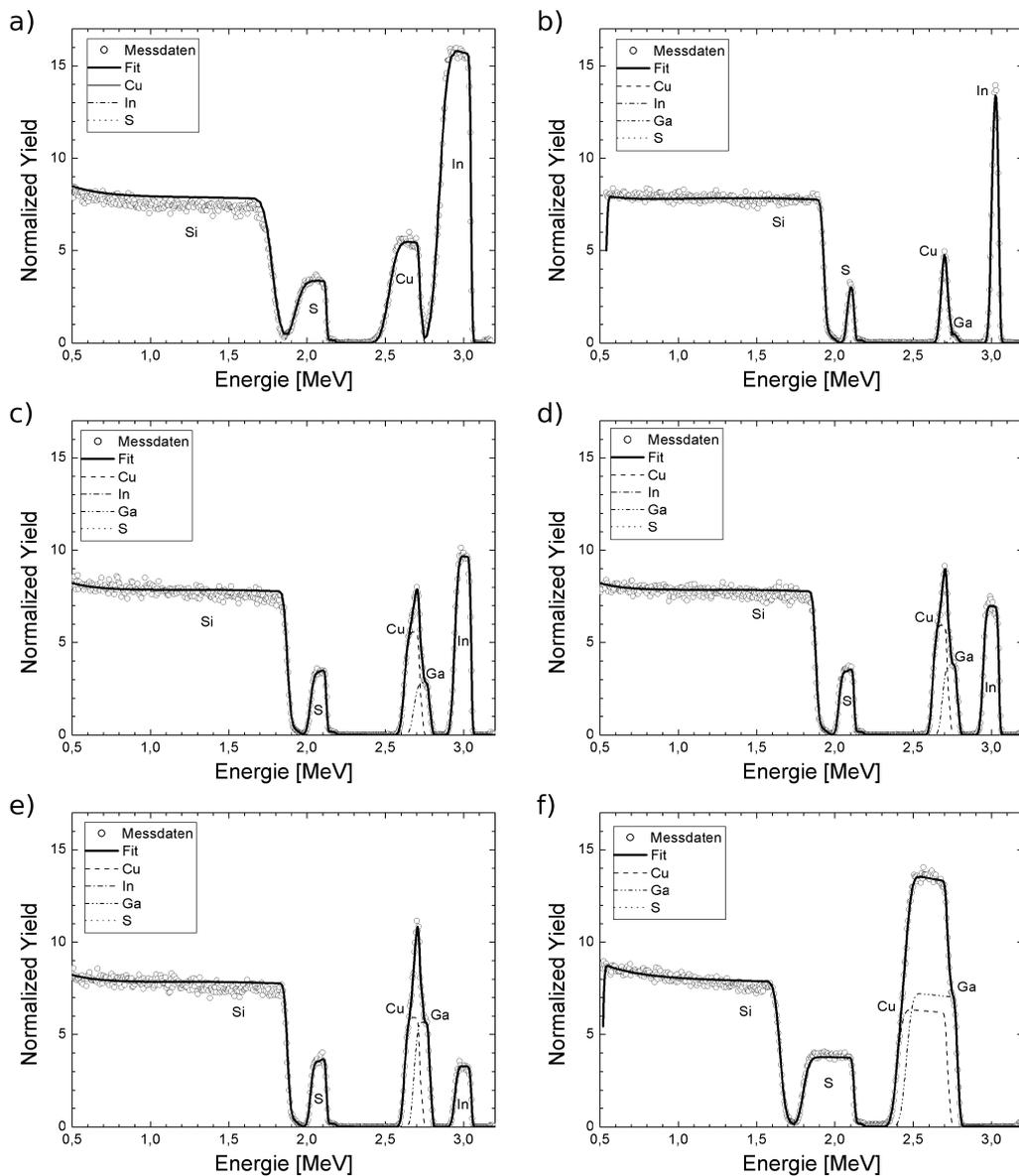


Abb. 6.1.: RBS-Spektren epitaktischer CIGS-Filme verschiedener Zusammensetzung

a)	3989 Å	$Cu_{0,98}In_{1,01}S_{2,01}$	$x = 0,00$	$\Delta m = -0,02$
b)	877 Å	$Cu_{1,00}In_{0,92}Ga_{0,09}S_{2,01}$	$x = 0,09$	$\Delta m = -0,01$
c)	2138 Å	$Cu_{0,97}In_{0,59}Ga_{0,43}S_{2,01}$	$x = 0,42$	$\Delta m = -0,06$
d)	2071 Å	$Cu_{1,01}In_{0,42}Ga_{0,56}S_{2,01}$	$x = 0,57$	$\Delta m = 0,03$
e)	2230 Å	$Cu_{0,98}In_{0,19}Ga_{0,82}S_{2,01}$	$x = 0,81$	$\Delta m = -0,03$
f)	7311 Å	$Cu_{1,00}Ga_{1,00}S_{2,00}$	$x = 1,00$	$\Delta m = 0,00$

Die RBS-Spektren erlauben es, auch Aussagen zur Verteilung der Elemente über die gesamte Dicke der Filme zu tätigen. Betrachtet man dazu den Verlauf der Elementpeaks über die Energie, findet man eine konstante Höhe, bzw. leichten Anstieg aufgrund des energieabhängigen Streuquerschnitts, über den gesamten Peak hinweg. Das heißt: Der

6. Chemische Zusammensetzung

Anteil eines jeden Elements hängt nicht von der Tiefe in der Schicht ab, die gezeigten Filme sind also homogen. Aus der Höhe eines Elementpeaks bestimmt man also den Anteil des Elements in der Schicht. Verfolgt man dies für die einzelnen Elemente, so fällt der Anteil von Indium von den Teilabbildungen a) bis f), während der Anteil an Gallium entsprechend steigt. Die Höhe des Cu-Yields zeigt eine leichte Variation, während der Yield des Schwefels im Wesentlichen konstant bleibt. Die Breite der Elementpeaks ist ein Maß für die Schichtdicke, die bei den hier gezeigten Spektren von 877 Å bis 7311 Å reicht.

Anhand der RBS-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass CIGS-Schichten über einen großen Bereich chemischer Zusammensetzungen hergestellt werden konnten. Als wichtigster Punkt ist dabei zu nennen, dass Schichten jedes Ga-Anteils x von 0 bis 1 homogen kristallisieren. Es wurde keine Phasentrennung beobachtet, man findet also keine Mischungslücke beim $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$. Der Halbleiter CIGS zeigt sich außerdem tolerant gegenüber Abweichungen von der idealen 1:1:2-Stöchiometrie. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Homogenität der Filme über die gesamte Schichtdicke hinweg.

7. Mikrostruktur

Einen detaillierten Einblick in die Mikrostruktur der CIGS-Schichten wird in diesem Kapitel gegeben. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit der elementaren Frage, sind die aufgedampften CIGS-Schichten Verbindungshalbleiter oder Gemische aus CIS- und CGS-Kristalliten? Im zweiten Abschnitt werden Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung in atomarer Auflösung präsentiert, wobei der Beweis für die Epitaxie erbracht wird. Die Frage, ob und unter welchen Bedingungen Verzwillingung auftritt, wird im dritten Abschnitt dieses Kapitels beantwortet. Im vierten Abschnitt wird der Frage nachgegangen, ob eine Überstruktur in den Schichten vorliegt. Als Untersuchungsmethoden wurden die Röntgenbeugung (XRD), die hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und die Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED) genutzt.

7.1. CIGS - ein Verbindungshalbleiter

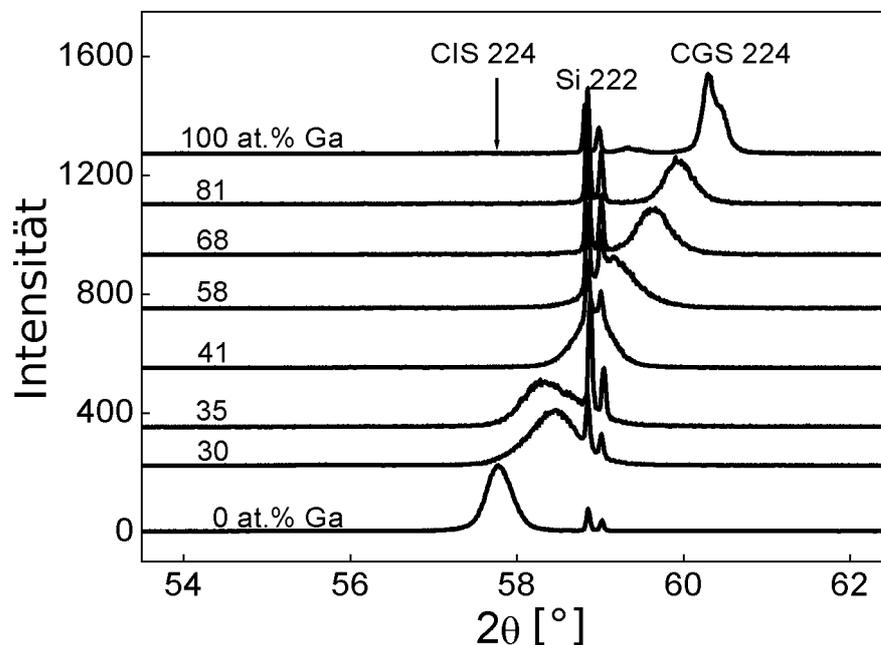


Abb. 7.1.: ω - 2θ -Scans epitaktischer CIGS-Filme von unterschiedlichem Ga-Anteil

7.1. CIGS - ein Verbindungshalbleiter

Sind die CIGS-Schichten Gemische aus CIS- und CGS-Kristalliten oder echte Verbindungshalbleiter? Dazu wurden ω - 2Θ -Scans (XRD) um den verbotenen Si(222)-Reflex von CIGS-Filmen gemacht. Diese Diffraktogramme sind in Abb. 7.1 mit Angabe des Ga-Anteils der Schichten dargestellt. Die Aufspaltung des Si(222)-Reflexes ist im Cu- $K\alpha_1/K\alpha_2$ -Dublett begründet. Der CIS(224)-Reflex liegt aufgrund der größeren Gitterkonstante links vom Si-Reflex, der CGS(224)-Reflex rechts vom Si-Reflex. Der Chalkopyritreflex der CIGS-Filme wandert nun mit steigendem Ga-Anteil stetig vom CIS zum CGS. Das bedeutet, dass die CIGS-Filme echte Verbindungen sind. Wären sie Gemische aus CIS und CGS, würde sowohl der CIS- als auch der CGS-Reflex bei allen CIGS-Schichten auftreten, was nicht beobachtet wird.

7.2. Struktur in atomarer Auflösung

Ein näherer Blick auf die innere Struktur der epitaktischen Schichten gelingt mit der hochaufgelösten Transmissionselektronenmikroskopie, mit der atomare Auflösung erreicht werden kann. Die folgenden Abbildungen zeigen TEM-Bilder verschiedenstöchiometrischer CIGS-Filme. Das Substratmaterial ist jeweils Si(111). Die Wachstumsrichtung des Chalkopyrits ist also $[221]_{\text{ch}}$. Alle Bilder sind Querschnittsaufnahmen in $[110]_{\text{ch}}$ -Zonenachse. Zum Ersten ist zu erkennen: Alle hier abgebildeten Filme zeigen epitaktisches Wachstum! In Abbildung 7.2 ist das Interface zwischen Substrat und Film zu sehen, welches hier 7 Monolagen dick ist. Die Struktur der epitaktischen Filme ist gekennzeichnet durch eine hohe Dichte an Stapelfehlern nahe an diesem Interface. Stapelfehler sind charakterisiert durch Unregelmäßigkeiten in der Stapelfolge. Die ideale Stapelfolge lautet ABCABC. Nun können z.B. einzelne Ebenen fehlen (ABABC) oder ein Umkehren der Wachstumsrichtung (ABCBA) eintreten. Die Koexistenz von Domänen entgegengesetzter Stapelfolgen heißt Verzwillingung. Die Grenzflächen solcher Bereiche sind Zwillingsgrenzen.

7.2. Struktur in atomarer Auflösung

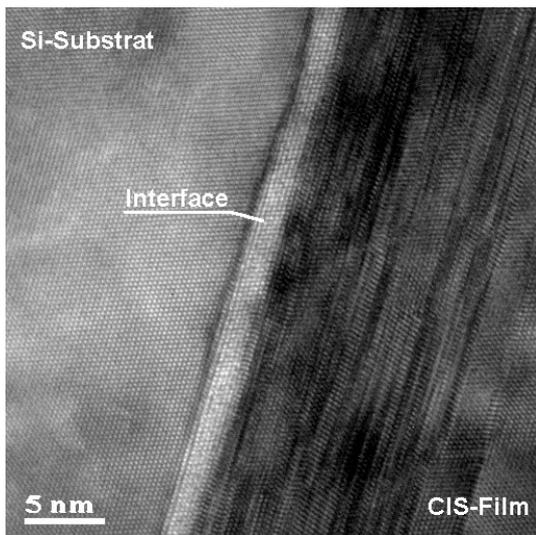


Abb. 7.2.: HRTEM-Bild eines epitaktischen CIS-Filmes

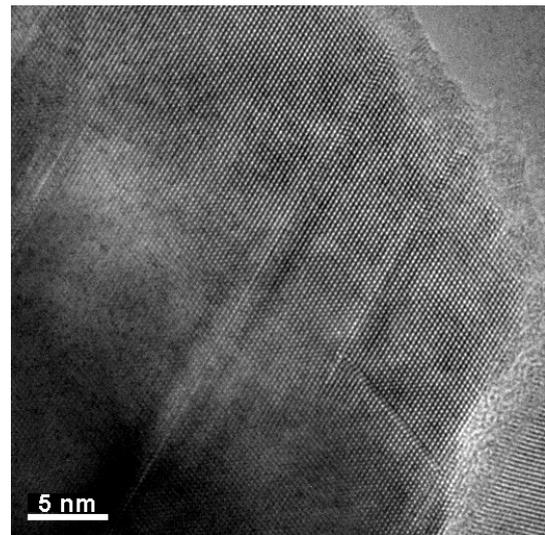


Abb. 7.3.: HRTEM-Bild eines epitaktischen CIGS-Films mit 42% Ga-Anteil

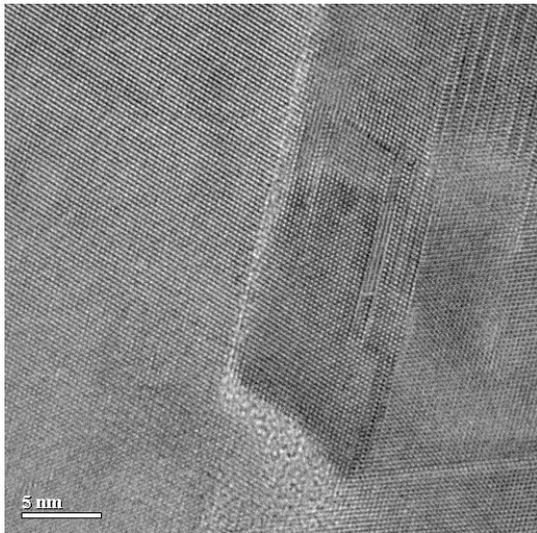


Abb. 7.4.: HRTEM-Bild eines epitaktischen CIGS-Films mit 68% Ga-Anteil

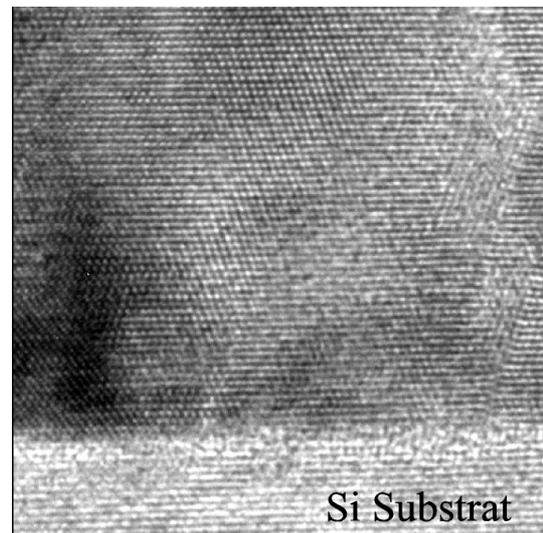


Abb. 7.5.: HRTEM-Aufnahme eines epitaktischen CGS-Films

Neben solch defektreichen Gebieten existieren aber auch Bereiche mit perfektem Kristallwachstum, wie Abb. 7.6 zeigt.

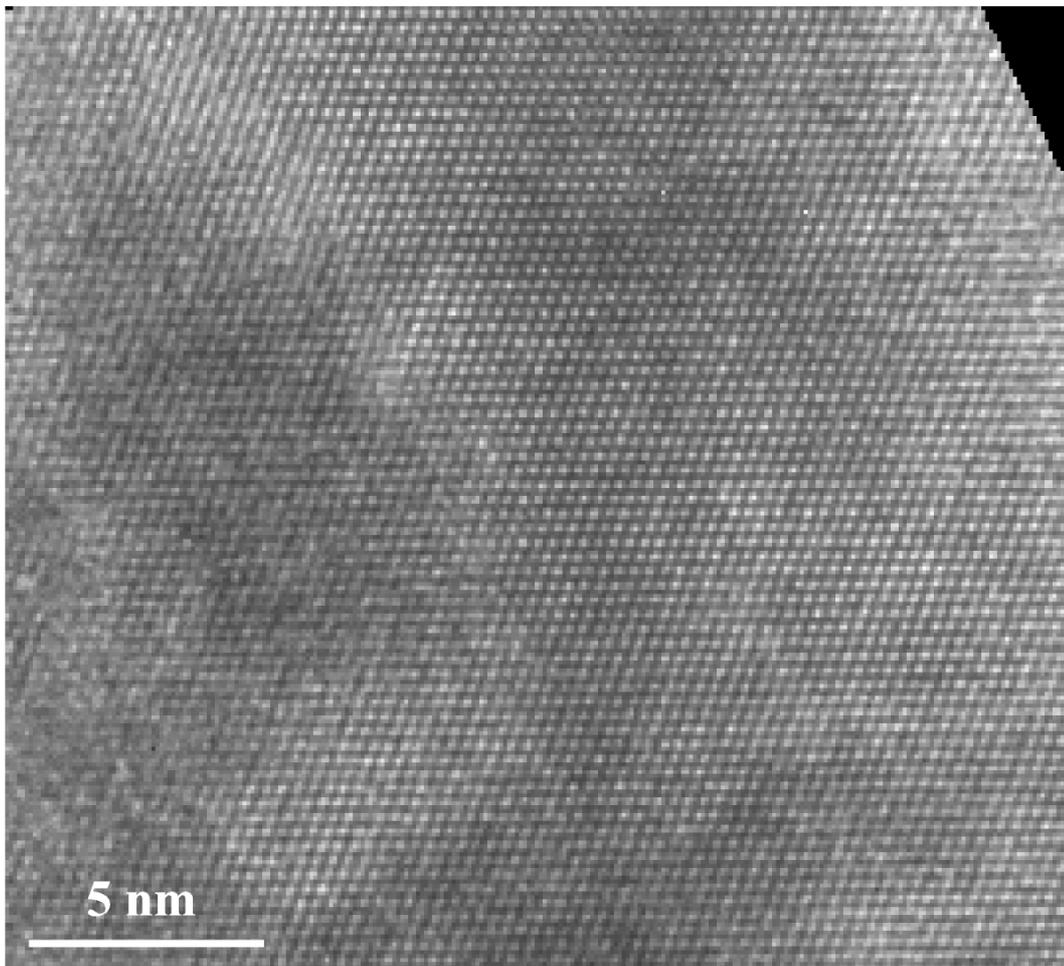


Abb. 7.6.: Dieses TEM-Bild eines CIGS-Films zeigt einen Bereich perfekten Kristallwachstums

7.3. Epitaktische CIGS-Schichten zeigen Verzwillingung

Zum Tätigen von quantitativen Aussagen bzgl. des Auftretens von Verzwillingung wurden die nach jeder Präparation standardmäßig aufgenommenen RHEED-Bilder herangezogen. Die beiden Abbildungen 7.7 und 7.8 zeigen RHEED-Bilder, aufgenommen in $[1\bar{1}0]_{\text{ch}}$ -Richtung, zweier epitaktischer Schichten von unterschiedlichem Ga-Anteil.

7.3. Epitaktische CIGS-Schichten zeigen Verzwilligung

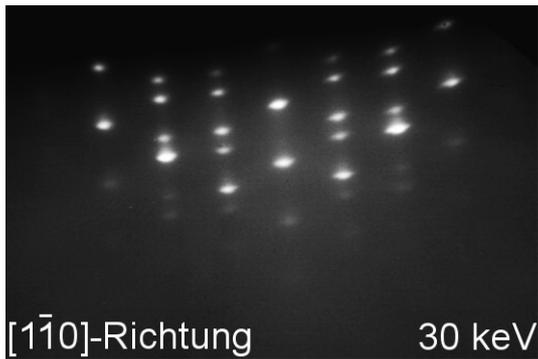


Abb. 7.7.: RHEED-Bild eines CIGS-Films mit starker Verzwilligung ($x = 0.41$)

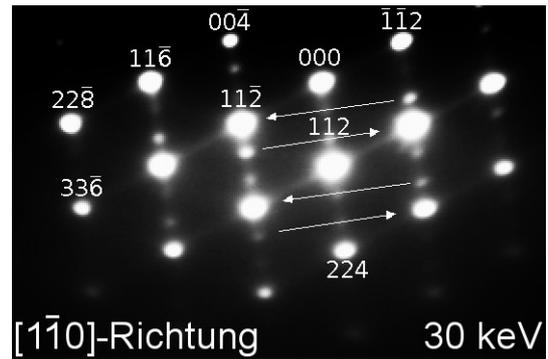


Abb. 7.8.: RHEED-Bild eines CIGS-Films mit schwacher Verzwilligung ($x = 0.78$)

Man sieht, dass alle Reflexe an der durch die Reflexe (000) , (112) und (224) gebildeten Achse gespiegelt sind, herausgestellt durch Pfeile an vier Beispielen in Abb. 7.8. Dies ist die Manifestation der Verzwilligung in der Elektronenbeugung. Man sieht nun, dass die Zwillingsreflexe in Abb. 7.7 nahezu dieselbe Intensität wie ihre Originale haben. Anders verhält sich dies in Abb. 7.8, wo die Spiegelbilder eine geringere Intensität als ihre Originale haben. Dies lässt eine Abhängigkeit des Grades der Verzwilligung vom Ga-Anteil der Schichten vermuten. Zur quantitativen Analyse des Grades der Verzwilligung wurden die Verhältnisse der Intensitäten von Spiegel- zu Originalreflex berechnet und mit T bezeichnet.

$$T = \frac{I_T}{I_O} \quad (0 \leq T \leq 1) \quad (7.1)$$

Dieser ist in Abb. 7.9 in Abhängigkeit vom Ga-Anteil der epitaktischen Schichten aufgetragen. Hier zeigt sich ein unerwarteter, nämlich sigmoidaler Verlauf der Datenpunkte. Die epitaktischen Schichten mit kleinem bis mittlerem Ga-Anteil zeigen einen, bis auf eine gewisse Streuung, konstanten starken Grad der Verzwilligung von $T=0,91$. Schichten mit hohem Ga-Anteil aber sind mit $T=0,25$ nur schwach verzwilligt. Der Übergang zwischen beiden Wachstumsarten ist extrem scharf und liegt bei einem Ga-Anteil von $x=0,74$.

7.3. Epitaktische CIGS-Schichten zeigen Verzwilligung

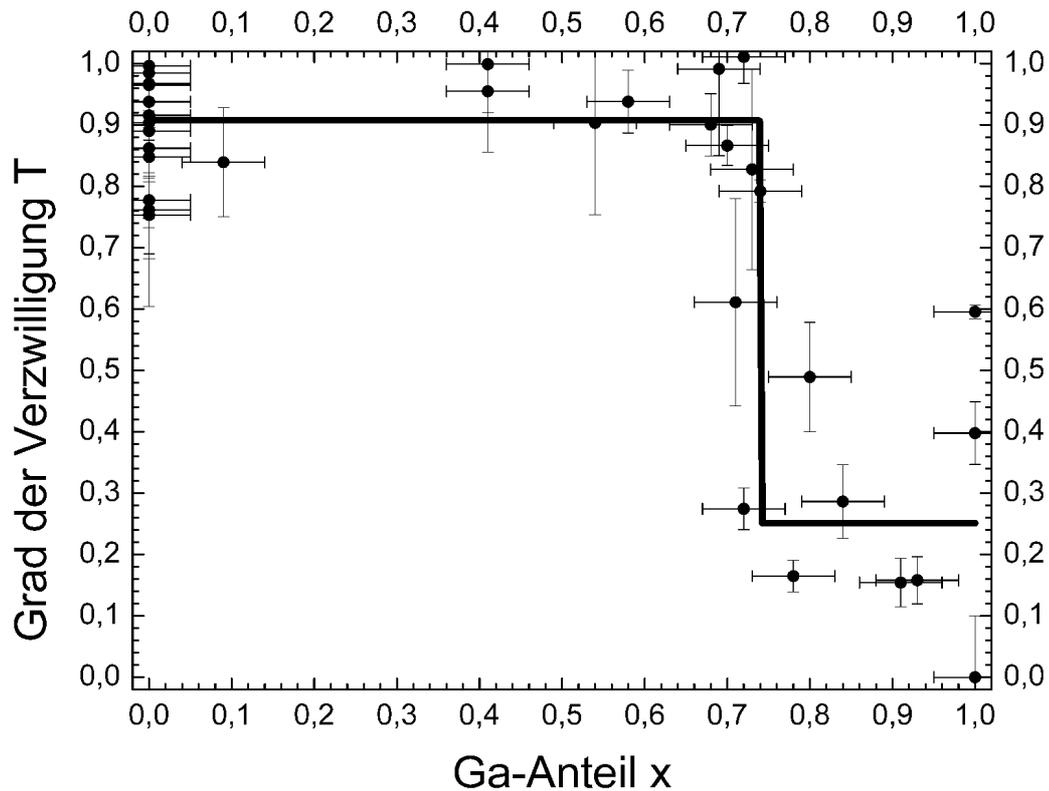


Abb. 7.9.: Abhängigkeit des Grades der Verzwilligung epitaktischer CIGS Filme von deren Ga-Anteilen. Als Grad der Verzwilligung wird das Intensitätsverhältnis von Zwilling- zu Originalreflex im RHEED bezeichnet

7.4. Findet man eine Überstruktur?

7.4.1. Beobachtung in $[1\bar{1}0]$ -Zonenachse

Bei genauerer Betrachtung der in $[1\bar{1}0]_{\text{ch}}$ -Zonenachse aufgenommenen RHEED-Bilder findet man neben der Verzwilligung weitere Zusatzreflexe. Abbildung 7.10 zeigt ein solches RHEED-Bild eines CGS-Films, in dem zwischen den Reflexen $(112)_{\text{ch}}$ und $(224)_{\text{ch}}$ zwei zusätzliche Reflexe zu sehen sind. Diese Reflexe hätten allerdings gebrochene Indizes, was auf eine Überstruktur hindeutet. Durch eine Vergrößerung der Einheitszelle um den Faktor 3 in Richtung $(112)_{\text{ch}}$ könnte man das Reflexmuster wieder mit ganzzahligen Indizes indizieren. Bei Auswertung von RHEED-Bildern der $[11\bar{1}]_{\text{ch}}$ -Zonenachse jedoch fällt ein Fehlen dieser Zwischenreflexe auf, was eine Erklärung mittels Überstruktur weniger wahrscheinlich macht. Bei der Interpretation von Elektronenbeugungsbildern ist es ratsam, die im Vergleich zur Röntgenstrahlung

7.4.1. Beobachtung in [1-1 0]-Zonenachse

wesentlich stärkere Wechselwirkung mit Materie des Elektronenstrahls zu beachten. Dadurch kann es zu Abweichungen von der kinematischen Streutheorie kommen. Insbesondere gelten die Auslöschungsregeln nicht mehr exakt. Es können demnach Reflexe auftreten, die nach der kinematischen Streutheorie nicht erlaubt sind. Diese Reflexe entstehen durch Beugung des bereits abgelenkten Strahls, also durch Mehrfachstreuung. Man spricht dabei auch von Umweganregung.

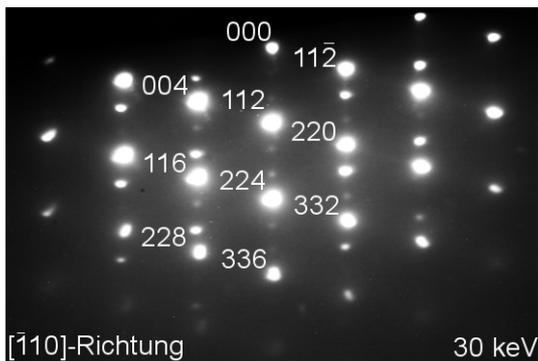


Abb. 7.10.: RHEED-Bild eines CGS-Films zeigt neben Verzwilligung Zwischenreflexe

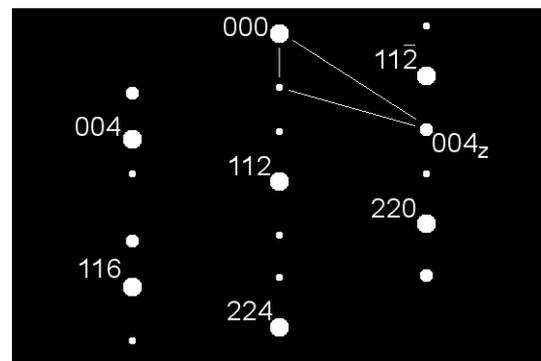


Abb. 7.11.: Reflexmuster des RHEED-Bildes von Abb. 7.10 im Detail

Um zu verstehen, wie mittels Mehrfachstreuung die in Abb. 7.10 zu findenden Zwischenreflexe entstehen können, ist in Abb. 7.11 eine vergrößerte schematische Darstellung des Reflexmusters gezeigt. Dabei sind alle erlaubten Reflexe indiziert und fett dargestellt. Reflexe, die aufgrund der Verzwilligung auftreten, sind als Punkte mittlerer Größe eingezeichnet. Die Zwischenreflexe sind als kleine Punkte dargestellt. Nun besagt die von-Laue-Gleichung, dass bei der Beugung der Streuvektor gleich einem reziproken Gittervektor sein muss. Weiterhin ist beim RHEED aufgrund der hohen Elektronenenergie der Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl sehr klein¹, so dass $\sin x \approx x$ angenommen werden kann. Damit bilden jeweils zwei erlaubte Reflexe den Anfangs- und Endpunkt eines reziproken Gittervektors und somit Streuvektors. Man erhält den $(112)_{\text{ch}}$ -Reflex, neben Einfachstreuung, auch mittels Mehrfachstreuung über den $(11\bar{2})_{\text{ch}}$ -Reflex als Umweg mit $\Delta k_{112} = \Delta k_{11\bar{2}} + \Delta k_{004}$. Den ersten Zwischenreflex unter $(000)_{\text{ch}}$ kann man nun wie folgt erhalten: Der

¹ Der Reflex $(112)_{\text{ch}}$ erscheint unter einem Winkel von $1,3^\circ$ zum einfallenden Strahl.

7.4.1. Beobachtung in [1-1 0]-Zonenachse

einfallende Strahl wird so gebeugt, dass der Reflex $(004)_{z, \text{ch}}$ entsteht ($\Delta k_{004, z}$). Dieser ist der Zwillingsreflex des (004) -Reflexes. Es findet also Streuung an einer Domäne mit der untergeordneten Stapelfolge statt. Der so gebeugte Strahl wird nun an einer Domäne mit der dominierenden Stapelfolge unter $\Delta k_{\bar{1}\bar{1}2}$ ein weiteres Mal gebeugt. Die Zwischenreflexe kann man also über Umweganregung erhalten, wobei die Streuzentren der ersten Beugung in einer Domäne mit entgegengesetzter Stapelfolge liegen wie die Streuzentren der zweiten Beugung. Das Auftreten dieser Reflexe ist demnach nicht auf eine Überstruktur zurückzuführen, sondern eine weitere Manifestation der Verzwilligung.

7.4.2. Beobachtung in [1 1-1]-Zonenachse

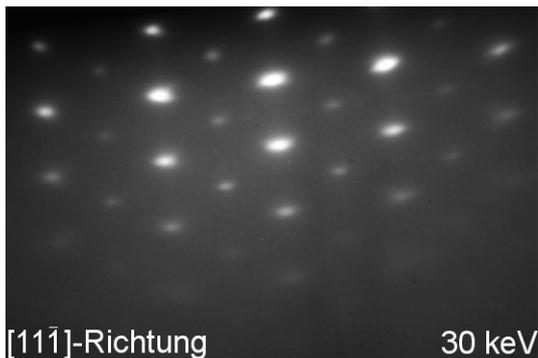


Abb. 7.12.: RHEED-Bild eines CIGS-Films ($x=0.54$) mit Überstruktureffekten

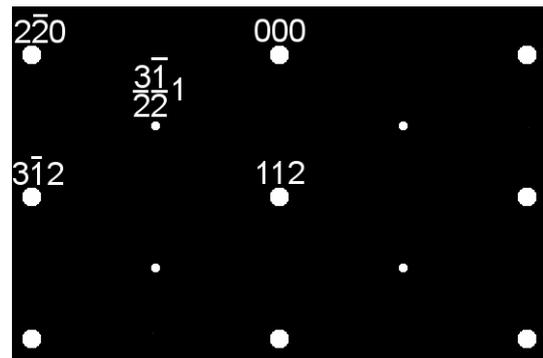


Abb. 7.13.: Schematische vergrößerte Darstellung der Reflexstruktur beim RHEED in $[11-1]$ -Richtung

Strahlt man beim RHEED die Elektronen in Richtung $[11\bar{1}]_{\text{ch}}$ ein, erhält man Reflexmuster, wie in Abb. 7.12 am Beispiel eines epitaktischen CIGS-Films mit 54% Ga-Anteil dargestellt. Die Indices der Reflexe wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur in die vergrößerte schematische Darstellung (Abb. 7.13) eingetragen. Die Indizierung kann, unter Berücksichtigung der Reflexlagen und -intensitäten, auf das reale RHEED-Bild in Abb. 7.12 (CIGS mit $x=0.54$) übertragen werden. Man findet nun neben den zu erwartenden Reflexen, wie $(112)_{\text{ch}}$, $(2\bar{2}0)_{\text{ch}}$ und

$(3\bar{1}2)_{\text{ch}}$, zusätzliche Reflexe, die mit gebrochenen Zahlen indiziert werden müssen, wie

z. B. $\left(\frac{3}{2}\frac{\bar{1}}{2}1\right)_{\text{ch}}$. Anders als bei den in $[1\bar{1}0]_{\text{ch}}$ -Zonenachse aufgenommenen RHEED-

Bildern kann das Auftreten dieser Reflexe nicht über Umweganregung erklärt werden.

7.5. Diskussion und Vergleich mit der Literatur

Verzwilligung ist ein weit verbreitetes Phänomen. Es wurde bei epitaktischen $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ -Schichten auf verschiedenen Substrattypen und -orientierungen gefunden, wie z.B. auf $\text{GaAs}(001)$ und $\text{GaP}(001)$ [48], $\text{Si}(001)$ [9] und $\text{Si}(111)$ [49,50]. Man stellt fest, dass eine Verzwilligung immer bezüglich einer $\{112\}_{\text{ch}}$ -Ebene stattfindet. Dies begründet sich in der Tatsache, dass andere niedrigindizierte Oberflächen, wie $\{110\}_{\text{ch}}$ und $\{001\}_{\text{ch}}$ nur die Stapelfolge ABAB haben, bei der naturgemäß keine Verzwilligung möglich ist. Weiterhin sind $\{112\}_{\text{ch}}$ -Oberflächen sehr stabil, da sie nur eine ungesättigte Bindung besitzen. Dies zeigt sich z.B. in einer $\{112\}_{\text{ch}}$ -Facettierung bei epitaktischen Schichten [51]. Das bedeutet, dass solche Oberflächen während des Schichtwachstums in großer Zahl vorliegen.

Die folgenden beiden Abbildungen (Abb. 7.14 und Abb. 7.15) illustrieren schematisch die atomare Struktur des Systems $\text{CIGS}/\text{Si}(111)$ bei Auftreten von Verzwilligung. Auf den linken Seiten beider Bilder ist jeweils ein Bereich mit korrekter Stapelfolge dargestellt, auf den rechten Seiten ein Bereich mit verzwilligter Stapelfolge. Dabei bestehen Zwillingsgrenzen zwischen beiden Bereichen und eine $(112)_{\text{ch}}$ -Zwillingsgrenze zwischen dem verzwilligten Bereich und dem Si-Substrat. Die Atome sind in den Abbildungen durch Kugeln dargestellt, wobei kleine dunkelgraue Kugeln Si-Atome, kleine hellgraue Kugeln Metallatome und große helle Kugeln S-Atome darstellen.

7.5. Diskussion und Vergleich mit der Literatur

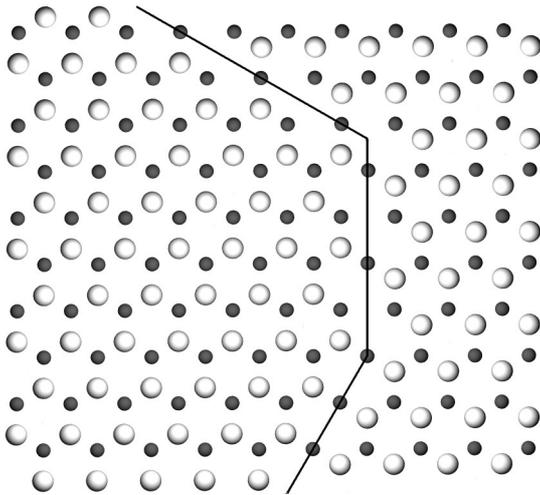


Abb. 7.14.: Oberfläche einer $(112)_{ch}$ -Ebene auf $Si(111)$
 links: korrekte Stapelung
 rechts: verzwilligte Stapelung
 Die drei Zwillingsgrenzen sind von oben nach unten: $(1-1\ 0)_{ch}$, $(1\ 0-2)_{ch}$, $(1\ 1-4)_{ch}$

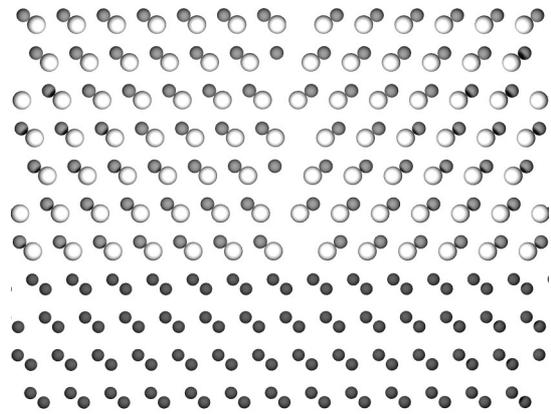


Abb. 7.15.: Oberfläche einer $(112)_{ch}$ -Ebene auf $Si(111)$ in Richtung $[-1\ 1\ 0]_{ch}$ beobachtet (Querschnitt)
 links: korrekte Stapelung
 rechts: verzwilligte Stapelung
 Die Zwillingsgrenze ist eine $(-1-1\ 4)_{ch}$ -Netzebene

Betrachtet man die oberste Ebene einer $Si(111)$ -Oberfläche mit der Lage C, so kann die darauf folgende Monolage Schwefel ein Interface der Form CA oder CB bilden (siehe Abb. 7.14). In beiden Fällen ist jedes S-Atom von jeweils drei Si-Atomen in gleichem Abstand umgeben. Das Auftreten von CA- und CB-Stapelung ist so gleichwahrscheinlich. Betrachtet man allerdings die darunterliegende Si-Lage B mit, so ist die korrekte Stapelfolge BCA und die verzwilligte BCB (siehe Abb. 7.15). Demnach determinieren übernächste-Nachbar-Wechselwirkungen, welche Lage zu korrekter Stapelung führt. Da solche Wechselwirkungen wesentlich schwächer als nächste-Nachbar-Wechselwirkungen sind, können sich $\{112\}_{ch}$ -Zwillingsgrenzen leicht bilden. Sie sind energetisch nur minimal ungünstiger als korrekt gestapelte Lagen und somit sehr stabil. Stoßen verzwilligt und unverzwilligt gewachsene Domänen aneinander, erhält man ebenfalls Zwillingsgrenzen. Diese können Orientierungen wie $(1\bar{1}0)_{ch}$, $(10\bar{2})_{ch}$, $(11\bar{4})_{ch}$ u. a. haben. Wie man an den Abbildungen 7.14 und 7.15 leicht sieht, befinden sich an diesen Zwillingsgrenzen Lücken. Solche Zwillingsgrenzen sind somit energetisch wesentlich ungünstiger und instabiler als $\{112\}_{ch}$ -Zwillingsgrenzen. Tritt aber eine Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Film auf, können die Lücken an Zwillingsgrenzen Verspannungen abbauen, die durch

7.5. Diskussion und Vergleich mit der Literatur

Gitterfehlpassung verursacht wurden. Dies würde bedeuten, dass Gitterfehlpassung die Zwillingsbildung fördert. Wie in Abb. 7.9 bereits gezeigt wurde, liegt keine kontinuierliche Abhängigkeit des Grades der Verzwilligung in Abhängigkeit vom Ga-Anteil der epitaktischen Schichten vor. Ein Verschwinden der Gitterfehlpassung wird bei einem Ga-Anteil x im Bereich von ca. 50% bis 60% erwartet. Man findet jedoch für $x < 0,74$ eine fast vollständige und für $x > 0,74$ einen sehr kleinen Grad der Verzwilligung. Die Gitterfehlpassung scheint demnach nicht der dominierende Faktor bezüglich des Auftretens der Verzwilligung zu sein. Eine weitere Möglichkeit, Zwillingsgrenzen zu stabilisieren, ist das Einbringen von Vakanzen, was nicht an Gitterfehlpassung gebunden ist. Außerdem kann die Morphologie der Schichten einen Einfluss auf die Verzwilligung haben. In [52] findet man theoretische Betrachtungen zur Zwillingsbildung mit Simulationen am System der Homoepitaxie von Cu.

Verzwilligung kann also sehr leicht auftreten, nun stellt sich die Frage, unter welchen Bedingungen sie nicht auftritt. Dazu findet man in der Literatur am System CdTe/GaAs [53], dass das Auftreten von Verzwilligung durch fehlorientierte Substrate unterdrückt werden kann. Dabei ist für das bevorzugte Wachsen einer Stapelfolge die bei einem Fehlschnitt des Substrats auftretende Stufung verantwortlich. Stufen sind bevorzugte Nukleationskeime und legen, da ja zwei Atomlagen zur Bindung des Adatoms beitragen, die Stapelung der wachsenden Lage eindeutig fest. Nun ist jedoch zu sagen, dass die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Si(111)-Substrate allesamt einen Fehlschnitt von 4° aufweisen, die epitaktischen Schichten dennoch abhängig vom Ga-Anteil starke oder schwache Verzwilligung zeigen. Allerdings führt die vor dem eigentlichen Schichtwachstum durchgeführte Substratbehandlung mit Schwefel zu einer starken Aufrauung der Substratoberfläche mit teilweiser Unterhöhlung [54], was den folgenden Epitaxieprozess beeinflussen könnte.

Der beim Ga-Anteil von 74% auftretende Knick im Grad der Verzwilligung kann mit den vorliegenden Informationen nicht erklärt werden.

Zur Deutung der Reflexstruktur der RHEED-Bilder in $[11\bar{1}]_{\text{ch}}$ -Zonenachse bezüglich der halbzahligen Reflexe werden im Folgenden zwei Hypothesen vorgestellt und diskutiert.

I. Deutung als Überstruktur

Die erste Möglichkeit der Erklärung ist die Deutung der zusätzlichen Reflexe als Überstrukturreflexe. In diesem Fall ist es notwendig, die Dimension der Einheitszelle der Kristallstruktur in $[2\bar{6}3]_{\text{ch}}$ -Richtung zu verdoppeln. Betrachtet man die in Abb. 7.16 dargestellte $(3\bar{1}2)_{\text{ch}}$ -Netzebene, findet man Kupfer- und Indiumatome in gleicher Anzahl vorliegen. Die Schwefelatome liegen etwas unterhalb dieser Ebene und wurden nicht mit eingezeichnet.

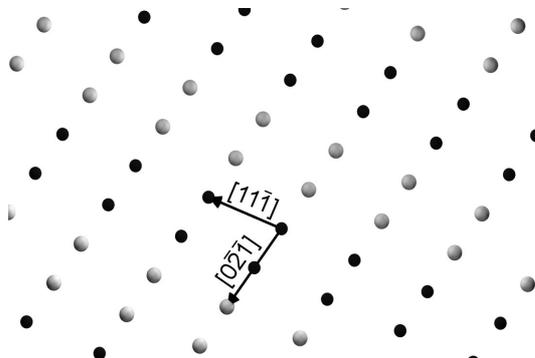


Abb. 7.16.: $(3\bar{1}2)$ -Netzebene der Chalkopyritstruktur

Eine Verdoppelung der Dimension der Einheitszelle in $[2\bar{6}3]_{\text{ch}}$ -Richtung lässt sich erreichen, indem man die Netzebenen abwechselnd nur mit Cu- bzw. nur mit In-Atomen besetzt. Dadurch wird die Ordnung des Kationenuntergitters verändert. Diese nun trikline Struktur wäre somit eine, neben der Chalkopyritstruktur, CuAu- und CuPt-Ordnung, weitere Strukturvariante. Berechnet man das Beugungsmuster dieser theoretischen Struktur, findet man in der Tat eine Übereinstimmung mit dem in Abb. 7.13 abgebildeten RHEED-Bild. Mit dieser Struktur lässt sich also das Beugungsbild in $[11\bar{1}]_{\text{ch}}$ -Zonenachse erklären.

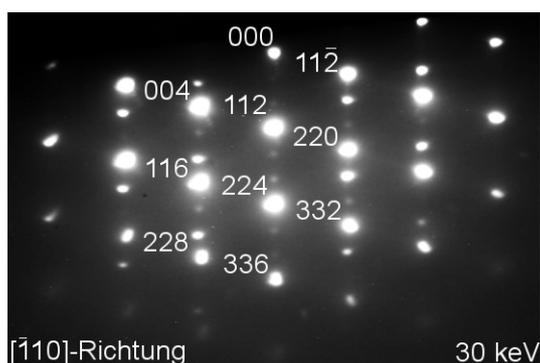


Abb. 7.17.: RHEED-Bild in $[1-1 0]$ -Zonenachse eines CGS-Films

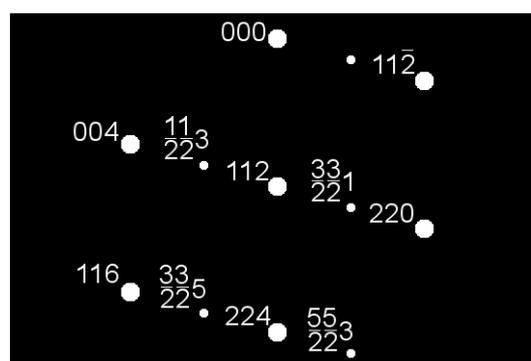


Abb. 7.18.: Die zu erwartenden Reflexstruktur in $[1-1 0]$ -Zonenachse

Zur Kontrolle wurde auch das Beugungsmuster in $[1\bar{1}0]_{\text{ch}}$ -Richtung berechnet (Abb.7.18) und mit einem realen Beugungsbild verglichen (Abb. 7.17). Dabei werden anhand des berechneten Beugungsbildes halbzahlige Reflexe erwartet, die in Abb. 7.17 nicht auftreten werden. Hier wird also keine Übereinstimmung gefunden. Also tritt die beschriebene Überstruktur nicht auf.

II. Deutung als Ordered vacancy Compound (OVC)

Ein weiterer Ansatz, die halbzahligen Reflexe von Abb. 7.13 zu erklären, ist das periodische Auftreten von Defekten. Eine solche Struktur, welche als ordered vacancy compound bezeichnet wird, wurde an auf Selen-basierenden Chalkopyrithalbleitern erstmals von Palatnik und Rogacheva [55] beschrieben. Später wurden eine Vielzahl weiterer OVCs der Zusammensetzungen CuIn_3Se_5 und CuIn_5Se_8 gefunden. Allen gemeinsam ist ein Überschuss des Chalkogens und des Gruppe-III-Elements gegenüber der idealen 1:1:2-Zusammensetzung beim CuInSe_2 . Dies entsteht durch Cu-Leerstellen (Vakanzen) und durch Besetzung von Cu-Plätzen durch Gruppe-III-Atome (In_{Cu} -Antisites). Da die Selenide (Cu-III-Se_2) und die Sulfide (Cu-III-S_2) sich strukturell sehr ähnlich sind, ist die Existenz von OVCs auch für die Sulfide zu erwarten. In der Literatur wird das Auftreten von OVCs sowohl bei polykristallinen [56] als auch bei epitaktischen [57] CIS-Schichten beschrieben. Eine Übersicht über verschiedene Typen von OVCs und deren Kristallstrukturen findet man in [58]. Betrachtet man diese Strukturen hinsichtlich der Kristallsymmetrie, so findet man, dass die meisten der Strukturen tetragonale Einheitszellen mit $c \approx 2a$ besitzen. Bei diesen Strukturen sind

7.5. Diskussion und Vergleich mit der Literatur

somit keine gebrochenzahlig indizierten Beugungsreflexe zu erwarten. Jedoch werden zwei Strukturen beschrieben, die nichtrechtwinklige Einheitszellen besitzen. Diese Strukturen mit der 1:5:8-Zusammensetzung werden als Typ-C- und Typ-D-CuIn₅Se₈ bezeichnet. Die Einheitszellen dieser Strukturen sind in Abb. 7.19 und Abb. 7.20, zum besseren Vergleich mit der Chalkopyritstruktur, tetragonal dargestellt. Jeweils darunter (Abb. 7.21 und Abb. 7.22) wurden die aus den gezeigten Kristallstrukturen berechneten Reflexmuster der $[11\bar{1}]_{\text{ch}}$ -Zonenachse dargestellt. Vergleicht man diese Bilder mit dem realen Beugungsbild, was bereits in Abb. 7.13 gezeigt wurde, so findet man beim Typ-C-CuIn₅Se₈ die bisher ungeklärten halbzahligen Zusatzreflexe. Daneben treten jedoch weitere Reflexe auf $((1\bar{1}0)_{\text{ch}}, (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)_{\text{ch}})$, die im realen Beugungsbild nicht gefunden werden. Beim Typ-D-CuIn₅Se₈ findet man keine halbzahlig indizierte Beugungsreflexe.

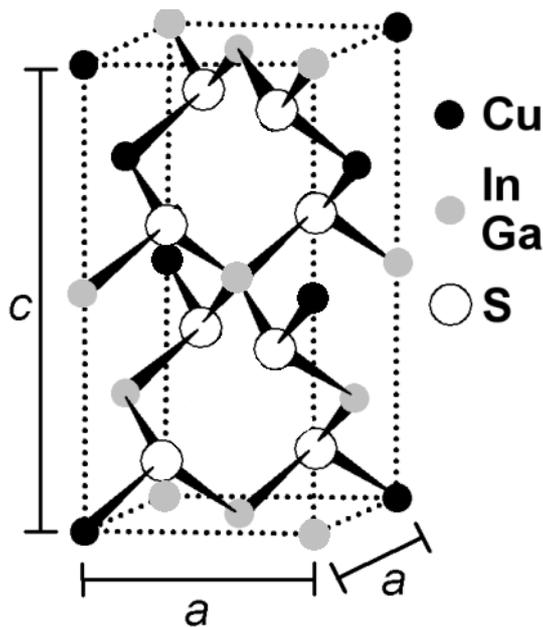


Abb. 7.19.: Kristallstruktur des ordered vacancy compounds Typ-C-Cu(In,Ga)₅S₈ [58]

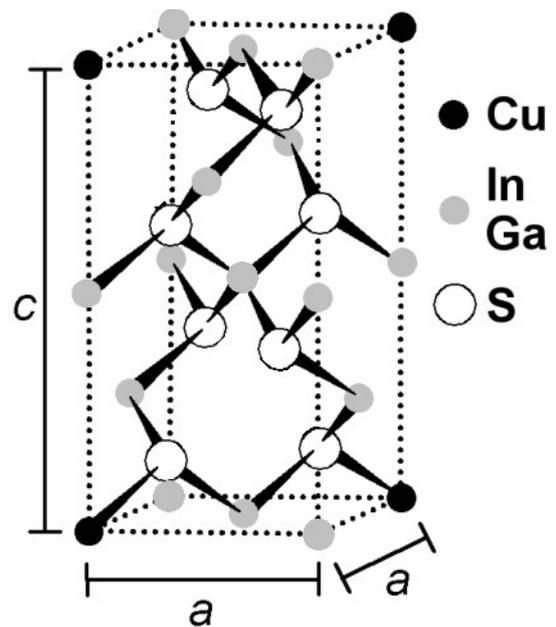


Abb. 7.20.: Kristallstruktur des ordered vacancy compounds Typ-D-Cu(In,Ga)₅S₈ [58]

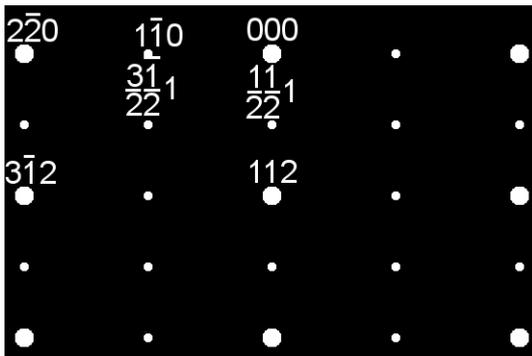


Abb. 7.21.: berechnetes Reflexmuster in $[11-1]_{c^*}$ -Zonenachse des Typ-C-Cu(In,Ga)₅S₈

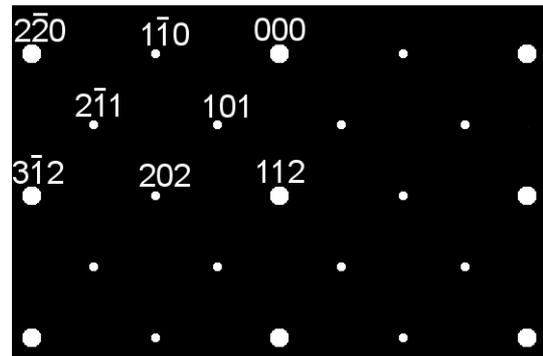


Abb. 7.22.: berechnetes Reflexmuster in $[11-1]_{c^*}$ -Zonenachse des Typ-D-Cu(In,Ga)₅S₈

Damit können die halbzahligen Zusatzreflexe auch mit OVCs nicht beschrieben werden.

Die in den in Abb. 7.12 gefunden halbzahligen Reflexe in der Elektronenbeugung findet man auch in der Literatur bei Elektronenbeugung an epitaktischen CIS-Schichten. Während die Autoren von [59] diese Reflexe ignorierten, wird er in [60] im Zusammenhang mit der ebenfalls auftretenden CuAu-Ordnung gesehen. Dieser Reflex tritt bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Schichten allerdings unabhängig vom Ga-Anteil der Schichten auf, während das Auftreten der CuAu-Ordnung jedoch empfindlich abhängig vom Ga-Anteil ist, wie im folgendem Kapitel (Kap. 8) dargelegt wird.

7.6. Zusammenfassung

Anhand der XRD-Untersuchungen wurde gezeigt, dass die hergestellten CIGS-Schichten echte Verbindungshalbleiter und keine Mischungen aus orientierten CIS- und CGS-Kristalliten sind.

Mittels der HRTEM wurde der Beweis des epitaktischen Wachstums der Filme gegeben. Dieser Befund wird durch die klare Reflexstruktur der RHEED-Bilder unterstützt. Hervorzuheben ist, dass die Herstellung epitaktischer CIGS-Schichten über den kompletten Bereich des Ga-Anteils von $x=0$ bis $x=1$ gezeigt werden konnte.

7.6. Zusammenfassung

HRTEM und RHEED offenbarten auch das Auftreten von Verzwilligung. Der Grad der Verzwilligung hängt dabei vom Ga-Anteil der Schichten ab, wobei eine Unstetigkeitsstelle in Form eines Knicks bei $x=0,74$ auftritt, bei dem der Grad der Verzwilligung von 0,91 auf 0,25 abfällt.

Im RHEED wurden halbzahlig indizierte Reflexe gefunden, die mit den naheliegendsten Hypothesen nicht erklärt werden konnten. Diese Reflexe sind aber kein isoliertes Phänomen, wie die Literatur zeigt. Dennoch wurde in der Literatur keine stichhaltige Erklärung dieser Zusatzreflexe gegeben. In der durchgeführten Diskussion konnten jedoch verschiedene Ursachen ausgeschlossen werden. Die Reflexe treten nicht durch Umweganregung auf und sie sind keine Manifestation von OVCs. Eine vom Autor vorgeschlagene neue Strukturvariante konnte ebenfalls ausgeschlossen werden. Aufgrund der Schärfe und der Intensität der Reflexe ist aber zu erwarten, dass sie von einer periodisch auftretenden Struktur herrührt. Möglich wären periodische Arrangements von Stapelfehlern oder Zwillingsgrenzen oder eine weitere bisher nicht bekannte Kationenordnung.

8. Untersuchung verschiedener Ordnungstypen

Für die Chalkopyrithalbleiter existieren neben der Chalkopyritstruktur als Grundstruktur weitere Strukturvarianten, nämlich die CuAu-Ordnung, CuPt-Ordnung und Zinkblendestruktur (siehe Abschnitt 2.3). Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird dargelegt, welche dieser Ordnungstypen in den epitaktischen CIGS-Schichten zu finden sind. Weiterhin werden die stöchiometrischen Bedingungen für deren Auftreten präsentiert. Als primäre Untersuchungsmethode kam hierbei die Feinbereichselektronenbeugung zum Einsatz. Der zweite Abschnitt des Kapitels beschäftigt sich mit der Bestimmung der Gitterkonstanten der CuAu-geordneten Phase beim CIS. Hierfür wurde die Röntgenbeugung eingesetzt.

8.1. Auftreten verschiedener Ordnungstypen

Struktur	Auswahlregel	Umrechnung in Chalkopyritindices
Diamantstruktur	$h+k+l=4n$ und h, k, l alle gerade oder h, k, l alle ungerade	$(hkl)_{ch} = (hk2l)_{kub}$
Zinkblendestruktur	h, k, l alle gerade oder h, k, l alle ungerade	$(hkl)_{ch} = (hk2l)_{kub}$
Chalkopyritstruktur	$h+k+l=2n$ $h+h+l=4n$, falls $h=k$	
CuAu-Ordnung	$h+k=2n$	$(hkl)_{ch} = (hk2l)_{CuAu}$
CuPt-Ordnung	alle erlaubt	$h_{ch} = \frac{1}{2}(3h_{cp} - k_{cp} - l_{cp})$ $k_{ch} = \frac{1}{2}(-h_{cp} + 3k_{cp} - l_{cp})$ $l_{ch} = \frac{1}{2}(-h_{cp} - k_{cp} + 3l_{cp})$

Tab. 8.1.: Auswahlregeln wichtiger Kristallstrukturen

8.1. Auftreten verschiedener Ordnungstypen

Aufgrund der unterschiedlichen Fernordnung der Strukturvarianten gibt es für jeden Ordnungstyp charakteristische Reflexe. Die Auswahlregeln der sich aus der kinematischen Beugungstheorie ergebenden Reflexe sind in Tab. 8.1 zusammengefasst. Die Auswahlregeln geben allerdings nur die Reflexe an, für welche der Strukturfaktor größer als Null ist, also welche Reflexe auftreten. Um Aussagen über die Intensitäten der Reflexe tätigen zu können, wurden die Strukturfaktoren für die zu erwartenden Reflexe für verschiedene Strukturvarianten berechnet. Die Intensitäten sind dann proportional zum Betragsquadrat der Strukturfaktoren. Da bei Elektronenbeugung aber mit Abweichungen von der kinematischen Beugungstheorie zu rechnen ist, sollten die Strukturfaktoren nur zur Abschätzung der Größenordnung der Reflexintensitäten verwendet werden. Um sich eine bessere Vorstellung zu machen, welche Reflexe an welcher Position in der $[11\bar{1}]_{\text{ch}}$ -Zonenachse auftreten, wurden Grafiken für die vier Strukturvarianten Zinkblendestruktur, CuPt-Ordnung, CuAu-Ordnung und Chalkopyritstruktur angefertigt. Als chemische Zusammensetzung wurde $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{S}_2$ angesetzt. Alle Reflexe sind hier mit der Chalkopyritindizierung bezeichnet. Die Umrechnungsformeln in die anderen Strukturvarianten sind in Tab. 8.1 angegeben.

Als erste Strukturvariante ist in Abb. 8.1 das Reflexmuster der Zinkblendestruktur zu sehen. Alle Reflexe, die hier auftreten, findet man auch bei der CuPt-Ordnung, der CuAu-Ordnung und der Chalkopyritstruktur. Bei der CuPt-Ordnung, der CuAu-Ordnung und der Chalkopyritstruktur treten allerdings zusätzliche Reflexe auf, die für die jeweilige Strukturvariante typisch sind, wie in den Abbildungen 8.2, 8.3 und 8.4 zu sehen ist. Die Zinkblendestruktur ist somit nur indirekt über das Fehlen der Chalkopyrit- bzw. CuAu- oder CuPt-typischen Reflexe nachzuweisen.

Vergleicht man die Informationen dieser Reflexmuster mit den Auswahlregeln aus Tab. 8.1, findet man, dass der Reflex (022) sowohl für die CuAu-Ordnung als auch für die Chalkopyritstruktur erlaubt ist. Aufgrund des sehr kleinen Strukturfaktors dieses Reflexes für die Chalkopyritstruktur, der aber stark von der Anionenverschiebung abhängt, ist er in Abb. 8.4 aber nicht eingetragen.

8.1. Auftreten verschiedener Ordnungstypen

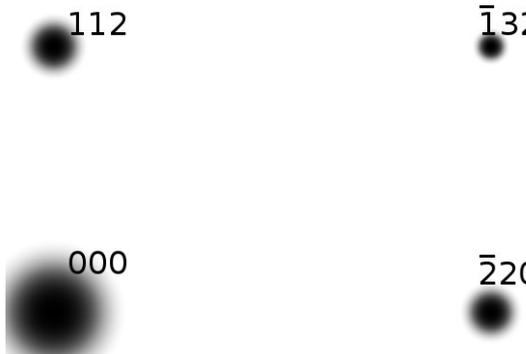


Abb. 8.1.: Reflexmuster der Zinkblendestruktur

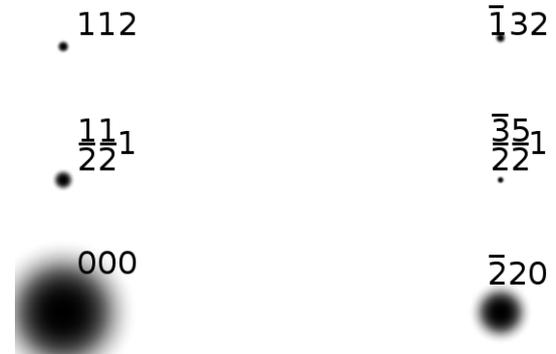


Abb. 8.2.: Reflexmuster der CuPt-Ordnung

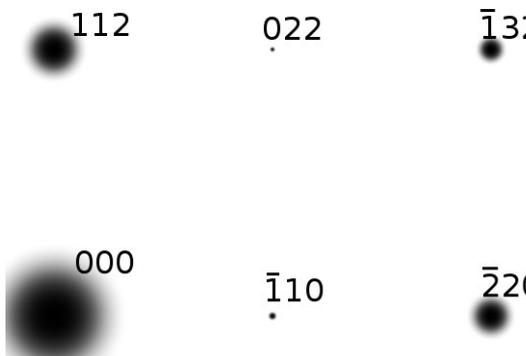


Abb. 8.3.: Reflexmuster der CuAu-Ordnung

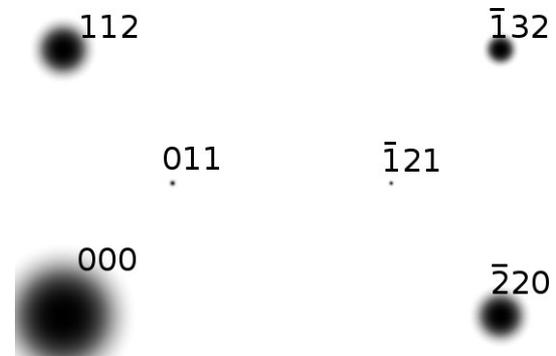


Abb. 8.4.: Reflexmuster der Chalkopyritstruktur

Tabelle 8.2 zeigt die berechneten Strukturfaktoren der vier wichtigsten Strukturvarianten für CIS und CGS im Vergleich. Als Berechnungsgrundlage wurden folgende Daten verwendet. Die Elektronenenergie beträgt, wie im Experiment, 300 keV. Die Streufaktoren der Elemente wurden den Internationalen Tabellen der Kristallographie [31] entnommen. Die Kristallstrukturen mit den zur Berechnung der Strukturfaktoren benötigten atomaren Basen der Ordnungstypen wurden bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben. Präzise Gitterkonstanten ($a_{\text{CIS}}=5,52279(7)$, $c_{\text{CIS}}=11,13295(22)$, $a_{\text{CGS}}=5,34741(8)$ und $c_{\text{CGS}}=10,47429(6)$ [22]) stehen nur für die Chalkopyritstruktur zur Verfügung. Die Werte wurden daher auf die anderen Strukturvarianten übertragen. Dasselbe gilt für die Lage der S-Atome ($u_{\text{CIS}}=0,2295(4)$, $u_{\text{CGS}}=0,2539(4)$ [22]), wobei für die Zinkblendestruktur $u=0,25$ gilt. Variiert man die Lage der S-Atome beziehungsweise die Anionenverschiebung, verändern sich auch die Strukturfaktoren, besonders bei der CuPt-Ordnung. Die gezeigten Reflexmuster bleiben aber qualitativ erhalten.

8.1. Auftreten verschiedener Ordnungstypen

Reflex	CIS				CGS			
	ZnS	CuPt	CuAu	Chalko	ZnS	CuPt	CuAu	Chalko
(000)	167	167	167	167	146	146	146	146
(112)	79,9	33,9	79,8	79,8	67,1	7,12	66,8	66,8
($\bar{2}20$)	75,5	75,8	61,4	74,6	62,9	62,4	49,0	62,9
($\bar{1}32$)	47,0	23,9	39,6	46,6	38,0	8,33	33,1	37,9
$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1\right)$	0	48,1	0	0	0	2,82	0	0
$\left(\frac{\bar{3}}{2} \frac{5}{2} 1\right)$	0	21,6	0	0	0	1,05	0	0
($\bar{1}10$)	0	0	15,8	0	0	0	14,7	0
(022)	0	0	11,6	0,61	0	0	12,0	0,02
(011)	0	0	0	13,1	0	0	0	4,90
($\bar{1}21$)	0	0	0	13,3	0	0	0	1,28

Tab. 8.2.: Strukturfaktoren ausgewählter Reflexe vier Strukturvarianten für CIS und CGS

Als ersten Punkt findet man im Vergleich zum CIS beim CGS etwas kleinere Strukturfaktoren bei nahezu allen Reflexen. Die Ursache ist der kleinere Streufaktor des Galliums bezüglich des Indiums. Weiterhin erkennt man, dass die Strukturfaktoren für die Reflexe, die für die CuAu-Ordnung typisch sind, für CIS und CGS etwa gleich groß sind. Die CuAu-Ordnung ist somit beim CGS in der SAED leichter zu detektieren als beim CIS. Die der Chalkopyritstruktur assoziierten Reflexe jedoch sind beim CGS wesentlich schwächer als beim CIS. Eine Besonderheit bei der CuPt-Ordnung findet man im Auftreten von halbzahligen Reflexen, die sich aus der Umrechnung der CuPt- zur Chalkopyritindizierung ergeben. Die Strukturfaktoren der CuPt-Ordnung zeigen außerdem eine starke Abhängigkeit vom Ga-Anteil, die der Abhängigkeit von der Anionenverschiebung zuzuschreiben ist. Dadurch ist dieser Ordnungstyp beim CGS wesentlich schwerer nachzuweisen als beim CIS.

8.1. Auftreten verschiedener Ordnungstypen

Mit diesen Informationen können die in den Abbildungen 8.5 bis 8.8 gezeigten SAED-Bilder der $[11\bar{1}]_{\text{ch}}$ -Zonenachse bzgl. des Auftretens der Strukturvarianten ausgewertet werden. Dabei variiert der Ga-Anteil der Schichten in den Bildern von $x=0$ über $x=0,41$, $x=0,68$ zu $x=1$.

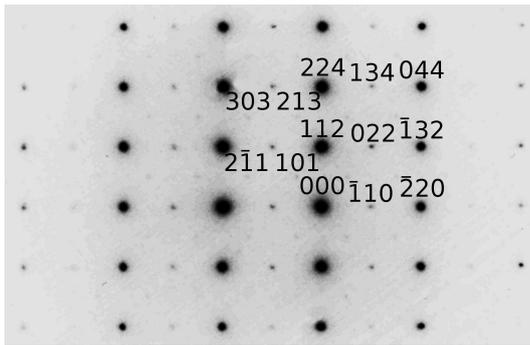


Abb. 8.5.: SAED-Aufnahme eines CIS-Films ($x=0$)

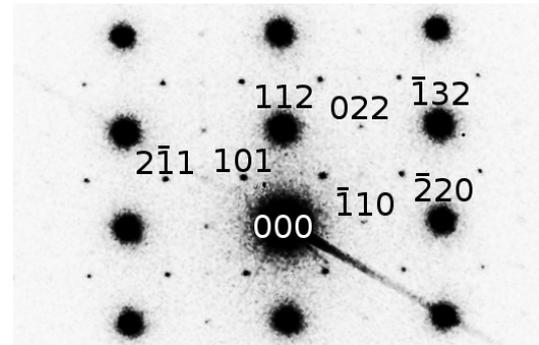


Abb. 8.6.: SAED-Aufnahme eines CIGS-Films ($x=0,41$)

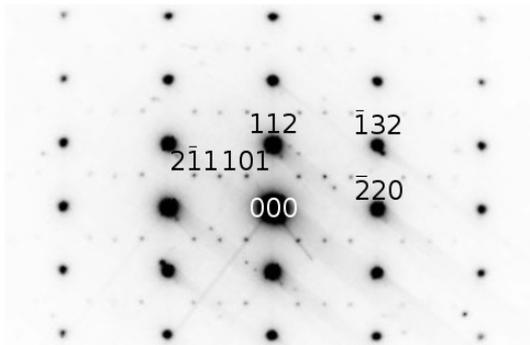


Abb. 8.7.: SAED-Aufnahme eines CIGS-Films ($x=0,68$)

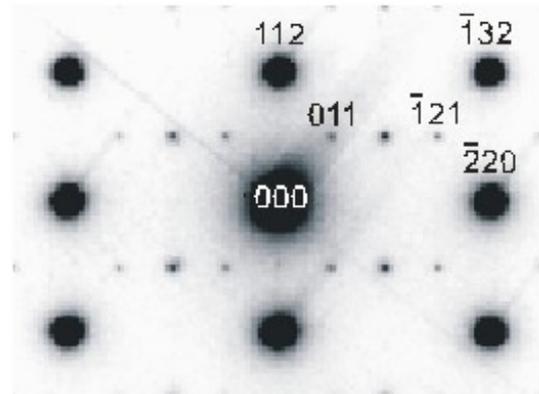


Abb. 8.8.: SAED-Aufnahme eines CGS-Films ($x=1$)

In allen vier Beugungsbildern findet man die der Chalkopyritstruktur assoziierten Reflexe. Man sieht, dass diese Reflexe in Abb. 8.5 (CIS) am schwächsten auftreten. Gleichzeitig sind die Strukturfaktoren dieser Reflexe beim CIS am größten. Die SAED-Bilder der anderen Filme zeigen trotz der kleineren Strukturfaktoren der Chalkopyritreflexe diese stark ausgeprägt. Das bedeutet, die Chalkopyritstruktur ist von allen Filmen beim CIS in der geringsten Konzentration vorhanden. Das heißt, die Chalkopyritstruktur tritt unabhängig vom Ga-Anteil bei allen epitaktischen CIGS-Schichten auf. Nur ihr Anteil ist abhängig von der Zusammensetzung.

8.1. Auftreten verschiedener Ordnungstypen

Reflexe, die eindeutig der CuAu-Ordnung zugeordnet werden können, findet man nur bei Filmen mit niedrigem bis mittlerem Ga-Anteil ($x \leq 0,41$). Für Filme mit hohem Ga-Anteil ($x \geq 0,68$) sind keine Anzeichen für CuAu-Ordnung mehr zu finden. Der Anteil an CuAu-Ordnung in den epitaktischen Schichten sinkt also mit steigendem Ga-Anteil.

Der CuPt-Ordnung eindeutig zugeordnete Reflexe treten in keinem der untersuchten Filme auf. Auch die von jedem Film existierenden RHEED-Bilder zeigen keine der CuPt-Ordnung typischen Reflexe. Sie spielt beim CIGS offenbar keine Rolle.

Die Zinkblendestruktur ist ebenfalls für keinen der hier untersuchten Filme eindeutig nachzuweisen. Dennoch kann das Auftreten dieser Strukturvariante wenigstens in kleinen Anteilen nicht ausgeschlossen werden.

Man findet also, abhängig vom Ga-Anteil der Schichten, eine Koexistenz der Ordnungstypen Chalkopyritstruktur und CuAu-Ordnung, wobei die CuAu-Ordnung bei kleinen Ga-Anteilen am stärksten vertreten ist und mit steigendem Ga-Anteil mehr und mehr durch die Chalkopyritstruktur ersetzt wird. Daneben koexistiert möglicherweise mit kleinen Anteilen noch die Zinkblendestruktur. Die CuPt-Ordnung tritt nicht auf.

8.2. Gitterkonstanten der Ordnungstypen beim CIS

Um der Frage nach den Gitterkonstanten der CuAu-Ordnung nachzugehen, insbesondere im Vergleich zur Chalkopyritstruktur, wurden Röntgenuntersuchungen am Synchrotron in Grenoble durchgeführt. Der Nachweis der CuAu-Ordnung mittels XRD gestaltet sich jedoch schwierig infolge der sehr kleinen Strukturfaktoren der CuAu-typischen Reflexe. Die CuAu-Reflexe entstehen nur durch partielle Auslöschung von gebeugten Wellen, die von einem Cu und einem Gruppe-III-Element kommen. Die Intensität solcher Reflexe hängt nun von der Differenz der Anzahl der Elektronen (Ordnungszahl) der beteiligten Atome ab. Diese beträgt für Cu-In 20 und für Cu-Ga nur 2. Damit wird der Nachweis der CuAu-Ordnung bei CIGS-Proben mit wachsendem Ga-

8.2. Gitterkonstanten der Ordnungstypen beim CIS

Anteil immer schwieriger. Trotz der kleinen Strukturfaktoren gelang der Nachweis der CuAu-Ordnung im CIGS für kleine Ga-Anteile mithilfe der hochintensiven Synchrotronstrahlung. Für CIS-Schichten konnten auch die Gitterkonstanten der CuAu-Phase bestimmt werden, sowohl auf dem Si(111)- als auch dem Si(001)-Substrat.

8.2.1. CIS/Si(111)

Beginnend mit CIS auf Si(111) sind in Abb. 8.9 und 8.10 Röntgendiffraktogramme, aufgenommen in Bragg-Brentano-Geometrie, zu sehen. Die hier gezeigten Reflexe sind schiefe Reflexe. Weiterhin wurden die schiefen $(00l)$ -Reflexe und der symmetrische $(222)_{\text{CuAu}} / (224)_{\text{ch}}$ -Reflex vermessen (siehe Tab. 8.3).

Si	CuAu	Chalkopyrit
$(110)_{o,f}$ $(220)_o$	$(110)_o$ $(220)_o$	$(220)_o$
$(112)_{o,f}$ $(224)_o$	$(112)_o$ $(224)_o$	$(228)_o$
$(002)_{o,f}$ $(004)_o$	$(001)_o$ $(002)_o$ $(004)_o$	$(004)_o$ $(008)_o$
$(111)_s$	$(111)_s$	$(112)_s$

Tab. 8.3.: Übersicht über die, zur Untersuchung der Gitterkonstanten der CuAu-Ordnung und der Chalkopyritstruktur beim CIS/Si(111), vermessenen Röntgenreflexe
Indizes: *f* - verboten (forbidden), *o* - schief (oblique), *s* - symmetrisch

8.2.1. CIS/Si(111)

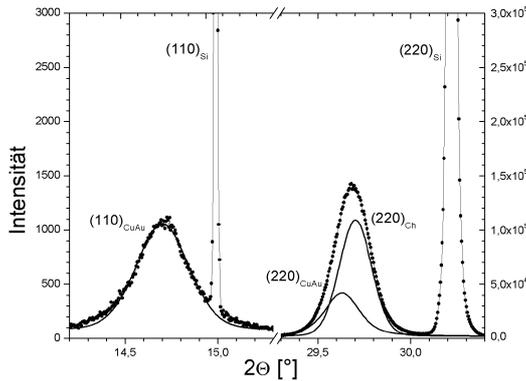


Abb. 8.9.: XRD- ω - 2θ -Scan der $(hh0)$ -Reflexe einer CIS/Si(111)-Probe

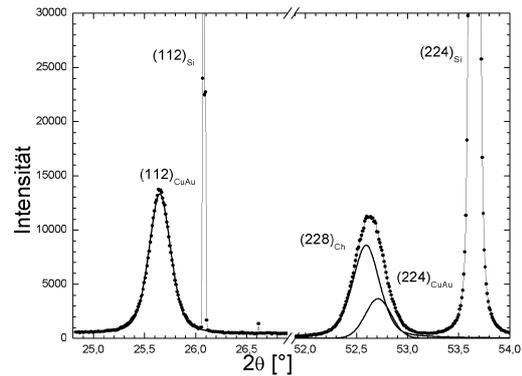


Abb. 8.10.: XRD- ω - 2θ -Scan der $(h h 2h)_{ch}$ -Reflexe einer CIS/Si(111)-Probe

Die Abbildungen zeigen deutlich die Reflexe $(110)_{CuAu}$ und $(112)_{CuAu}$, die nur für die CuAu-Ordnung erlaubt sind. Weiterhin ist der Chalkopyritreflex $(220)_{ch}$ mit dem CuAu-Reflex $(220)_{CuAu}$ und $(228)_{ch}$ mit $(224)_{CuAu}$ überlagert. Es bestätigt sich somit das aus der Elektronenmikroskopie erhaltene Resultat der Koexistenz von Chalkopyritstruktur und CuAu-Ordnung.

Aus den Flächen unter den Reflexen erhält man die Anteile der beiden Phasen: Die auf Si(111) gewachsene epitaktische CIS-Schicht liegt zu 21(6)% in der CuAu-Ordnung vor. Die Gitterkonstanten berechnen sich für die CuAu-geordnete Phase mit $a_{CuAu} = 5,5195(8) \text{ \AA}$ und $c_{CuAu} = 5,521(1) \text{ \AA}$. Die tetragonale Verzerrung ist mit $\delta_{CuAu} = -0,001(1)$ nahezu Null. Die anderen 79(6)% der epitaktischen Schicht liegt nun in der Chalkopyritstruktur vor, möglicherweise mit einem Anteil Zinkblendestruktur. Die Gitterkonstanten dieser Phase betragen $a_{ch} = 5,538(1) \text{ \AA}$ und $c_{ch} = 11,069(5) \text{ \AA}$. Für die tetragonale Verzerrung erhält man einen Wert von $\delta_{ch} = 0,001(3)$.

8.2.2. CIS/Si(001)

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten der CuAu-Ordnung des Systems CIS/Si(001) wurden symmetrische Messungen in Reflexion und Transmission durchgeführt. Eine Übersicht der vermessenen Reflexe ist in Tab. 8.4 zu finden.

Si	Cu-Au-Ordnung	Chalkopyrit
(040) _T	(020) _T (040) _T	(010) _{T,f} (020) _T (030) _{T,f} (040) _T
(004) _R	(001) _R (002) _R (003) _R (004) _R	(004) _R (008) _R

Tab. 8.4.: Übersicht über die zur Untersuchung der Gitterkonstanten der CuAu-Ordnung und der Chalkopyritstruktur beim CIS/Si(001) vermessenen Röntgenreflexe
Indizes: f - verboten (forbidden), R - Reflexion, T - Transmission

Zwei Diffraktogramme (ω - 2Θ -Scans) dieser epitaktischen CIS-Probe zeigen die Abbildungen 8.11 und 8.12. Auch bei dieser Substratorientierung tritt eine Koexistenz von Chalkopyrit- bzw. Zinkblendestruktur und CuAu-Ordnung auf. Jedoch dominiert hier, im Gegensatz zum CIS auf Si(111), die CuAu-Ordnung mit 67(3)% Anteil am Volumen. Die Gitterkonstanten lauten für die CuAu-geordnete Phase $a_{CuAu} = 5,565(5) \text{ \AA}$ und $c_{CuAu} = 5,503(3) \text{ \AA}$. Die tetragonale Verzerrung erreicht einen mit $\delta_{CuAu} = 0,02228(3)$ relativ großen positiven Wert.

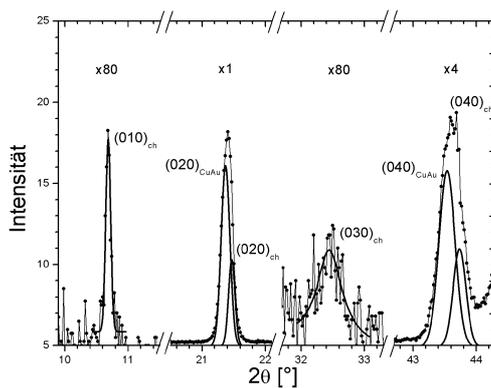


Abb. 8.11.: XRD- ω - 2Θ -Scan der (0k0)-Reflexe einer CIS/Si(001)-Probe

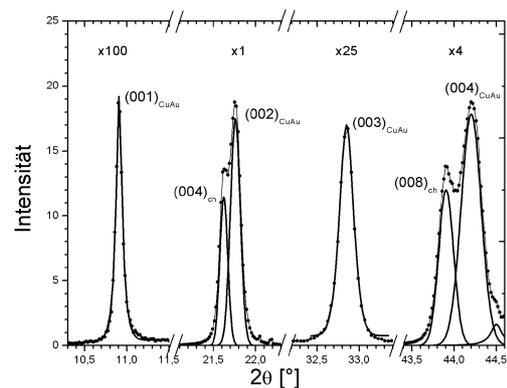


Abb. 8.12.: XRD- ω - 2Θ -Scan der (00l)-Reflexe einer CIS/Si(001)-Probe

Die zweite Phase, die hier zu 33(3)% vertreten ist, kann wieder der Chalkopyritstruktur möglicherweise mit Anteilen von Zinkblendestruktur zugeordnet werden. Die Gitterkonstanten dafür lauten $a_{ch}=5,541(5)\text{ \AA}$ und $c_{ch}=11,078(7)\text{ \AA}$. Man findet eine nahezu verschwindende tetragonale Verzerrung von $\delta_{ch}=0,0006(7)$, was bedeutet: Diese Phase ist nahezu kubisch.

Bei näherer Betrachtung des $(008)_{ch}/(004)_{CuAu}$ -Reflexpaares in Abb. 8.12 findet man in dessen rechter Schulter einen weiteren schwachen Reflex. Für den Fall, dass der $(008)_{ch}$ -Reflex zur Chalkopyritphase gehört, könnte dieser Reflex zur Zinkblendestruktur zugeordnet werden. Die aus dem Braggwinkel abgeleitete Gitterkonstante lautet dann $a_{ZnS}=5,468(2)\text{ \AA}$.

Untersucht man Abb. 8.11 genauer, fallen die schwachen, aber dennoch signifikanten Reflexe $(010)_{ch}$ und $(030)_{ch}$ auf, welche weder für die Chalkopyritstruktur noch für die CuAu-Ordnung oder die Zinkblendestruktur erlaubt sind. Aufgrund ihrer Lage können diese Reflexe der Chalkopyritphase zugeordnet werden. Das Auftreten dieser Reflexe deutet auf eine Verzerrung des Chalkopyritgitters, verursacht durch innere oder äußere Spannungen, hin [61].

8.3. Diskussion und Vergleich mit der Literatur

Für eine Diskussion des Auftretens verschiedener Ordnungstypen ist die Kenntnis der energetischen Lagen der einzelnen Strukturvarianten eine wichtige Voraussetzung. Su et al. [16] berechneten die Formierungsenergien der CuAu- und CuPt-Ordnung für CuInS₂, CuInSe₂ und CuGaSe₂. Die Werte sind in Tab. 8.5 und Abb. 8.13 dargestellt. Die Chalkopyritstruktur, welche die Grundstruktur ist, wurde als Basis verwendet. Energetisch nur wenige meV pro Atom darüber liegt die CuAu-Ordnung, während die CuPt-Ordnung einige 10 meV pro Atom energetisch ungünstiger bezüglich der Chalkopyritstruktur ist. Nun liegen zwar Werte für CuInS₂ vor, jedoch nicht für CuGaS₂. Vergleicht man aber die Werte für CuInS₂ und CuInSe₂, so findet man für die CuAu-Ordnung eine exakte Übereinstimmung und für die CuPt-Ordnung liegen die Werte in der gleichen Größenordnung. Dies legt die Vermutung nahe, dass man aus den Werten für das CuGaSe₂ auf die Differenzen der Formierungsenergien für das CuGaS₂ schließen

8.3. Diskussion und Vergleich mit der Literatur

kann, diese also ebenfalls in derselben Größenordnung liegen. Nun gilt: Je größer die Formierungsenergie einer Struktur, desto kleiner ist die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens.

	CuAu- Ordnung	CuPt- Ordnung
CuInS ₂	2	65
CuGaSe ₂	9	63
CuInSe ₂	2	53

Tab. 8.5.: Differenz der Formierungsenergien der CuAu- und CuPt-Ordnung bzgl. der Chalkopyritstruktur [meV/Atom] [16]

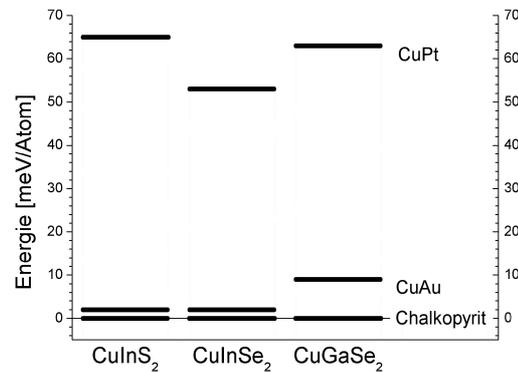


Abb. 8.13.: Energieschema der Ordnungstypen

Beginnend mit der CuAu-Ordnung findet man, dass die Formierungsenergie für das CIS nur 2 meV/Atom über der Chalkopyritstruktur liegt. Substituiert man das Indium durch Gallium, erhöht sich diese Energie um einen Faktor von etwa Vier. Mit steigendem Ga-Anteil sinkt also die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der CuAu-Ordnung im CIGS. Vergleicht man diese Vorhersage mit den präsentierten Ergebnissen aus eigenen Messungen, findet man abhängig vom Ga-Anteil der CIGS-Schichten eine Koexistenz von CuAu-Ordnung, die beim CIS maximal ist (21(6)%) und mit steigendem Ga-Anteil abnimmt, bis sie zwischen 41% und 68% verschwindet. Dies bestätigt die theoretischen Vorhersagen. Blickt man auf die Formierungsenergien für die CuPt-Ordnung, so sieht man, dass diese um eine Größenordnung über den für die CuAu-Ordnung liegen. Da schon die CuAu-Ordnung beim CGS nicht mehr auftritt, ist auch ein Auftreten der CuPt-Ordnung beim CIGS nicht zu erwarten. Wie anhand SAED-Messungen gezeigt, tritt diese Strukturvariante in den untersuchten CIGS-Schichten auch tatsächlich nicht auf. Die energetischen Lagen der Ordnungstypen beschreiben also deren An beziehungsweise Abwesenheit in den epitaktischen Schichten. Bestätigt werden diese Aussagen durch Arbeiten anderer Arbeitsgruppen: Die CuAu-Ordnung wurde beim epitaktischen CuInS₂ erstmals am System CIS/Si(111) experimentell nachgewiesen [62]. Sie wurde auch für CIS/Si(001) [16] und CIS/Si(110) [60] gefunden. Dabei wurde bei

8.3. Diskussion und Vergleich mit der Literatur

CIS/Si(111) meist eine Koexistenz von Chalkopyritstruktur und CuAu-Ordnung festgestellt [63,59,49,60]. In [64] werden Volumenanteile der CuAu-Ordnung in der Schicht abhängig vom Cu-Anteil der Schichten beschrieben. Für Cu-reiche Schichten wurden CuAu-geordnete Bereiche zu 8%, für Cu-arme Schichten zu 25% gefunden. Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Anteil von 21(6)% CuAu-Phase einer auf Si(111) abgeschiedenen CIS-Schicht reht sich gut in dieses Intervall ein. Für CIS/Si(001) wurde die Koexistenz der CuAu-Ordnung sowohl mit der Chalkopyritstruktur [16] als auch mit der Zinkblendestruktur [65,66] beschrieben. In [67] wird für nicht Cu-arme Schichten eine Koexistenz aller drei Ordnungstypen beschrieben, Cu-arme Schichten zeigten keine Chalkopyritstruktur. Bei CGS/Si(001) wird ausschließlich Wachstum in Chalkopyritstruktur gefunden [68]. Die CuPt-Ordnung konnte im Cu(In,Ga)S₂/Si bisher nicht nachgewiesen werden. Bode [69] beschreibt jedoch das Auftreten der CuPt-Ordnung in stark Cu-reichem CuInSe₂, obwohl dies aufgrund der hohen Formierungsenergie nicht zu erwarten ist. Nun benötigt man zur Umwandlung einer metastabilen Struktur in die Grundstruktur eine Aktivierungsenergie. Ist diese z.B. wegen einer zu niedrigen Abscheidetemperatur zu klein oder die Energiebarriere aufgrund z.B. einer großen Defektdichte zu hoch, findet diese Umwandlung nicht oder nur langsam statt. Von Bode allerdings wurde eine Umwandlung in die Chalkopyritstruktur während der SAED-Messung, verursacht durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls, beobachtet.

Um die Gitterkonstanten der CuAu- und Chalkopyritphase für CIS/Si(111) und CIS/Si(001) diskutieren zu können, sind sie in Tab. 8.6 und die Literaturwerte in Tab. 8.7 als Übersicht dargestellt. Betrachtet man die Chalkopyritphase von CIS/Si(001), so findet man große Abweichungen zu den Werten aus der Literatur. Die Gitterkonstante a ist größer, c ist kleiner als der Literaturwert und die tetragonale Verzerrung ist mit nahezu Null gegenüber dem Einkristallwert zu groß. Im Folgenden werden drei mögliche Ursachen diskutiert.

8.3. Diskussion und Vergleich mit der Literatur

	CIS/Si(111)		CIS/Si(001)	
	Chalkopyrit	CuAu	Chalkopyrit	CuAu
Anteil [%]	79(6)	21(6)	33(3)	67(3)
a [Å]	5,538(1)	5,5195(8)	5,541(5)	5,565(5)
c [Å]	11,069(5)	5,521(1)	11,078(7)	5,503(3)
δ	0,001(3)	-0,001(1)	0,0006(7)	0,02228(3)
V [Å³]	339,5(1)	168,21(4)	340,1(1)	170,4(4)

Tab. 8.6.: Gitterkonstanten, tetragonale Verzerrung und Volumen der Einheitszellen der Chalkopyrit/Zinkblende- und CuAu-Phase von CIS/Si(111) und CIS/Si(001)

	Einkristall [22]	CIS/Si(001) [66]	
	Chalkopyrit	CuAu	ZnS
a [Å]	5,52279(7)	5,47(4)	5,49(4)
c [Å]	11,1330(2)	5,51(4)	-
δ	-0,01582(7)	-0,01(3)	-
V [Å³]	339,57(2)	165(4)	165(4)

Tab. 8.7.: Literaturwerte der Gitterkonstanten, tetragonalen Verzerrung und Volumen der Einheitszellen der Chalkopyrit-, CuAu- und Zinkblendephase beim CIS

I. Zinkblendestruktur

Als erste Möglichkeit könnte die Phase in der ungeordneten (kubischen) Zinkblendestruktur vorliegen. In der Literatur wurde, wie bereits beschrieben, für CIS/Si(001) die Koexistenz der CuAu-Ordnung mit der Chalkopyritstruktur [16] oder der Zinkblendestruktur [65,66] gefunden. Vergleicht man aber die ermittelte Gitterkonstante mit dem Literaturwert für die Zinkblendestruktur, so findet man, auch im Rahmen der Fehlergrenzen, keine Übereinstimmung.

II. Verzerrung des Chalkopyritgitters beim Abkühlen

Als zweite Hypothese wird die Phase der Chalkopyritstruktur zugeordnet, die jedoch einer Verzerrung unterliegt. Die Hypothese einer Verzerrung des Chalkopyritgitters wird unterstützt durch das Auftreten der verbotenen Reflexe $(010)_{\text{ch}}$ und $(030)_{\text{ch}}$, die von den Netzebenenabständen her dieser Phase zugeordnet werden müssen. Eine

8.3. Diskussion und Vergleich mit der Literatur

Gitterverzerrung kann z.B. beim Abkühlen der Schicht nach dem Bedampfungsprozess durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Schicht- und Substratmaterial zustande kommen. Beim Abkühlen von 800 K auf Raumtemperatur verringert sich a_{Si} um 0,18% [70]. Beim CIS würde sich a_{CIS} um 0,56% und c_{CIS} um 0,46% verringern [71]. Es ist zu beachten, dass die thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim CIS nicht temperaturabhängig vorliegen, so dass die berechnete Ausdehnung mit einem unbekanntem Fehler behaftet ist. Da die Wechselwirkung zwischen Substrat und Film nur an deren Grenzfläche (Interface) stattfindet, müssen nur die lateralen Netzebenenabstände betrachtet werden. Im Fall von CIS/Si(001) geht nur die Gitterkonstante a in diese Netzebenenabstände ein. Damit erwartet man einen nach dem Abkühlen um 0,38% zu großen Wert für die Gitterkonstante a_{CIS} . Die gemessene Gitterkonstante von CIS/Si(001) ist nun 0,33(1)% größer als der Literaturwert. Obwohl beide Werte nicht exakt übereinstimmen, liegen sie doch nah beieinander, so dass die Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Film- und Substratmaterial die Gitterverspannung der Chalkopyritphase verursachen könnten.

III. Verzerrung des Chalkopyritgitters durch koexistierende CuAu-Ordnung

Als dritte Hypothese wird eine Verzerrung des Chalkopyritgitters durch die koexistierende, mit 67(3)% Volumenanteil dominierende CuAu-Phase angenommen. Die tetragonale Verzerrung der Chalkopyritphase der epitaktischen CIS-Schicht liegt zwischen der tetragonalen Verzerrung der CuAu-Phase und dem Literaturwert. Die Gitterkonstante a_{CuAu} ist größer als die der Chalkopyritphase, $2c_{\text{CuAu}}$ stimmt gut mit c_{ch} überein. Es wäre also möglich, dass die CuAu-geordnete Phase in Richtung c-Achse Druck- und in Richtung der a-Achsen Zugspannung auf die Chalkopyritphase ausübt und so zu einer Gitterverzerrung führt. In diesem Fall wäre die tetragonale Verzerrung der Chalkopyritphase aufgrund der durch die CuAu-Phase induzierten Verspannung Null.

8.3. Diskussion und Vergleich mit der Literatur

Anhand der Schulter im $(008)_{\text{ch}}/(004)_{\text{CuAu}}$ -Reflexpaar konnte eine dritte Phase nachgewiesen werden, die der Zinkblendestruktur zugeordnet wurde. Für sie wurde eine Gitterkonstante von $a_{\text{ZnS}}=5,468(2)\text{Å}$ ermittelt. Eine Koexistenz von CuAu-Ordnung und ZnS-Struktur wurde beim CIS/Si(001) bereits in der Literatur beschrieben [66]. Die dort beschriebene Gitterkonstante von $a_{\text{ZnS}}=5,49(4)\text{Å}$ stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert überein. Beim CIS/Si(001) liegt also eine Koexistenz von CuAu-Ordnung, Chalkopyritstruktur und Zinkblendestruktur vor.

Richtet man den Blick auf die Gitterparameter von CIS/Si(111), findet man eine gute Übereinstimmung aller Werte der Chalkopyritphase von CIS/Si(111) zu CIS/Si(001). Auch hier ist eine verschwindende tetragonale Verzerrung zu beobachten. Dies könnte man wie beim CIS/Si(001) mit der Verzerrung der Chalkopyritphase durch die CuAu-Phase erklären. Im Gegensatz zum CIS/Si(001) dominiert hier jedoch die Chalkopyritphase mit 79(6)% Volumenanteil. Damit wird eine zusätzliche Verzerrung der CuAu-Phase durch die Chalkopyritphase wahrscheinlich. In der Tat findet man hier ein Verschwinden der tetragonalen Verzerrung bei diesem Ordnungstyp. Beim CIS/Si(111) scheint somit eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Strukturvarianten aufzutreten.

In der Elektronenbeugung bei CIS/Si(111) wurde die Chalkopyritstruktur nachgewiesen. Es kann die verschwindende tetragonale Verzerrung somit nicht mit dem Auftreten der ZnS-Struktur erklärt werden. Beim CIS/Si(111) liegt demnach eine Koexistenz von Chalkopyritstruktur und CuAu-Ordnung vor.

8.4. Zusammenfassung

Für epitaktische CIGS-Schichten auf Si(111) und epitaktische CIS-Schichten auf Si(001) wurden die auftretenden Strukturvarianten bestimmt. Bei CIGS/Si(111) wurde für alle Ga-Anteile die Chalkopyritstruktur gefunden. Daneben koexistiert für kleine bis mittlere Ga-Anteile ($x \leq 0,41$) die CuAu-Ordnung, die für $x=0$ ihren maximalen

8.4. Zusammenfassung

Volumenanteil von 21(6)% hat. CIGS-Schichten mit $x \geq 0,68$ wachsen vollständig in der hochgeordneten Chalkopyritstruktur. Bei keiner untersuchten Schicht traten signifikante Anteile an CuPt-Ordnung oder Zinkblendestruktur auf. Bei CIS/Si(001) wurde eine Koexistenz der drei Ordnungstypen CuAu-Ordnung, Chalkopyritstruktur und Zinkblendestruktur ermittelt. Hierbei dominiert jedoch die CuAu-Ordnung mit 67(3)% Volumenanteil. Anzeichen für die CuPt-Ordnung wurden auch hier nicht entdeckt.

Für das CIS konnten die Gitterkonstanten für sowohl die Chalkopyritstruktur als auch die CuAu-Ordnung und die Zinkblendestruktur ermittelt werden. Für CIS/Si(001) gilt dabei $a_{ch} = 5,541(5) \text{ \AA}$ $c_{ch} = 11,078(7) \text{ \AA}$, $a_{CuAu} = 5,565(5) \text{ \AA}$ $c_{CuAu} = 5,503(3) \text{ \AA}$ und $a_{ZnS} = 5,468(2) \text{ \AA}$. Dabei wurde eine Verzerrung des Chalkopyritgitters gefunden, welche mit thermischer Verspannung beim Abkühlen der Schicht oder dem Einfluss der dominierenden CuAu-geordneten Phase diskutiert wurde. Die Gitterkonstanten beim CIS/Si(111) lauten $a_{ch} = 5,538(1) \text{ \AA}$ $c_{ch} = 11,069(5) \text{ \AA}$ und $a_{CuAu} = 5,5195(8) \text{ \AA}$ $c_{CuAu} = 5,521(1) \text{ \AA}$. Hier wurde eine Verzerrung von sowohl des Chalkopyrit- als auch des CuAu-Gitters beobachtet. Neben thermischer Verspannung kommt auch die gegenseitige Beeinflussung beider Strukturvarianten in Frage.

9. Gitterkonstanten von CIGS

Im letzten Kapitel vor der Zusammenfassung werden die Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen (XRD), die zur Bestimmung der Gitterkonstanten von epitaktischen CIGS-Schichten durchgeführt wurden, präsentiert. Die Untersuchungen wurden dabei an Schichten durchgeführt, deren Ga-Anteile von $x=0$ bis $x=1$ reichen. Der erste Abschnitt gibt einen Überblick über die Diffraktogramme verschiedenstöchiometrischer CIGS-Filme. Im zweiten Abschnitt des Kapitels werden die Gitterkonstanten der epitaktischen CIGS-Filme abhängig von deren Ga-Anteilen bestimmt. Die Punkte der Gitteranpassung werden im dritten Abschnitt vorgestellt.

9.1. Überblick

Die Bestimmung der Gitterkonstanten von CIGS auf Si(111) geschah mit Hilfe der Röntgenbeugung. Dazu wurden einerseits in Reflexion andererseits in Transmission $\omega - 2\theta$ -Scans durchgeführt.

Si	Chalkopyrit
(111) _R	(112) _R
(222) _{f,R}	(224) _R
(220) _T	(220) _T
(440) _T	(440) _T
(224) _T	(228) _T

Tab. 9.1.: Übersicht über die zur Gitterkonstantenbestimmung herangezogenen Reflexe für CIGS/Si(111)
Indizes: *f* - verboten (forbidden), *R* - Reflexion, *T* - Transmission

Dabei wurden die Braggwinkel folgender Reflexe bestimmt:

Für $x=0$ (CIS): $(224)_{\text{ch}}$, $(220)_{\text{ch}}$, $(228)_{\text{ch}}$, $(004)_{\text{ch}}/(008)_{\text{ch}}$ (siehe Tab. 8.3)

Für $x>0$ (CIGS, CGS): $(112)_{\text{ch}}/(224)_{\text{ch}}$, $(220)_{\text{ch}}/(440)_{\text{ch}}$, $(228)_{\text{ch}}$ (siehe Tab. 9.1)

Die Lagen dieser Reflexe sind anhand der stereographischen Projektion in Abb. 9.1 zu sehen.

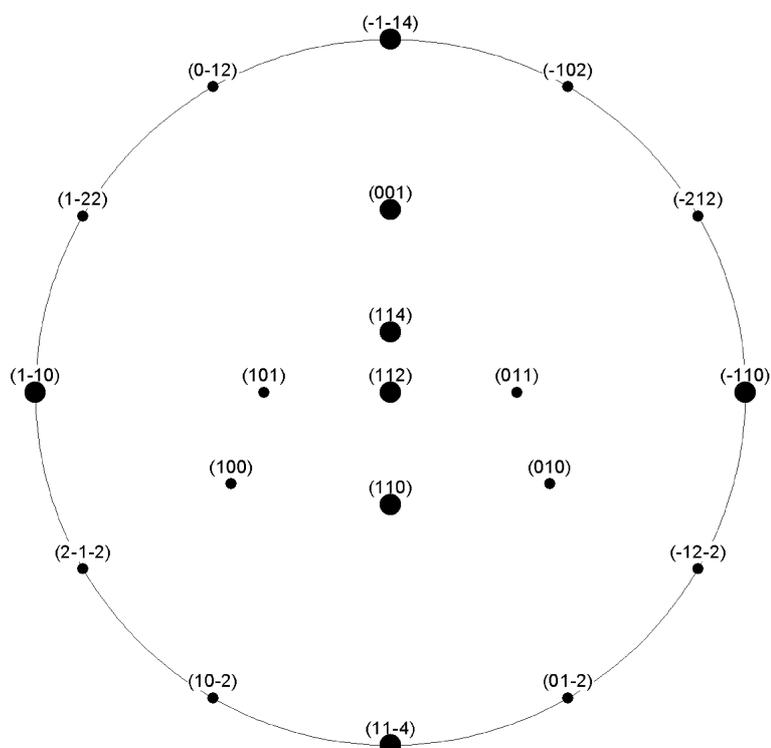


Abb. 9.1.: Stereographische Projektion von CIGS mit $(112)_{ch}$ als Pol;
Die hervorgehobenen Reflexe wurden zur
Gitterkonstantenbestimmung herangezogen

Die folgende Abbildung (Abb. 9.2) zeigt beispielhaft $\omega-2\theta$ -Scans des $(228)_{ch}$ -Reflexes epitaktischer CIGS-Filme. Dabei steigt der Ga-Anteil beginnend mit $x=0$ (CIS) in a) über CIGS bis zu $x=1$ (CGS) in f).

Als Erstes fällt die Verschiebung des Filmreflexes bezüglich des Siliziumreflexes mit steigendem Ga-Anteil auf. Die Verschiebung zu größeren Braggwinkeln hin bedeutet eine Verringerung des Netzebenenabstands. In Teil a) und b) ist der bei kleinen Ga-Anteilen auftretende CuAu-Reflex $(224)_{CuAu}$ zu sehen. In den Teilen e) und f) findet man eine Aufspaltung des Filmreflexes. Diese als Chalkopyritaufspaltung bezeichnete Aufspaltung wird verursacht durch eine signifikante tetragonale Verzerrung in Verbindung mit einer Koexistenz der drei möglichen Kristallorientierungen des Chalkopyriten auf dem Si(111)-Substrat (siehe Abschnitt 2.4.2). CIGS-Filme mit

9.1. Überblick

mittlerem Ga-Anteil zeigen Diffraktogramme, wie in Teil c) und d). Im Diffraktogramm in Teil d) liegt der Filmreflex unter dem Substratreflex. Hier stimmen die Netzebenenabstände vom Silizium und CIGS nahezu überein, es liegt also schon annähernd eine Gitteranpassung vor.

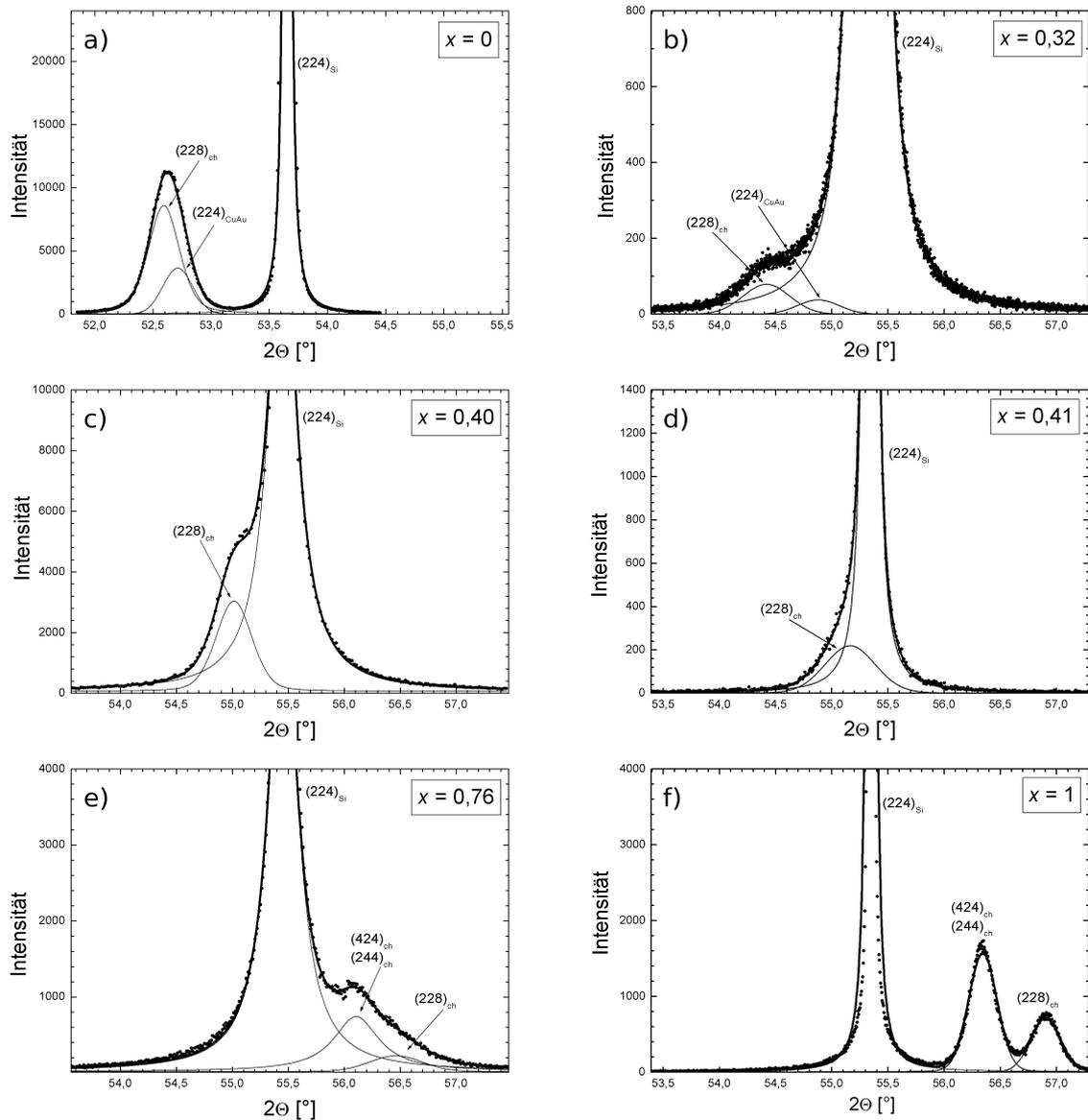


Abb. 9.2.: ω - 2θ -Scans des $(228)_{ch}$ -Reflexes epitaktischer CIGS-Filme mit steigendem Ga-Anteil x

9.2. Gitterkonstanten a und c

Mithilfe der aus den Diffraktogrammen ermittelten Braggwinkel wurden die Gitterkonstanten bestimmt. Diese sind in den folgenden Abbildungen über dem Ga-Anteil der epitaktischen Schichten aufgetragen.

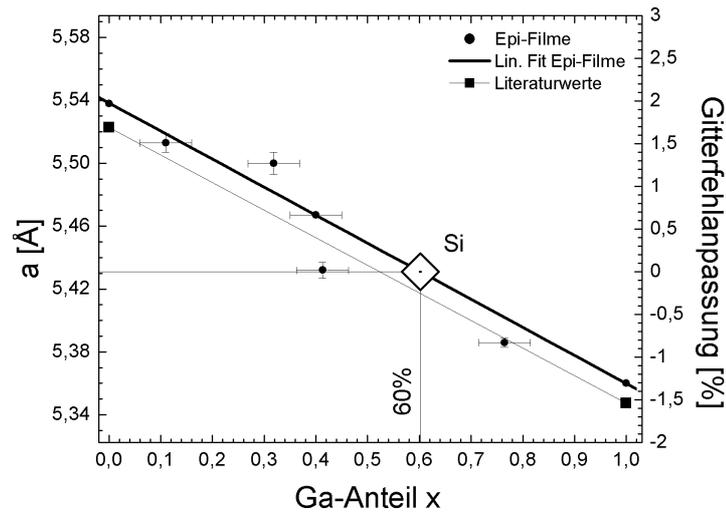


Abb. 9.3.: Abhängigkeit der Gitterkonstante a vom Ga-Anteil epitaktischer CIGS-Schichten auf Si(111)

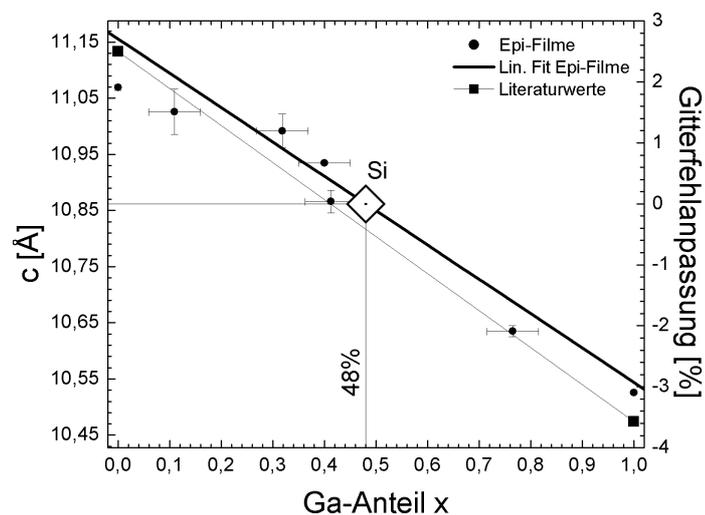


Abb. 9.4.: Abhängigkeit der Gitterkonstante c vom Ga-Anteil epitaktischer CIGS-Schichten auf Si(111)

9.2. Gitterkonstanten a und c

Beide Gitterkonstanten zeigen ein lineares Abfallen mit dem Galliumgehalt x der Schichten. Die Geradengleichungen lauten:

$$\begin{aligned} a_{\text{CIGS}} &= [-0,178(1)x + 5,5384(5)] \text{ \AA} \\ c_{\text{CIGS}} &= [-0,612(5)x + 11,155(3)] \text{ \AA} \end{aligned} \quad (9.1)$$

Die Gitterkonstanten der epitaktischen Schichten liegen leicht über den aus Literaturwerten [22] für CIS und CGS interpolierten Geraden. Der Vergleich der Gitterkonstanten von CIGS mit der vom Silizium ergibt die Punkte der Gitteranpassung. Diese liegen für die Gitterkonstante a bei 60% Ga ($x_a=0,60$), für c bei 48% Ga-Anteil ($x_c=0,48$).

Trägt man die tetragonale Verzerrung der Schichten über deren Ga-Anteile auf (Abb. 9.5), findet man einen überraschend nichtlinearen Verlauf der Datenpunkte. Während für große x die Werte der epitaktischen Schichten der aus den Literaturwerten interpolierten Geraden folgen, treten für kleine Ga-Anteile große Abweichungen davon auf: Ab einem Abknicken der Gerade bei $x \approx 0,4$ bleibt die tetragonale Verzerrung bei konstant Null.

Das Volumen der Einheitszelle zeigt wiederum eine lineare Abhängigkeit vom Ga-Anteil der CIGS-Schichten (Abb. 9.6). Die Gerade mit der Gleichung $V_{\text{CIGS}} = [-39,1(3)x + 342,0(2)] \text{ \AA}^3$ liegt auch hier leicht über der aus den Literaturwerten interpolierten Gerade.

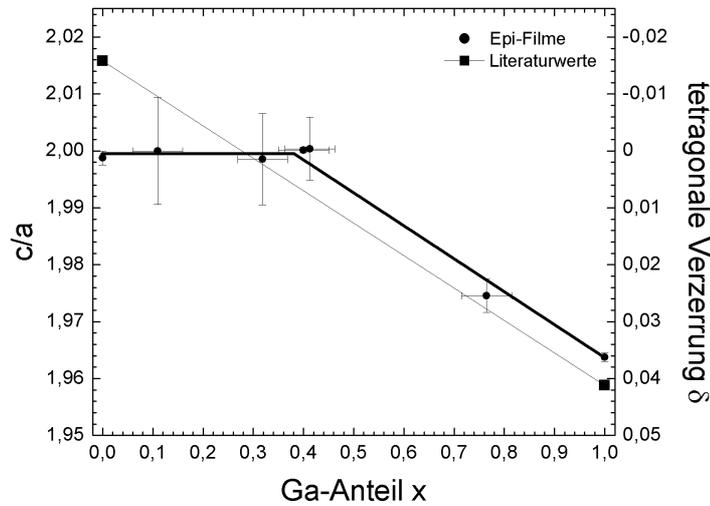


Abb. 9.5.: Abhängigkeit des c/a -Verhältnisses epitaktischer CIGS-Schichten von deren Ga-Anteilen

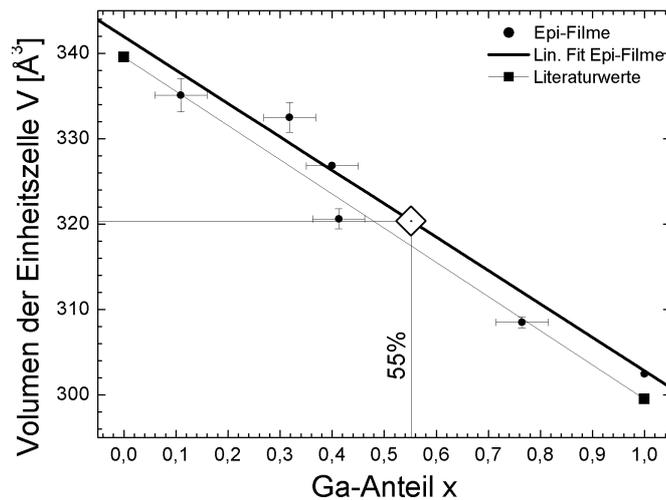


Abb. 9.6.: Volumen der CIGS-Elementarzelle in Abhängigkeit vom Ga-Anteil der epitaktischen Schichten

9.3. Gitteranpassung

Es wurden zwei Werte, x_a und x_c , für den Punkt der Gitteranpassung angegeben. Diese fallen aufgrund der tetragonalen Verzerrung der Schichten nicht zusammen. Hier zeigt sich, dass der Punkt der Gitteranpassung nicht nur vom Substratmaterial, sondern auch von dessen Orientierung abhängt. Für perfekte Gitteranpassung müssen die Abstände der Netzebenen, deren Normalen in der Substratoberfläche liegen, von

9.3. Gitteranpassung

Substrat und Film übereinstimmen. Diese Netzebenen findet man in der stereographischen Projektion (Abb. 9.1 für CIGS/Si(111)) auf dem Randkreis liegend. Für die zwei senkrecht zueinander liegenden Netzebenen $(\bar{1}10)_{\text{ch}}$ und $(\bar{1}\bar{1}4)_{\text{ch}}$ wurden die Abstände über dem Ga-Anteil der Schichten in Abb. 9.7 und Abb. 9.8 aufgetragen. Man erhält aufgrund der tetragonalen Verzerrung zwei unterschiedliche Werte des Ga-Anteils für die Gitteranpassung in der Si(111)-Ebene. Diese Werte lauten $x_{\text{T10}}=0,60$ und $x_{\text{T14}}=0,51$. Das bedeutet, dass eine perfekte Gitteranpassung von CIGS an Si(111) nicht möglich ist.

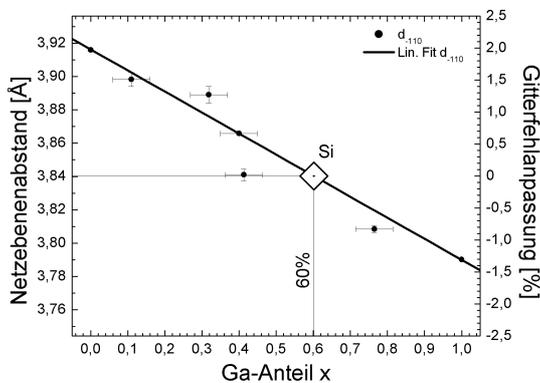


Abb. 9.7.: Netzebenenabstand d_{-110} epitaktischer CIGS-Schichten in Abhängigkeit von deren Ga-Anteilen

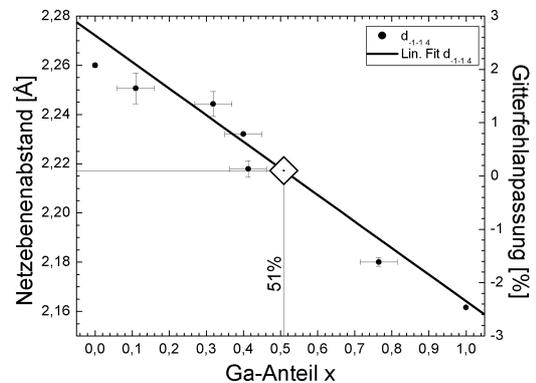


Abb. 9.8.: Netzebenenabstand d_{-1-14} epitaktischer CIGS-Schichten in Abhängigkeit von deren Ga-Anteilen

Um den Wert für den Ga-Anteil einer CIGS-Schicht zu finden, für den die Gitterfehlpassung im Mittel am kleinsten ist, wurde das Minimum des folgenden Ausdrucks gesucht.

$$\sum_{\text{Reflexe}} f_{hkl}^2 \quad (9.2)$$

f_{hkl} Gitterfehlpassung der Netzebene (hkl)
 Reflexe Die 12 Reflexe, die in der stereographischen Projektion (Abb. 9.1) auf dem Randkreis liegen

Damit erhält man als Punkt der besten Gitteranpassung einen Ga-Anteil von $x_{111}=0,54$.

9.4. Diskussion

Die Gitterparameter der CIGS-Schichten a_{CIGS} , c_{CIGS} und V_{CIGS} sind lineare Funktionen des Galliumanteils x . Nun setzt sich das Volumen der Einheitszelle als Produkt aus den Gitterkonstanten zusammen mit $V_{\text{CIGS}}(x) = a_{\text{CIGS}}(x)^2 \cdot c_{\text{CIGS}}(x)$. Damit ist V_{CIGS} eigentlich ein Polynom dritten Grades in x . Man erhält aus den ermittelten Abhängigkeiten $a_{\text{CIGS}}(x)$ und $c_{\text{CIGS}}(x)$ die Gleichung $V_{\text{CIGS}} = [-0,0194(3)x^3 + 1,6(3)x^2 - 40,8(3)x + 342,2(2)] \text{Å}^3$. Da x im Intervall $[0;1]$ liegt, kann der kubische und quadratische Term vernachlässigt werden, insbesondere da ihre Koeffizienten klein sind. Damit erhält man eine lineare Funktion, die mit der experimentell ermittelten ($V_{\text{CIGS}} = [-39,1(3)x + 342,0(2)] \text{Å}^3$) gut übereinstimmt.

Die ermittelten Geraden für a_{CIGS} , c_{CIGS} und V_{CIGS} liegen jeweils über den Interpolationsgeraden der Literaturwerte. Die Gitterkonstanten der epitaktisch gewachsenen Schichten sind also systematisch größer als die Literaturwerte, die aber an Einkristallen gewonnen wurden. Als Ursache sollen zwei Möglichkeiten kurz vorgestellt werden. Die Gitterparameter hängen von der Molekularitätsabweichung, also dem Cu-Anteil der Schichten ab, wie anhand epitaktischer CIS-Schichten auf Si(111) gezeigt wurde [43]. Eine Vergrößerung der Einheitszelle könnte demnach mit einem moderaten Überschuss des Gruppe-III-Elements erklärt werden. Bei den im Rahmen der Arbeit untersuchten Proben konnte jedoch keine Korrelation zwischen Cu-Anteil und Gitterkonstantenabweichung ermittelt werden. Ein zweiter Ansatzpunkt zur Deutung der Gitteraufweitung sind Defekte. Als das Gitter aufweitende Punktdefekte kommen hauptsächlich Zwischengitteratome (Interstitials) und auch Antisites in Frage. Aber auch Zwillingsgrenzen, die in großer Zahl in unseren epitaktischen Schichten vorliegen, können zu einer Vergrößerung der Gitterkonstanten führen.

Die tetragonale Verzerrung als weiterer Parameter des Chalkopyritgitters zeigt im Gegensatz zu den bisher diskutierten Gitterparametern keine lineare Abhängigkeit vom Ga-Gehalt der Schichten. Vielmehr findet man einen Knick in der Kurve bei $x \approx 0,4$. Während für größere Ga-Anteile die tetragonale Verzerrung den Erwartungen aus der

Literatur und den gemessenen Gitterkonstanten folgt, ist sie bei kleineren Ga-Anteilen konstant Null. Sucht man nach weiteren Eigenschaften der epitaktischen Schichten, die vom Ga-Anteil abhängen, so findet man den Grad der Verzwilligung und den Anteil der CuAu-Ordnung in den Schichten. Der Grad der Verzwilligung kann mit einer Sprungfunktion beschrieben werden, mit einem Übergang bei $x=0,74$. Das Abknicken der tetragonalen Verzerrung findet aber bei einem Ga-Anteil von $x \approx 0,4$ statt. Die Verzwilligung ist demnach als Ursache für den nichtlinearen Verlauf der tetragonalen Verzerrung wenig wahrscheinlich. Der Anteil der CuAu-Ordnung in den epitaktischen Schichten fällt stetig mit steigendem Ga-Anteil. Er verschwindet im Bereich $0,41 < x < 0,68$. In Schichten mit größerem Ga-Gehalt ist die CuAu-Ordnung nicht mehr präsent. Ein Zusammenhang zwischen der verschwindenden tetragonalen Verzerrung und dem Auftreten der CuAu-Ordnung liegt also nahe. In Kapitel 8.3 wurde bereits eine Beeinflussung der tetragonalen Verzerrung durch die Koexistenz von CuAu-Ordnung und Chalkopyritstruktur beim CIS diskutiert. Beim CIS/Si(111) betrachtet der Autor eine gegenseitige Beeinflussung beider Strukturvarianten in Form einer Gitterverzerrung, die zu einem Verschwinden der tetragonalen Verzerrung führt, als wahrscheinlich. Diese Hypothese wird durch die Korrelation zwischen dem Auftreten der CuAu-Ordnung und dem Verschwinden der tetragonalen Verzerrung gestützt.

Aus der Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom Ga-Anteil der Schichten lässt sich für jede beliebige Substratorientierung der Punkt der besten Gitteranpassung bestimmen. Hierfür müssen die Gitterfehlanspassungen f_{hkl} der Netzebenen, deren Normalen parallel zur Substratoberfläche liegen (laterale Netzebenenabstände), berechnet werden.

Aus dem Minimum $f_{min}^2(x)$ des Ausdrucks $\sum_{\text{Reflexe}} f_{hkl}^2(x)$ erhält man den Ga-Anteil x_{min} , bei dem bestmögliche Gitteranpassung zwischen Film und Substrat vorliegt. Gilt $f_{min}^2(x_{min})=0$, erhält man perfekte Gitteranpassung, was nur bei c-Achsen-orientiertem Wachstum auf Si(001) möglich ist. Es ist zu erwarten, dass für den Punkt der besten Gitteranpassung $x_a \geq x_{min} > x_c$ gilt. Bei c-Achsen-orientiertem CIGS auf Si(001) sind die lateralen Netzebenenabstände nur von der Gitterkonstante a abhängig, hier gilt also

$x_{min}=x_a$. Es gibt jedoch keine Film-/Substratorientierung, bei der alle lateralen Netzebenenabstände nur von der Gitterkonstante c abhängen. Daher kann nur $x_{min}>x_c$ gelten. Tabelle 9.2 zeigt die berechneten Punkte der besten Gitteranpassung von CIGS auf Si-Substraten der Orientierungen (111), (110) und (001). Das Spektrum reicht von 52% bis 60% Ga, wobei größtenteils Werte um 54% anzutreffen sind.

Substrat	Si(111)	Si(110)		Si(001)	
Orientierung Film	(112) _{Ch}	(110) _{Ch}	(012) _{Ch}	(100) _{Ch}	(002) _{Ch}
Ga-Gehalt bei Gitteranpassung	54 %	53 %	55 %	52 %	60 %
Gitterfehl-anpassung	0,21 %	0,27 %	0,18 %	0,28 %	0 %

Tab. 9.2.: Punkte der besten Gitteranpassung von CIGS auf Si-Substraten verschiedener Orientierung

9.5. Zusammenfassung

Durch die Verwendung der Synchrotronstrahlung konnte die CuAu-Ordnung auch mit der Röntgenbeugung für CIGS-Schichten mit kleinem Ga-Anteil nachgewiesen werden. Hier bestätigen sich die Ergebnisse aus der Feinbereichselektronenbeugung. Für Schichten hohen Ga-Anteils tritt die Chalkopyritaufspaltung auf.

Weiterhin wurden die Gitterkonstanten epitaktischer CIGS-Filme abhängig von deren Ga-Anteilen ermittelt. Es wurden für beide Gitterkonstanten lineare Zusammenhänge gefunden: $a_{\text{CIGS}} = [-0,178(1)x + 5,5384(5)] \text{ \AA}$, $c_{\text{CIGS}} = [-0,612(5)x + 11,155(3)] \text{ \AA}$. Die tetragonale Verzerrung jedoch weicht vom erwarteten linearen Verhalten stark ab. Schichten mit kleinem Ga-Anteil ($x \leq 0,4$) zeigen eine tetragonale Verzerrung von konstant Null. Erst für größere Ga-Anteile zeigt die tetragonale Verzerrung den erwarteten Verlauf. Als Ursache des Verschwindens der tetragonalen Verzerrung wurde die Koexistenz der CuAu-Ordnung mit der Chalkopyritstruktur diskutiert. Beide Phänomene treten nur bei Schichten mit kleinem Ga-Anteil auf.

9.5. Zusammenfassung

Die Kenntnis der Ga-Anteil-Abhängigkeit der Gitterkonstanten vom CIGS ermöglichte die Bestimmung der Punkte der bestmöglichen Gitteranpassung an verschiedene Si-Substrate. Für das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Epitaxiesystem CIGS/Si(111) findet beste Gitteranpassung bei einem Ga-Anteil von 54% statt. Perfekte Gitteranpassung ist nur für das System CIGS/Si(001) möglich, was bei einem Ga-Anteil von 60% eintritt.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Heteroepitaxie von $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) (CIGS) auf Siliziumsubstraten.

Ein erster Schritt zur Herstellung epitaktischer CIGS-Schichten war die Substratvorbehandlung. Dazu wurden verschiedene Methoden des Entfernens der Oxidschicht der Si-Wafer, nämlich das HF-Ätzen, das Freiheizen, die Ga-Behandlung und die S-Behandlung, untersucht. Dabei zeigte sich die S-Behandlung als praktikabelste Methode, da sie sowohl zu einer Reinigung als auch einer Terminierung der Si-Oberfläche mit Schwefel führt. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass der Schwefel die Si-Oberfläche anätzt.

Auf die so vorbehandelten Substrate konnten erfolgreich CIGS-Schichten epitaktisch abgeschieden werden. Die Epitaxie konnte für den gesamten Bereich von Ga-Anteilen vom CuInS_2 (CIS) bis zum CuGaS_2 gezeigt werden, eine Mischungslücke wurde nicht beobachtet. Dabei wurden epitaktische Schichten bis zu Dicken von $1 \mu\text{m}$ hergestellt.

Die strukturellen Eigenschaften der epitaktischen CIGS-Schichten wurden mittels der Röntgenbeugung (XRD), der Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED), der Feinbereichselektronenbeugung (SAED) sowie der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Die chemische Zusammensetzung aller Schichten wurde mit Hilfe der Rutherforddrückstreuung (RBS) bestimmt.

RBS-Untersuchungen zeigten, dass die CIGS-Schichten über die gesamte Schichtdicke homogen aufwachsen. Die Schichten wachsen jedoch nicht glatt auf, sondern zeigen eine gewisse Rauigkeit, die auf Inselwachstum hinweist.

10. Zusammenfassung und Ausblick

Anhand HRTEM-Bilder findet man in den untersuchten Schichten nahe der Grenzfläche zum Si-Substrat eine hohe Dichte an Stapelfehlern. Insbesondere ist, abhängig vom Ga-Anteil der Schichten, eine starke Tendenz zur Verzwillingung zu beobachten. Es stellte sich durch RHEED-Messungen heraus, dass epitaktische CIGS-Schichten mit einem Ga-Anteil unter 74% einen hohen Grad der Verzwillingung von 91% zeigen, während Schichten mit höherem Ga-Anteil nur leichte Verzwillingung aufweisen. Der Übergang zwischen beiden Wachstumsarten ist sehr scharf. Obwohl Verzwillingung ein gut verstandenes Phänomen ist, kann der beobachtete Knick im Grad der Verzwillingung bisher nicht erklärt werden. Hier spielen möglicherweise die kleineren Gitterkonstanten der CIGS-Schichten hohen Ga-Anteils eine Rolle. Eine damit einhergehende höhere Packungsdichte führt zu einem größeren Einfluss von Übernächste-Nachbar-Wechselwirkung und könnte einen inhibitorischen Einfluss auf die Verzwillingung haben.

In RHEED-Bildern von epitaktischen CIGS-Schichten zeigte sich ein Überstruktureflex, welcher auch in SAED-Aufnahmen anderer Autoren zu finden ist. Obwohl dieser Reflex bisher nicht erklärt werden kann, konnten doch verschiedene Ursachen ausgeschlossen werden. Dazu wurden die Beugungsmuster einer hypothetischen Strukturvariante und verschiedener OVCs berechnet, die aber die realen Beugungsmuster nicht wiedergaben. Die Intensität und Schärfe dieses zusätzlichen Reflexes deuten auf eine geordnete Überstruktur, möglicherweise eine periodische Anordnung eines Defektkomplexes, hin.

Die Feinbereichselektronenbeugung ermöglichte es, Aussagen bezüglich des Auftretens verschiedener Strukturvarianten der epitaktischen Filme zu treffen. Dabei zeigte sich, dass alle Filme, unabhängig von deren Ga-Anteilen, zumindest teilweise in der energetisch günstigsten Struktur, der Chalkopyritstruktur, kristallisierten. Für Filme mit kleinem Ga-Anteil wurde eine Koexistenz der Chalkopyritstruktur mit der metastabilen CuAu-Ordnung nachgewiesen. Dabei nimmt der Anteil der CuAu-geordneten Phase mit steigendem Ga-Anteil ab. Filme mit Ga-Anteilen ab 68% zeigten ausschließlich die Chalkopyritstruktur. Anzeichen für weitere Strukturvarianten wie die CuPt-Ordnung

10. Zusammenfassung und Ausblick

wurden nicht gefunden. Diese Befunde lassen sich unter Berücksichtigung der Bildungsenergien der Ordnungstypen leicht verstehen. Mittels Röntgenuntersuchungen konnten auch die Gitterkonstanten der CuAu-geordneten Phase beim CIS bestimmt werden. Hierbei stellte sich zusätzlich heraus, dass der Anteil dieser metastabilen Phase auch von der Substratorientierung abhängt. Für CIS/Si(111) liegt die Schicht nur zu 1/5 in der CuAu-Ordnung vor, während bei CIS/Si(001) die CuAu-Ordnung mit 2/3 Anteil dominiert. Da die CuAu-Ordnung eine metastabile, also Nichtgleichgewichtsstruktur darstellt, ist anzunehmen, dass die Bildung und auch der Zerfall dieser Struktur stark von kinetischen Prozessen gesteuert wird. Eine Variation der Wachstumsbedingungen kann somit erheblichen Einfluss auf die Bildung der CuAu-Ordnung haben.

Mittels der Röntgenbeugung wurden die Gitterparameter der Chalkopyritphase der epitaktischen Schichten abhängig von deren Ga-Anteilen ermittelt. Es offenbarte sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten und dem Ga-Anteil. Die tetragonale Verzerrung, die für $x > 0,4$ ebenfalls linear vom Ga-Anteil der Schichten abhängt, verschwindet für kleine Ga-Anteile jedoch. Hier wird eine Verzerrung des Chalkopyritgitters aufgrund der Koexistenz von CuAu-Ordnung und Chalkopyritstruktur bei Schichten mit kleinem Ga-Anteil ($x < 0,4$) diskutiert.

Die Kenntnis der Galliumabhängigkeit der Gitterkonstanten versetzte den Autor in die Lage, die Punkte der Gitteranpassung für verschiedene Substratorientierungen zu berechnen. Hierbei ist zu beachten, dass perfekte Gitteranpassung aufgrund der tetragonalen Verzerrung der Schichten nur auf Si(001)-Substraten möglich ist. Beste Gitteranpassung von CIGS an Si(111) wurde für einen Ga-Anteil von 54% ermittelt.

Abbildung 10.1 fasst einmal alle vom Ga-Anteil abhängige Phänomene zusammen. Hier zeigt sich, dass entgegen der Erwartung weder der Grad der Verzerrung noch das Auftreten verschiedener Ordnungstypen oder die Anomalie der tetragonalen Verzerrung von der Gitterfehlanpassung bestimmt werden. Die Gitteranpassung zeitigt zumindest im Bezug auf diese Effekte keinen Vorteil.

10. Zusammenfassung und Ausblick

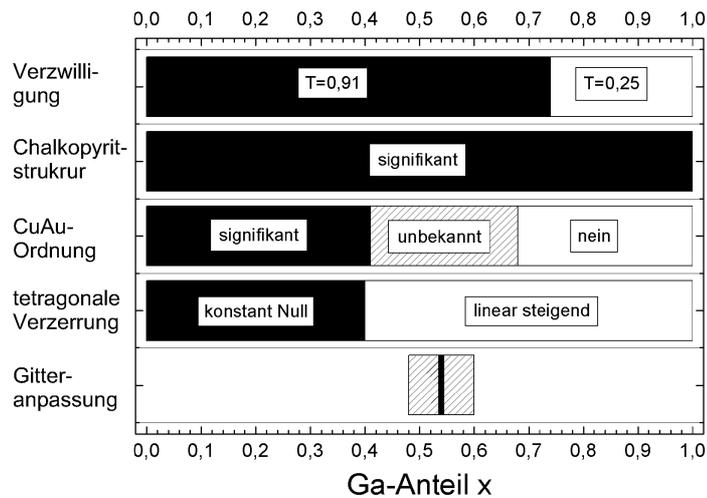


Abb. 10.1.: Diagramm der zusammensetzungsabhängigen Phänomene

Die in dieser Arbeit gezeigte erfolgreiche Epitaxie von CIGS auf Si(111) eröffnet neue Wege für die Herstellung optoelektronischer Bauelemente. Besondere Bedeutung kommt dabei dem Umstand zu, dass über den Ga-Anteil der Schichten deren Gitterkonstanten eingestellt und so Gitteranpassung an das Siliziumsubstrat realisiert werden kann. Durch teilweises Ersetzen der Gruppe-III-Elemente In und Ga durch Al in einem nächsten Schritt könnten die Gitterkonstanten und Bandlücke unabhängig voneinander variiert werden. Mit dem resultierenden pentanären Chalkopyrithalbleiter $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga},\text{Al})\text{S}_2$ wäre so ein Einstellen der Bandlücke bei gitterangepassten epitaktischen Schichten möglich. Zum Einsatz eines Materials in Halbleiterbauelementen wird eine möglichst geringe Defektdichte angestrebt. Dazu sollte nach Möglichkeiten gesucht werden, die Verzwillingung zu unterdrücken. Mögliche Ansatzpunkte wären der Einsatz von stärker fehlorientierten und damit stärker gestuften Substraten oder von Surfactants. Aber auch die Einphasigkeit der Filme ist ein wichtiges Kriterium zum Einsatz in Bauelementen. Es muss also nach Möglichkeiten gesucht werden, epitaktische CIGS-Filme entweder vollständig in der Chalkopyritstruktur oder vollständig in der CuAu-Ordnung herzustellen. Eine interessante Möglichkeit ist die Herstellung von Chalkopyrit-CuAu-Heterostrukturen, da sich die Bandlücken beider Ordnungstypen voneinander unterscheiden [72].

11. Literatur

- [1] F. Braun, Poggendorfs Ann. Phys. Chem. 153 (1874) 556
- [2] J. E. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B 29 (1984) 1882-1906
- [3] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, Inc. (1981)
- [4] N. Yamamoto, T. Miyauchi, Jpn. J. Appl. Phys. 11 (1972) 1383-1384
- [5] I. Hengel, R. Klenk, E. Garcia Villora, M.-Ch. Lux-Steiner, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion (1998) 545-548
- [6] T. Watanabe, M. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L1379-L1381
- [7] A. Neisser, I. Hengel, R. Klenk, Th.W. Matthes, J. Alvarez-Garcia, A. Perez-Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, M.-Ch. Lux-Steiner, Sol. Energ. Mat. Sol. 67 (2001) 97-104
- [8] T. Ohashi, Y. Hashimoto, K. Ito, Sol. Energ. Mat. Sol. 67 (2001) 225-230
- [9] K. Oishi, H. Katagiri, S. Kobayashi, N. Tsuboi, J. Phys. Chem. Solids 64 (2003) 1835-1838
- [10] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Festkörperphysik, Oldenburg Wissenschaftsverlag (2005)
- [11] M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner Studienbücher (1994)
- [12] R. E. Schlier, H. E. Farnsworth, J Chem. Phys. 30 (1959) 917-926
- [13] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. B 50 (1983) 120-123
- [14] H. G. Grimm, A. Sommerfeld, Z. Physik 36 (1926) 36-
- [15] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, Einführung in die Festkörperphysik, Verlag Technik GmbH Berlin (1984)
- [16] D. S. Su, Su-Hai Wei, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 2483-2485
- [17] K. Reichelt, Keimbildung und Wachstum von Schichten, Dünne Schichten und Schichtsysteme, Forschungszentrum Jülich GmbH (1986)
- [18] Z. Zhang, M.G. Lagally, Science 276 (1997) 377-383
- [19] M. Volmer, A. Weber, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 119 (1926) 227

- [20] I.N. Stranski, L. von Krastanov, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 146 (1938) 797
- [21] J. Cieslak, Herstellung und Charakterisierung epitaktischer CuGaS₂-Schichten, Diplomarbeit, FSU Jena (2001)
- [22] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. 59 (1973) 5415-5422
- [23] G. Schatz, A. Weidinger, Nukleare Festkörperphysik, Teubner Studienbücher (1992)
- [24] H. Metzner, M. Gossila, Th. Hahn, NIM B 124 (1997) 567
- [25] H. Metzner, Th. Hahn, M. Gossila, J. Conrad, J.-H. Bremer, NIM B 134 (1998) 249-261
- [26] M. Müller, Herstellung und morphologische Untersuchungen an epitaktischen Cu(In,Ga)S₂-Schichten, Diplomarbeit, FSU Jena (2003)
- [27] J.J. Grob, P. Siffert, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 8 (1984) 59-106
- [28] Johannes Biskupek, Charakterisierung von Nanokristallen in Siliziumkarbid mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Dissertation (2005)
- [29] G. Radnoczi, A. Barna, Surf. Coat. Technol. 80 (1996) 89-95
- [30] L. H. Schwartz, J. B. Cohen, Diffraction from Materials, (1987)
- [31] International Tables for Crystallography Vol. C 3rd Ed., Kluwer Academic Publishers (2004)
- [32] W.L. Bragg, Zeitschrift für Anorganische Chemie 90 (1914) 185-218
- [33] P.F. Fewster, X-Ray Scattering from Semiconductors, Imperial College Press (2000)
- [34] V. Holy, U. Pietsch, T. Baumbach, High Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1999)
- [35] D.K. Bowen, B.K. Tanner, High Resolution X-Ray Diffraction and Topography, Taylor & Francis Ltd, London (1998)
- [36] M. Gossila, Th. Hahn, H. Metzner, J. Conrad, U. Geyer, Thin Solid Films 268 (1995) 39-44
- [37] Offizielle Homepage der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF, Webadresse "www.esrf.fr"

- [38] W. Matz, N. Schell, G. Bernhard, F. Prokert, T. Reich, J. Claußner, W. Oehme, R. Schlenk, S. Dienel, H. Funke, F. Eichhorn, M. Betzl, D. Pröhl, U. Strauch, G. Hüttig, H. Krug, W. Neumann, V. Brendler, P. Reichel, M.A. Denecke, H. Nitsche, *J. Synchrotron Rad.* 6 (1999) 1076-1085
- [39] M. Grundner, D. Graf, P.O. Hahn, A. Schnegg, *Solid State Technol.* 34 (1991) 69-75
- [40] W. I. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984) 1149-1151
- [41] J. J. Lander, G. W. Gobeli, J. Morrison, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2298-2306
- [42] Y. Ma, S. Lordi, J. A. Eades, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 17448-17452
- [43] T. Hahn, Herstellung und Charakterisierung epitaktischer CuInS₂ Schichten, Dissertation (1996)
- [44] T. Hahn, H. Metzner, B. Plikat, M. Seibt, 72 (1998) 2733
- [45] H. Metzner, T. Hahn, J.-H. Bremer, C. Schmiga, *Surface Science* 71 (1997) 377-379
- [46] H. Metzner, T. Hahn, J.-H. Bremer, J. Conrad, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 71-74
- [47] A. Joswig, Untersuchung der qualitativen und quantitativen Veränderung von CIS-Schichten nach einer Wärmebehandlung, Zusatzversuch, FSU Jena (2004)
- [48] K. Oichi, S. Kobayashi, S. Ohta, N. Tsuboi, F. Kaneko, *J. Cryst. Growth.* 177 (1997) 88-94
- [49] J. Alvarez-Garcia, B. Barcones, A. Perez-Rodriguez, Romano-Rodriguez, J.R. Morante, A. Janotti, Su-Huai Wei, R. Scheer, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 054303
- [50] R. Hunger, S. Su, A. Krost, D. Ellmer, H.J. Lewerenz, R. Scheer, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 437-442
- [51] R. Hunger, C. Pettenkofer, R. Scheer, *Surf. Sci.* 477 (2001) 76-93
- [52] X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, *Acta Mater.* 47 (1999) 1063-1078
- [53] E. Ligeon, C. Chami, R. Danielou, G. Feuillet, J. Fontenille, K. Saminadayar, A. Ponchet, J. Cibert, Y. Gobil, S. Tatarenko, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 2428-2433
- [54] T. Hahn, H. Metzner, U. Reislöhner, J. Cieslak, J. Eberhardt, M. Müller, W. Witthuhn, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 332-335
- [55] L. S. Palatnik, E. J. Rogacheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSr* 174 (1967)

- [56] R. Scheer, K. Diesner, H.-J. Lewerenz, *Thin Solid Films* 268 (1995) 130-136
- [57] S. Kobayashi, N. Tsuboi, T. Sega, K. Oichi, F. Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 5485-5489
- [58] C.-H. Chang, Su-Huai Wei, J. W. Johnson, S. B. Zhang, N. Leyarovska, Grant Bunker, T J. Anderson, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 054108
- [59] B. Barcones, A. Romano-Rodriguez, J. Arbiol, J. Alvarez-Garcia, A. Perez-Rodriguez, *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 226-230
- [60] D.S. Su, W. Neumann, M. Giersig, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 218-222
- [61] T. Hahn, J. Cieslak, H. Metzner, J. Eberhardt, U. Reislöhner, M. Gossila, W. Witthuhn, J. Kräußlich, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 171915
- [62] R. Hunger, D.S. Su, A. Krost, K. Ellmer, M. Giersig, H.J. Lewerenz, R. Scheer, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 152 (1998) 753-756
- [63] D. S. Su, W. Neumann, R. Hunger, P. Schubert-Bischoff, M. Giersig, H. J. Lewerenz, R. Scheer, E. Zeitler, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 785-787
- [64] J. Alvarez-Garcia, A. Perez-Rodriguez, B. Barcones, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, A. Janotti, Su-Huai Wei, R. Scheer, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 562-564
- [65] H. Metzner, T. Hahn, J.-H. Bremer, M. Seibt, B. Plikat, I. Dirnstorfer, B.K. Meyer, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 504-508
- [66] T. Hahn, H. Metzner, B. Plikat, M. Seibt, *Thin Solid Films* 387 (2001) 83-85
- [67] S. Kobayashi, H. Kozakai, R. Magdadaro, N. Tsuboi, K. Oishi, F. Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 999-1003
- [68] K. Oishi, S. Satoshi, F. Kaneko, *J. Cryst. Growth* 158 (1995) 158-163
- [69] M. Bode, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 159-162
- [70] Y. Okada, Y. Tokumaru, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 314-320
- [71] G.C. Bhar, L.K. Samanta, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 2275-2279
- [72] S. Wei, S.B. Zhang, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 59 (1999) R2478-R2481

12. Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Witthuhn für die Betreuung meiner Arbeit danken. Seine umfangreiche Unterstützung unserer Arbeitsgruppe machte diese Arbeit erst möglich. Sein kollegialer Umgang mit den Mitarbeitern machen ihn zu einem Chef, wie man ihn sich nur wünschen kann.

Besonderer Dank geht an PD Dr. H. Metzner und Dr. T. Hahn. Ihre Offenheit gegenüber Fragen und Bereitschaft zur Diskussion bildeten eine wichtige Grundlage zum Gelingen dieser Arbeit. Das sehr angenehme Klima in dieser Arbeitsgruppe machte das Arbeiten zum Vergnügen.

Weiterhin bedanke ich mich bei den weiteren Mitglieder der Arbeitsgruppe, von denen ich hier J. Eberhardt, M. Hädrich und Dr. U. Reislöhner nennen möchte. Hierbei ist besonders J. Eberhardt hervorzuheben, der mit mir gemeinsam die MBE-Anlage nutzte und auch wartete.

Einen entscheidenden Anteil an dieser Arbeit hat Dr. J. Kräußlich, der eine Vielzahl von Röntgenuntersuchungen an den epitaktischen Schichten durchgeführt hat. Er stand jederzeit für Fragen offen und organisierte die drei Messreisen an das Synchrotron in Grenoble.

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank an die Mitarbeiter der Europäische Synchrotronstrahlungsstelle ESRF in Grenoble (Frankreich) richten. Während der Messungen, die an der Rossendorfer Beamline ROBL durchgeführt wurden, wurden wir kompetent und freundlich von V. Cantelli, N. Schell und U. Strauch betreut.

Weiterhin möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. U. Kaiser und H.-J. Hempel bedanken, die alle TEM- und SAED-Messungen vorbereitet und durchgeführt haben. Die Ergebnisse dieser Messungen bilden einen wichtigen Teil dieser Arbeit.

12. Danksagung

U.Barth und G.Lenk bilden die Beschleunigerbesatzung. Ihnen sei an dieser Stelle für ihre kompetente Bedienung und Wartung der Beschleuniger gedankt. Die am Beschleuniger JULIA durchgeführten RBS-Messungen, mithilfe der die chemische Zusammensetzung aller Proben bestimmt wurde, bilden die Grundlage aller tiefer gehenden Auswertungen.

F. Jehn sorgt als Technischer Leiter im Haus für die Rahmenbedingungen, ohne die hier keinerlei experimentelles Arbeit möglich gewesen wäre. Vielen Dank.

Im Verlauf meiner Arbeit nahm ich einige Male die kompetenten Dienste der Mechanik- und vor allem der Elektronikwerkstatt in Anspruch. Stellvertretend möchte ich mich hier bei P. Hanse und P. Engelhardt bedanken.

Bei C. Voigt möchte ich mich zum einen für ihr freundliches Wesen und ihre Hilfe bei der Beschaffung von Literatur bedanken. Sie hat außerdem AFM-Messungen durchgeführt, die obwohl keinen Einzug in diese Arbeit gefunden, zu einem besseren Verständnis des Materials geführt haben.

Selbstverständlich möchte ich mich auch bei U. Bornkessel und A. Mittelstädt bedanken, welche im Sekretariat die alltägliche Bürokratie bewältigen und dabei dennoch mit freundlichem Lächeln aufwarten.

Abschließend erlaube ich mir, mich bei meiner Familie und meiner Freundin zu bedanken. Ihrer Bereitschaft, mir jederzeit zuzuhören und der Fähigkeit, meine Marotten zu ertragen, gilt meine Hochachtung.

Lebenslauf

Name, Vorname	Cieslak, Janko
geb. am 22.06.1976	in Borna b. Leipzig
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
1983-1987	Besuch der Polytechnischen Oberschule „Geschwister-Scholl“ in Neukieritzsch
1988	Besuch der Polytechnischen Oberschule 59 in Erfurt
1988-1991	Besuch der Regelschule A3 in Erfurt
1991-1995	Besuch des Gymnasiums „Am Buchenberg“ in Erfurt
1995	Abitur
1995-1996	Ableistung des Grundwehrdienstes in Homberg/Efze
1996-2001	Physikstudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
14.11.2001	Abschluss des Physikstudiums als Diplomphysiker
ab 01.12.2001	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Herr Dr. J. Kräußlich : XRD-Untersuchungen
2. Frau Dr. U. Kaiser: HRTEM- und SAED-Messungen

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Ort, Datum

Unterschrift d. Verfassers