

## 5 MOCVD von ZnSe

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse bezüglich des Aufwachsens von ZnSe auf unterschiedlichen Substraten vorgestellt und diskutiert. Aus der Wahl der Substrate ergibt sich eine Einteilung in zwei Abschnitte:

Die Möglichkeit, ZnSe mittels der metallorganischen Gasphasendeposition epitaktisch auf GaAs-Substraten abzuscheiden, wurde genutzt, die Prozeßparameter an der neu in Betrieb genommenen MOCVD-Anlage einzustellen und dotierte und undotierte, einkristalline Dünnschichten hoher Qualität unter verschiedenen Prozeßbedingungen herzustellen. Dieses wird in Kap. 5.1 dargelegt.

In Kap. 5.2 wird die für die Herstellung von Solarzellen relevante Abscheidung von ZnSe auf Chalkopyrit-Substraten studiert. Die daraus gewonnenen Ergebnisse bilden die Grundlage für die in Kap. 6 diskutierten Solarzellen mit ZnSe-Sperrkontakten.

### 5.1 ZnSe auf GaAs-Substraten

In Kap. 5.1.1 werden anhand der MOVPE von undotierten ZnSe-Schichten die Prozeßparameter optimiert. Im weiteren wird auf den so eingestellten Prozeß als Standardprozeß referiert.

Für die Anwendung von ZnSe als Fensterschicht in Heterosolarzellen auf der Basis von p-leitenden Chalkopyrit-Absorbern ist eine n-Dotierung von ZnSe mit hoher Leitfähigkeit notwendig, um den Serienwiderstand der Zelle gering zu halten. In der MOVPE von ZnSe auf GaAs(001) hat sich dazu als Dotierstoff Chlor bewährt, der auf Selenplätzen eingebaut wird [Kam88]. Das Aufwachsen Chlor-dotierter ZnSe(001)-Schichten sowie Versuche ZnSe auf GaAs(111)-Substraten zu dotieren, werden in Kap. 5.1.2 behandelt.

Das abschließende Unterkapitel (Kap. 5.1.3) widmet sich der Abscheidung von ZnSe im Temperaturbereich des kinetisch kontrollierten Wachstums. Insbesondere um die thermische Belastung („thermal load“) für die Solarzelle im Laufe ihrer Prozessierung gering zu halten, aber auch um in Hinblick auf industrielle Fertigung energie günstig zu produzieren, ist ein Absenken der Abscheidetemperatur interessant. Wegen der mit sinkender Temperatur exponentiell abklingenden Wachstumsrate im kinetisch kontrollierten Wachstumsbereich werden hier Maßnahmen diskutiert, die zur Erhöhung der Abscheiderate beitragen können.

## 5.1.1 Optimierung undotierter ZnSe-Schichten

### GaAs-Substrate

Für die Epitaxie von ZnSe eignet sich als Substrat vor allem GaAs, das mit einer Gitterkonstanten von  $a_{\text{GaAs}} = 5,6533 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  und einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha_{\text{GaAs}} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [Gut90] nur eine geringe Gitterfehlpassung an ZnSe von  $f = -0,27\%$  bei Raumtemperatur bzw.  $f = -0,31\%$  bei typischen Depositionstemperaturen um  $340^\circ\text{C}$  [Wol95] aufweist. Durch die große Bedeutung von GaAs für die industrielle Herstellung optoelektronischer Bauelemente ist dieses in hoher und kontrolliert gleichbleibender Qualität in Form von 350 - 500  $\mu\text{m}$  dicken Scheiben („Wafern“) verschiedener Dotierung und Orientierung erhältlich. In dieser Arbeit wurden hochorientierte, 2-zöllige GaAs-Wafer der Firmen Freiburger (GaAs(100)) und Wafer Technology (GaAs(111)) verwandt, die zum Teil in Halb- oder Viertelkreissegmente (GaAs(100)) bzw. Sechstelkreissegmente (GaAs(111)) gespalten wurden, um Materialkosten zu sparen. Je nach Charakterisierungsmethode wurden undotierte (Hall-, TML-Messungen), Zink-(p)-dotierte oder Tellur-(n)-dotierte (SEM, AFM) GaAs-Substrate gewählt. Die Vorbehandlung der Substrate erfolgte durch 2-minütiges Ätzen mit HF, wodurch die oberflächliche Oxidschicht entfernt wurde [Tau98].

### Reaktordruck und Wachstumstemperatur

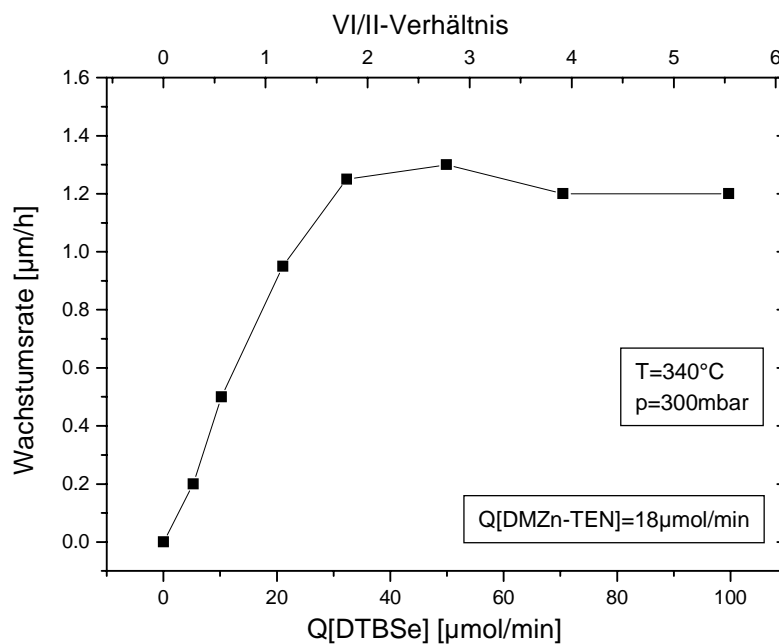
Für die metallorganische Gasphasenepitaxie von ZnSe mit DTBSe und DMZn-TEN auf GaAs(100) werden im allgemeinen Depositionstemperaturen am unteren Ende des diffusionskontrollierten Wachstumsregimes im Bereich von  $330^\circ\text{C}$  [Kuh94] bis  $340^\circ\text{C}$  [Wol94] gewählt. Ein Reaktordruck von 300 mbar bis 400 mbar [Her96, Hah97b] hat sich als günstig erwiesen, weil zum einen die Wahrscheinlichkeit für Vorreaktionen der Edukte in der Gasphase gegenüber einem Normaldruckprozeß verringert ist, zum anderen noch Wachstumsraten von  $r \approx 1 \mu\text{m/h}$  erreicht werden können. Bei den in diesem Unterkapitel beschriebenen Experimenten zur Einstellung der Wachstumsparameter für eine ZnSe-Standardepitaxie wurde daher mit einer Temperatur von  $340^\circ\text{C}$  und einem Reaktordruck von 300 mbar gearbeitet.

### Einstellen des VI/II-Verhältnisses

Die Wahl eines geeigneten Verhältnisses zwischen den molaren Eingangsflüssen und damit zwischen den Partialdrücken der Gruppe VI- und Gruppe II-Ausgangssubstanzen (VI/II-Verhältnis) im MOCVD-Reaktor bildet die Hauptaufgabe bei der Optimierung

der Schichtqualität. Das VI/II-Verhältnis beeinflusst zudem auch unmittelbar die Wachstumsrate. Während die MOVPE von III-V-Materialien im diffusionskontrollierten Wachstumsregime wegen der großen Flüchtigkeit der meist als Hydride angebotenen Gruppe V-Elemente einen hohen Überschuß (10-400fach) an Anionen benötigt und so die Wachstumsrate nur von dem an der Schichtoberfläche verarmten Gruppe III-Precursor abhängt [Kis94], haben in der II-VI-Epitaxie mit ausschließlich metallorganischen Quellenmaterialien wegen des vergleichbaren Dampfdrucks der verwendeten Komponenten beide Einfluß auf die Wachstumsrate [Str89].

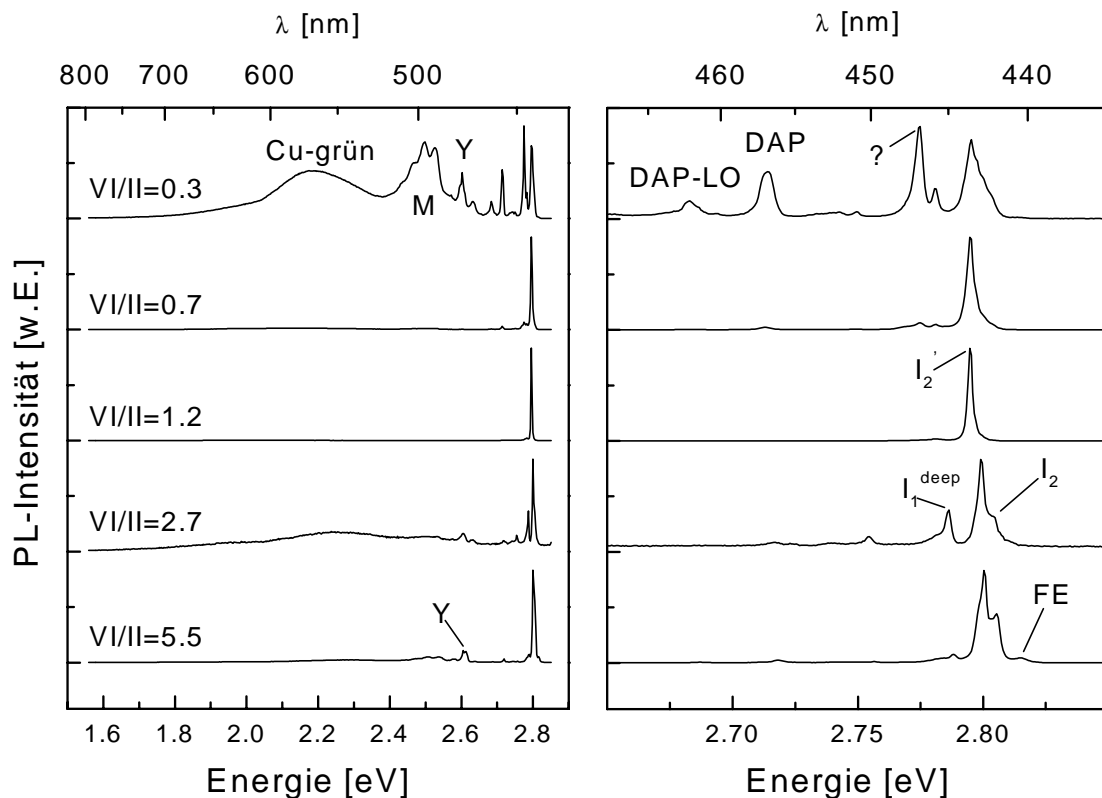
Die experimentellen Ergebnisse für die Abhängigkeit der Wachstumsrate vom molaren Fluß des Selenquellenmaterials bei konstantem Angebot des Zink-Precursors sind in Abb. 5.1 dargestellt. Für Werte von VI/II < 1 beobachtet man mit zunehmendem Angebot an Selen einen monotonen Anstieg der Wachstumsrate, für VI/II > 1,5 zunächst ein Sättigungsverhalten und ab VI/II > 3 eine leichte Stagnation. Dieser Rückgang kann durch eine Übersättigung der wachsenden ZnSe-Oberfläche mit Selen und einer daraus resultierenden Blockade für den Einbau von Zinkatomen gedeutet werden [Thi97]. Für VI/II-Verhältnisse im Sättigungsbereich bestimmt dann das Element der Gruppe II die Wachstumsrate.



**Abb. 5.1:** Experimentell bestimmte Abhängigkeit der Wachstumsrate vom molaren Fluß von DTBSe bei konstantem Fluß von DMZn-TEN.

Neben dem Ziel eine akzeptable Wachstumseffizienz<sup>6</sup> (Anteil genutzter Edukte) zu erreichen, ist die Wahl eines geeigneten VI/II-Verhältnisses hauptsächlich davon bestimmt, die Ausbildung von Kristalldefekten zu minimieren und eine hohe kristalline Qualität der Schichten zu erzielen. Das VI/II-Verhältnis wirkt sich insbesondere auch auf den Dotierstoffeinbau und Kompensationsmechanismen durch intrinsische, stöchiometrische Defekte aus (vgl. Kap. 2.3).

Um Aufschluß über die Schichtqualität bei verschiedenen VI/II-Verhältnissen zu gewinnen, wurden ZnSe-Schichten mit VI/II-Verhältnissen von 0,3 bis 5,6 aufgewachsen und mittels Photolumineszenz-Messungen bei 12 K charakterisiert (Abb. 5.2). Bei allen Schichten zeigt sich eine bandkantennahe Lumineszenz im exzitonischen Bereich.



**Abb. 5.2:** Photolumineszenzspektren von ZnSe/GaAs(001)-Schichten, die mit verschiedenen VI/II-Verhältnissen bei 340°C und 300 mbar hergestellt wurden. Links: Übersichtsmessung, rechts: Emission im bandkantennahen Bereich. Die Spektren wurden in jeder Darstellung auf das Maximum normiert. ( $\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$ ,  $T_{PL} = 12 \text{ K}$ )

<sup>6</sup> Für die MOVPE von GaAs wird i.a. mit einer Wachstumseffizienz von 10% gearbeitet [Kis94].

Für Schichten mit  $VI/II \geq 0,7$  dominiert die  $I_2'$ -Linie (an Donator gebundenes Exziton) die PL-Spektren. Als möglicher Donator wird in der Literatur eine Chlor-Verunreinigung der metallorganischen Precursor speziell der Selenquelle angegeben, die über den Syntheseweg in die Quelle gelangt [Wol94, Söl96]. Bei der Schicht, die mit einem Verhältnis von 0,3 hergestellt wurde, findet sich auch die  $I_2'$ -Linie, jedoch überwiegt im bandkantennahen Bereich eine Emission bei 2,775 eV eines unbekanntes Übergangs. Diese Schicht zeigt ferner eine ausgeprägte  $I_1^{\text{deep}}$ -Linie, DAP-Emission mit Phononenreplik und eine intensive Lumineszenz tiefer Zentren wie die Y-Linie (2,6 eV), M-Zentrum (2,5 eV) und einen breiten Bereich, der die Cu-grün-Emission um 2,3 eV und die Emission selbstaktivierter Zentren (1,97 - 2,14 eV) umfaßt.

Das Auftreten der  $I_1^{\text{deep}}$ -Linie wird der Rekombination eines an einen tiefen Akzeptor gebundenen Exzitons zugeschrieben. Für diesen wird zum einen eine Kupferverunreinigung [Dea84, Kuh94], die möglicherweise aus der MOCVD-Anlage herrührt, zum anderen ein Komplex aus einer Zinkleerstelle ( $V_{Zn}$ ) und einem Donator [Poh94] angenommen. Auch für das Auftreten der Cu-grün-Emission ist nicht zwingend ein Kupferverunreinigung verantwortlich. Die Cu-grün-Emission wurde in der Literatur auch einem Komplex unter Beteiligung einer Zinkleerstelle zugeordnet und kann demnach auch an dieser Stelle durch intrinsische Defekte erklärt werden. Offensichtlich führt ein kleines VI/II-Verhältnis ( $< 0,7$ ) zu einer schlechten Kristallqualität, die auch das Auftreten der Y-Linie (strukturelle Defekte) beinhaltet.

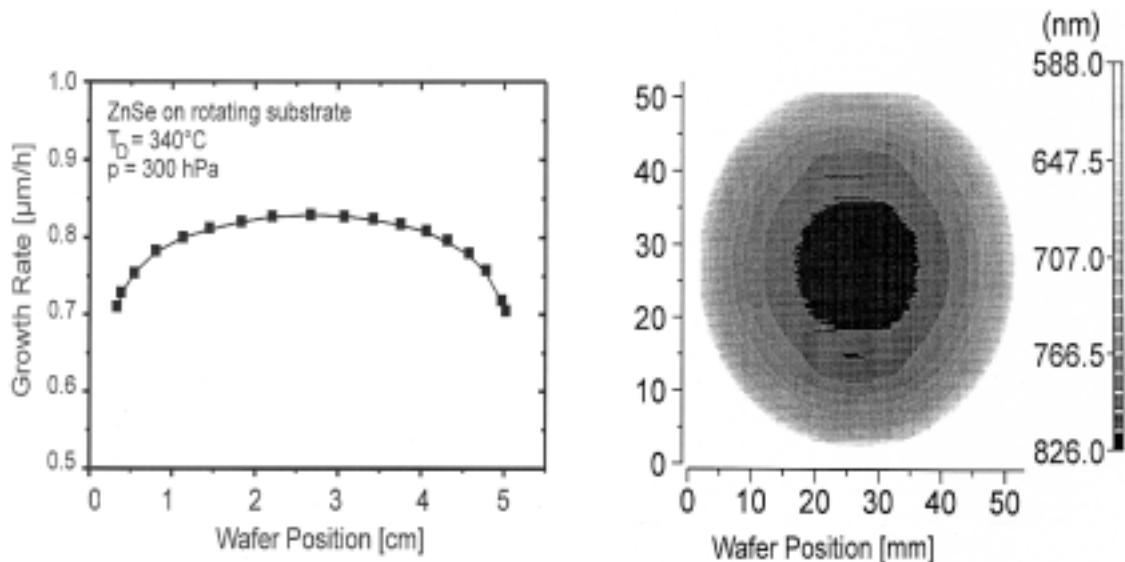
Für  $VI/II \geq 2,7$  tritt neben der  $I_2'$ - auch die  $I_2$ -Linie auf. Die Verschiebung beider Linienlagen hin zu höheren Energien kann durch die geringere Schichtdicken (0,3  $\mu\text{m}$ ) erklärt werden (siehe Kap. 2.2). Bei  $VI/II = 5,5$  findet sich auch die Emission freier Exzitonen. Die Spektren für  $VI/II \geq 2,7$  weisen jedoch auch die Y-Linie und  $I_1^{\text{deep}}$ -Emission auf, die auf die Ausbildung von Zinkfehlstellen hindeutet.

Bei  $VI/II = 0,7$  und 1,2 zeigt sich das beste Verhältnis von bandkantennaher zu tiefer Emission. Für  $VI/II = 1,2$  ergibt sich jedoch auch das beste Verhältnis von  $I_2'$ - zu  $I_1^{\text{deep}}$ -Emission und mit 2,2 meV die geringste Halbwertsbreite für die  $I_2'$ -Linie, so daß das Verhältnis von  $VI/II = 1,2$  für das Standardrezept gewählt wurde.

### Gesamtfluß und Schichthomogenität

Die Wachstumsrate für das optimierte VI/II-Verhältnis von 1,2 und einem molaren Fluß von DMZn-TEN von 18  $\mu\text{mol}/\text{min}$  liegt in der Größenordnung von  $r = 1 \mu\text{m}/\text{h}$  und wird dann vor allem durch den Gesamtfluß im Reaktor und somit bei konstantem Reaktordruck durch die Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst. Ein Anheben des Gesamtflusses von  $Q_{\text{total}} = 1,6 \text{ l}/\text{min}$  auf 3,5  $\text{l}/\text{min}$  hatte ein Absenken der Wachstumsrate von  $r = 1,1 \mu\text{m}/\text{h}$  auf 0,8 - 0,9  $\mu\text{m}/\text{h}$  zur Folge. Mit einer erhöhten Flußgeschwindigkeit ergibt sich aber auch eine Zunahme in der Homogenität der Schichtdicke. ZnSe-Schichten, die gemäß des ermittelten Standardrezepts unter

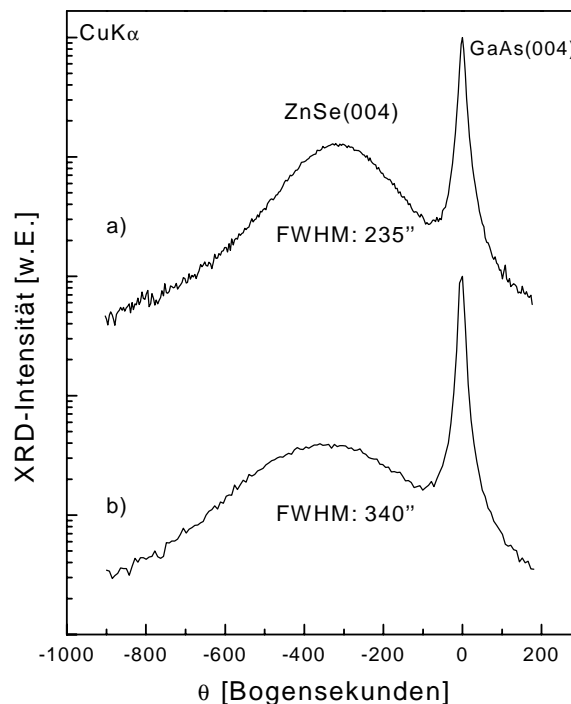
3,5 l/min Gesamtfluß auf 2-zölligen GaAs(100)-Wafern mit einer Substratrotation von ca. 60 U/min aufgewachsen wurden, erreichen bei einer mittleren Dicke von  $d = 0,8 \mu\text{m}$  eine Schichtdickenhomogenität von  $\pm 2\%$  unter Ausblendung eines 5 mm breiten Randstreifens. Dieses geht aus Schichtdickenprofilen, die mittels optischer Reflektometrie [Söl98] erstellt wurden, hervor und ist in Abb. 5.3 dargestellt.



**Abb. 5.3:** Wachstumsratenprofil für einen Schnitt durch die Probenmitte (links), Schichtdickenprofil mittels optischer Reflektometrie (rechts) einer ZnSe/GaAs(001)-Schicht, die mit  $Q_{\text{total}} = 3,5 \text{ l/min}$  und  $VI/II = 1,2$  hergestellt wurde.

### Verspannung und kristalline Qualität

Die kristalline Qualität der nach dem Standardrezept gewachsenen ZnSe-Schichten wurde mittels Röntgenbeugungsmessungen untersucht. Übersichtsspektren mit der  $\Theta$ - $2\Theta$ -Methode zeigten neben den Beugungsreflexen des Substrats ausschließlich Reflexe der Schicht, die einem (001)-orientiertem Wachstum zuzuordnen sind (Im Winkelbereich von  $2\Theta = 25^\circ$  bis  $75^\circ$  sind es die (002)- und (004)-Reflexe). In Abb. 5.4 sind die DCXRD-Rocking-Kurven des (004)-Reflexes einer  $1,1 \mu\text{m}$  und einer  $2,7 \mu\text{m}$  dicken ZnSe-Schicht auf GaAs(001) dargestellt, der Nullpunkt der Winkelskala wurde dabei auf den Substratreflex gesetzt.



**Abb. 5.4:** Rocking-Kurve des (004)-Reflexes einer (a) 2,7  $\mu\text{m}$  und einer (b) 1,1  $\mu\text{m}$  dicken ZnSe-Schicht auf GaAs(001).

Aus der Winkellage des ZnSe-Reflexes läßt sich die vertikale Gitterkonstante der Schicht  $a_{\perp}$  bestimmen und so Aufschluß über den Verspannungszustand gewinnen. Mit einem Maximum des ZnSe-Peaks bei  $\Theta = -355''$  für die 1,1  $\mu\text{m}$  dicke Schicht bzw.  $\theta = -315''$  für 2,7  $\mu\text{m}$  ergeben sich unter Einbeziehung der Gitterkonstante des Substrats Werte von  $a_{\perp}$ , aus denen die Verzerrung der Schicht  $\epsilon_{\perp} = (a_{\perp} - a_0)/a_0$  abgeleitet werden kann<sup>7</sup>. So findet man für die 1,1  $\mu\text{m}$  dicke Schicht eine vollständige Relaxation, für die 2,7  $\mu\text{m}$  dicke Schicht jedoch eine vertikale Druckverspannung mit  $\epsilon_{\perp} \approx -0,02\%$ . Diese Tendenz ist in Übereinstimmung mit den in der Literatur berichteten Beobachtungen: Mit Hilfe von Photolumineszenzuntersuchungen, in denen anhand der Energielage exzitoner Übergänge eine Aufweitung der Bandlücke für verspannte Schichten gemessen werden kann, wurde eine vollständige Relaxation von ZnSe auf GaAs(001) ab einer Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  festgestellt [Pot86, Gut90]. Rockingmessungen an mit MOVPE hergestellten ZnSe auf GaAs(001) ergaben einen Rückgang in der vertikalen Zugverspannung zum unverspannten Zustand für eine Zunahme der Schichtdicke auf 1  $\mu\text{m}$ ; für Schichtdicken über 2  $\mu\text{m}$  wurde eine geringfügige vertikale Druckverspannung

<sup>7</sup> Mit  $a_0(\text{ZnSe}) = 5,668 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

der epitaktischen Schicht von  $\varepsilon = -0,04\%$  aufgezeichnet, die sich aus den verschiedenen thermischen Expansionskoeffizienten von Schicht und Substrat erklärt [Wol94].

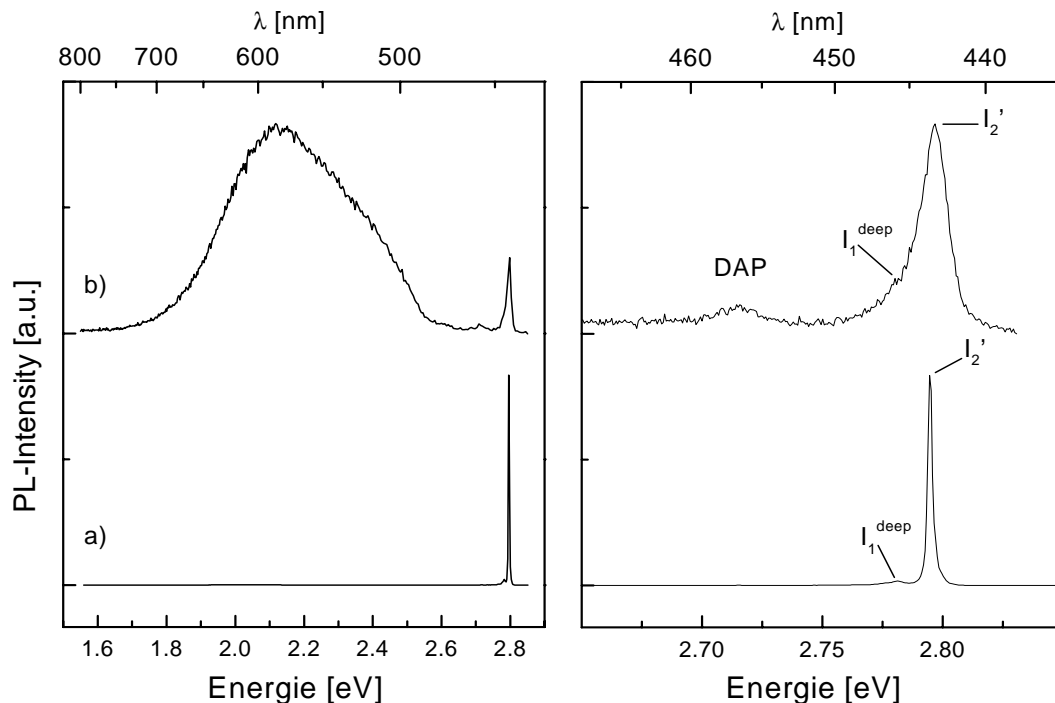
Die Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe sind neben ihrer Abhängigkeit von der kristallinen Qualität auch mit der Schichtdicke korreliert. Diese intrinsische Linienbreite ist für Schichtdicken, die klein gegen die Extinktionslänge der einfallenden Röntgenstrahlung sind, reziprok zur Dicke [Kro96] und erreicht für ZnSe auf GaAs(001) eine Sättigung unter  $\Delta\Theta = 25''$  ab ca.  $1\ \mu\text{m}$  Schichtdicke [Lan95]. Für die in Abb. 5.4 gezeigten Schichten mit Dicken über  $1\ \mu\text{m}$  wird die Halbwertsbreite der ZnSe(004)-Reflexe durch die Versetzungsdichte bestimmt und gibt damit den Grad der Relaxation wieder. Die Halbwertsbreiten der Schichtreflexe betragen  $\Delta\Theta = 340''$  (bei  $1,1\ \mu\text{m}$ ) bzw.  $\Delta\Theta = 235''$  (bei  $2,7\ \mu\text{m}$ ) und entsprechen damit den Ergebnissen, die in der MOVPE mit den gleichen Quellenmaterialien und vergleichbarer Schichtdicke erzielt wurden [Kuh92, Kuh94].

### Einfluß von Verunreinigungen

Abschließend für dieses Unterkapitel soll noch auf die Bedeutung von Verunreinigungen im MOCVD-Reaktor für die Schichtqualität hingewiesen werden. In Abb. 5.5 sind zwei PL-Spektren von ZnSe-Schichten abgebildet, die nach dem Standardrezept aufgewachsen wurden. Schicht (a) wurde vor Inbetriebnahme der Kupferquelle und Abscheidung von  $\text{CuGaSe}_2$  hergestellt, Schicht (b) nachdem der Reaktor und der Suszeptor auch für die  $\text{CuGaSe}_2$ -Abscheidung benutzt wurde.

Während bei Schicht (a) eine exzitonische Emission ( $I_2'$ ) das Spektrum dominiert, herrscht bei Schicht (b) die Emission tiefer Störstellen bei  $2,0 - 2,3\ \text{eV}$  vor, die durch eine Überlagerung von Cu-grün- und SA-Emission gebildet wird. In diesem Fall kann die Cu-grün-Emission auf Grund der Vorgeschichte des MOCVD-Reaktors mit hoher Wahrscheinlichkeit einer Kupferverunreinigung zugerechnet werden. Ferner zeigt sich die exzitonische Emission  $I_2'$  erheblich verbreitert und birgt in der Schulter zur langwelligen Seite die Linie der  $I_1^{\text{deep}}$ -Emission, welche hier bei gleichzeitigem Auftreten der Cu-grün-Linie ebenfalls auf eine Kupferverunreinigung zurückzuführen ist [Yao86].





**Abb. 5.5:** Photolumineszenzspektren von ZnSe-Schichten (a) vor und (b) nach Abscheidung von CuGaSe<sub>2</sub> im MOCVD-Reaktor. Die Spektren wurden in jeder Darstellung auf das Maximum normiert. ( $\lambda_{exc} = 325\text{nm}$ ,  $T_{PL} = 12\text{K}$ )

Die durch die Verunreinigungen reduzierte Schichtqualität äußert sich auch in der Verbreiterung der Halbwertsbreite des ZnSe-Reflexes in Rocking-Kurven. Schichten, die nach der Kupferkontamination der Anlage hergestellt wurden, wiesen eine Halbwertsbreite des ZnSe(004)-Reflexes von  $\Delta\Theta = 1360''$  auf gegenüber  $\Delta\Theta = 460''$  für eine gleich dicke Schicht<sup>8</sup>, die in der unkontaminierten Anlage entstand.

Damit sei auf die besondere Problematik hingewiesen, die durch die MOCVD von CuGaSe<sub>2</sub> und ZnSe in einem sequentiellen Prozeß entsteht. Der Einbau tiefer Störstellen und die damit verminderte Qualität der ZnSe-Schicht ist unvermeidbar. Um den Einfluß der Kupferkontamination bei der MOCVD von ZnSe allein gering zu halten, wurden verschiedene Maßnahmen getroffen:

<sup>8</sup> Die hier verglichenen ZnSe-Schichten wurden nach dem Standardrezept unter Chlor-Dotierung mit [1-Cl-Bt]/[DTBSe] = 0,13 abgeschieden.

- Wechsel des inneren Reaktorrohrs (Liner) und ausgiebiges Spülen der Anlage nach Einsatz von Kupfer sowie
- Ausgasen des kontaminierten Suzeptors bei 800°C in H<sub>2</sub>-Atmosphäre oder
- Einbau eines unkontaminierten Suzeptors und anschließende mehrstündige Vorbelegung mit ZnSe.

Photolumineszenzspektren zeigen jedoch stets ein geringeres Verhältnis von exzitonischer zu tiefer Emission, als mit dem Standardrezept *vor* der Inbetriebnahme der Kupferquelle erreicht wurde (Abb. 5.5, a), was auf ein Verbleiben von Kontaminationen in der Anlage z.B. im Gaseinlaßsystem hinweist.

### Zusammenfassung von Kap. 5.1.1

- Bei  $T = 340^\circ\text{C}$  und  $p = 300$  mbar konnten ZnSe-Schichten mit dominierender exzitonischer PL mittels MOCVD auf GaAs(001) hergestellt werden.
- Bei einem VI/II-Verhältnis von 1,2 ergab sich in der PL das größte Intensitätsverhältnis von exzitonischer zu tiefer Emission bei einer Linienbreite von 2,2 meV für I<sub>2</sub>-Emission.
- 1 µm dicke ZnSe-Schichten mit VI/II = 1,2 zeigten in DCXRD-Rocking-Kurven Halbwertsbreiten von 340'' für den (004)-Reflex.
- Eine Schichtdickenhomogenität mit ±2% Abweichung wurde erzielt.
- Aufgrund von Kupferkontaminationen in der MOCVD-Anlage wurde die Emission tiefer Störstellen (Cu-grün) in der PL beobachtet.

### 5.1.2 n-Dotierung von ZnSe

Für die n-Dotierung von ZnSe bieten sich Gruppe III- oder Gruppe VII-Elemente an, die substitutionell in das Kationen- bzw. Anionen-Untergitter eingebaut werden. Bei der Dotierung mit Gallium oder Aluminium wurden bei der MOCVD von ZnSe Nettoladungsträgerkonzentrationen von bis zu  $n = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [Fuj89, Fuj94] bzw.  $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [Kam88] erreicht. Die Ausbildung tiefer Störstellen schon bei geringem Dotierstoffangebot wirkte sich hier limitierend auf die effektive Dotierung aus. Hingegen bietet die Dotierung mit Halogenen durch den Einbau der Dotieratome auf Selenplätzen den Vorteil, daß durch ein genügend hohes Angebot an Zink die Entstehung von kompensierend wirkenden Zinkleerstellen in einem weitem Bereich

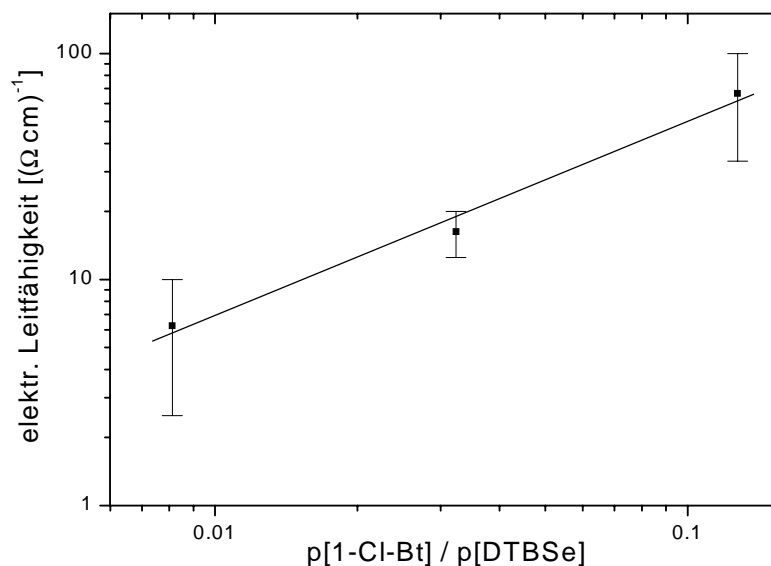
unterdrückt werden kann [Kam88]. Dabei wurden in der MOCVD unter Verwendung von 1-Chlor-Butan effektive Ladungsträgerkonzentrationen bis  $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [Söl96] und Leitfähigkeiten bis  $\sigma = 33 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [Sta94], in der MBE mit  $\text{ZnCl}_2$  bis  $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und  $\sigma = 333 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [Ohk87] erzielt.

### 5.1.2.1 Dotierung von ZnSe auf GaAs(001)

Auf GaAs(001)-Substrate wurden bei  $340^\circ\text{C}$  und einem VI/II-Verhältnis von 1,2 gemäß dem Standardrezept (s. Kap. 5.1.1)  $1,2 \text{ } \mu\text{m}$  dicke ZnSe-Schichten mit zusätzlichem Angebot von Chlor in Form von 1-Chlor-Butan abgeschieden. Das Partialdruckverhältnis der Dotierstoffverbindung zum Selenorganyl DTBSe, kurz [1-Cl-Bt]/[DTBSe], wurde hierbei über ungefähr 2 Größenordnungen in einem Bereich von [1-Cl-Bt]/[DTBSe] = 0,008 bis 0,500 variiert.

### Elektrische Eigenschaften

Die elektrische Leitfähigkeit der Schichten wurde mittels TML-Messungen bestimmt und ist in Abb. 5.6 dargestellt. Während für undotierte Schichten keine Leitfähigkeit gemessen werden konnte, wurde für [1-Cl-Bt]/[DTBSe]-Verhältnisse bis 0,128 ein Anstieg der Leitfähigkeit auf  $\sigma = 70 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  verzeichnet. Die Steigung der Ausgleichsgeraden von ungefähr 1 weist auf einen linearen Zusammenhang zwischen Dotierstoffangebot und Leitfähigkeit der Proben hin. Diese Proportionalität wurde auch für 1-Chlor-Oktan als Dotierstoffverbindung gefunden [Kam88]. Die in Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Konzentration freier Ladungsträger der ZnSe:Cl-Schichten stieg in der Probenserie auf  $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  an mit Hall-Beweglichkeiten von  $\mu_{\text{Hall}} = 50 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  bei einem [1-Cl-Bt]/[DTBSe]-Verhältnis von 0,128. Wird das [1-Cl-Bt]/[DTBSe]-Verhältnis auf 0,5 erhöht, war mit der Meßempfindlichkeit des TML-Meßplatzes keine Leitfähigkeit nachzuweisen, die Proben waren hochohmig.



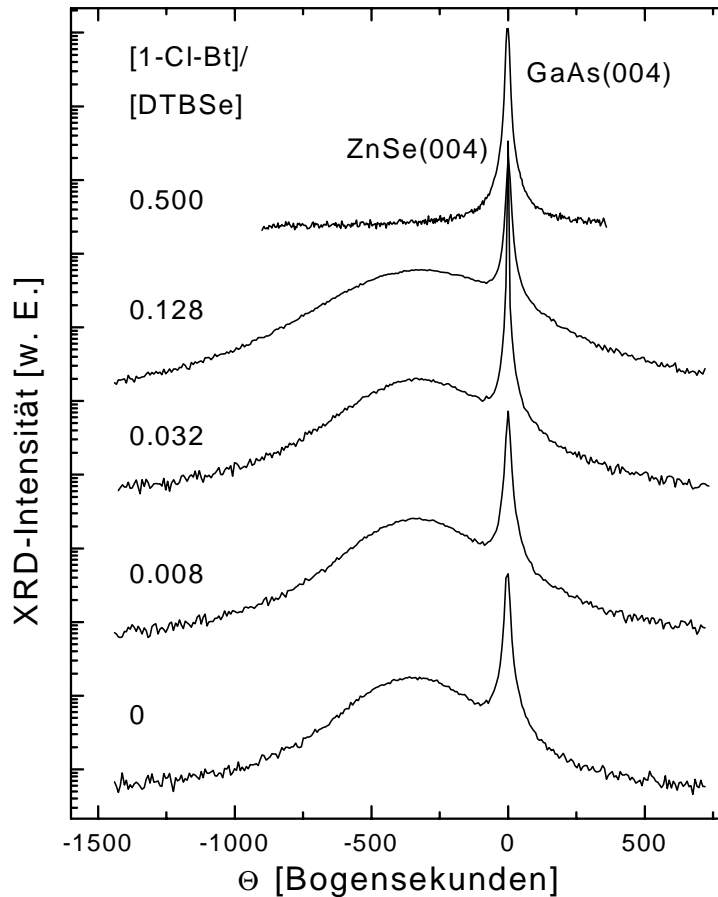
**Abb. 5.6:** Leitfähigkeit Chlor-dotierter ZnSe-Schichten bei Variation des [1-Cl-Bt]/[DTBSe]-Verhältnisses. Kontaktstruktur mit In/Ag-Kontakten.

### Kristalline Qualität

Um den Einfluß der Chlor-Dotierung auf die kristalline Qualität der ZnSe-Schichten zu untersuchen, wurden DCXRD-Rocking-Messungen vorgenommen (Abb. 5.7). Bei undotierten und leicht dotierten Schichten mit  $[1\text{-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}] = 0,008$  wurden ähnliche Halbwertsbreiten der ZnSe(004)-Beugungsreflexe von  $\Delta\Theta \approx 340''$ , bei zunehmender Dotierstärke bis  $[1\text{-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}] = 0,128$  eine Aufweitung bis auf  $\Delta\Theta \approx 460''$  gemessen. Die Verbreiterung des Röntgenreflexes bei zunehmendem Einbau von Dotierstoffatomen ist ein Indiz für einen Anstieg der Versetzungsdichte. Für ein Dotierstoffangebot von  $[1\text{-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}] = 0,5$  konnte kein signifikanter ZnSe(004)-Reflex mehr nachgewiesen werden.

Für die ZnSe-Schicht, die mit höchstem Chlor-Angebot aufgewachsen wurde, liegt daher die Vermutung nahe, daß die Kristallstruktur durch den Einbau großer Mengen von Chlor erheblich gestört wurde. Ein deutliches Chlor-Signal in EDX-Messungen (Nachweisgrenze 0,1 at.%) und die Beobachtung einer stärker aufgerauhten Probenoberfläche in SEM-Aufnahmen bestätigen diese Vermutung. Die tatsächlich

eingebaute Menge an Chlor wurde durch ERDA-Messungen bestimmt. Dabei wurde eine Chlor-Konzentration von  $[Cl] \approx 1,6\%$  ermittelt.

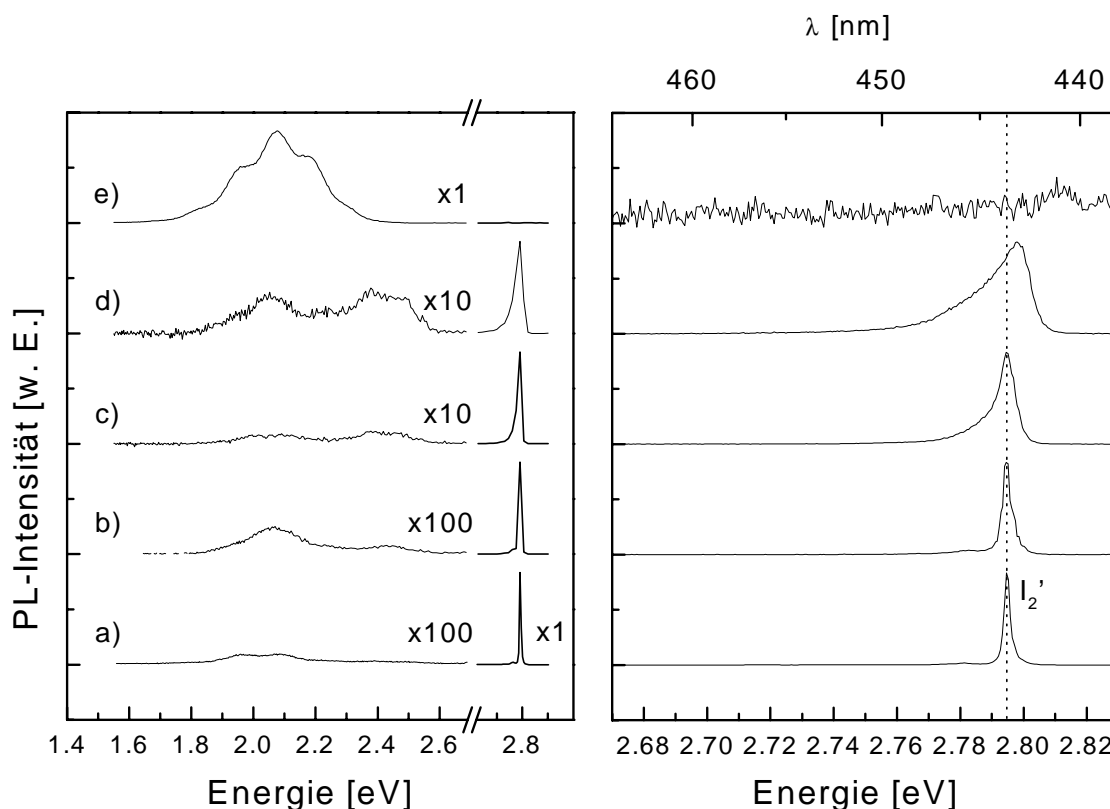


**Abb. 5.7:** Rockingkurven von ZnSe/GaAs(001) bei Variation des Dotierstoffangebots. Die Schichtdicken liegen für alle Proben bei  $d = 1,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Gemessen mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung.

### Optische Eigenschaften

In Tieftemperatur-Photolumineszenzmessungen an Chlor-dotierten ZnSe/GaAs(001)-Schichten dominiert bis zu einem  $[1\text{-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}]$ -Verhältnis von 0,128 bandkanten nahe Lumineszenz bei  $E = 2,795 - 2,797 \text{ eV}$ , die der Rekombination an

Donatoren (Chlor) gebundener Exzitonen ( $I_2'$ -Linie) zugeordnet werden kann (Abb. 5.8). Mit zunehmender Dotierstärke nimmt die Emission tiefer Störstellen zu, bis sie bei  $[1\text{-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}] = 0,5$  das Spektrum bestimmt und exzitonsche Lumineszenz vollständig unterdrückt ist. Im Bereich der tiefen Emission (Abb. 5.8, links) lassen sich zwei Bereiche trennen: SA-Zentren ( $E = 2,0 - 2,1$  eV) und Cu-grün-Emission ( $E = 2,3 - 2,4$  eV).



**Abb. 5.8:** Photolumineszenz-Spektren Chlor-dotierter ZnSe-Schichten mit  $[1\text{-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}] = a) 0, b) 0,008, c) 0,032, d) 0,128$  und  $e) 0,500$ . Links: Übersichtsmessung, rechts: bandkanten nahe Lumineszenz. Die Spektren sind auf das Maximum normiert. ( $\lambda_{exc} = 325$  nm,  $T_{PL} = 12$  K)

Das Auftreten von SA-Zentren in Chlor-dotierten Proben wird der Ausbildung eines Komplexes aus einer Zinkleerstelle und einem Fremdatom ( $V_{Zn}\text{-Cl}_{Se}$ ) zugerechnet [Ohk87, Kam88], was durch EXAFS-Messungen an stark Cl-dotierten ZnSe-Schichten bestätigt wurde [Aki96]. Da SA-Zentren als tiefe Akzeptoren wirken, ist davon auszugehen, daß die hier untersuchten Proben teilweise kompensiert sind. Wie die PL-

Spektren in Abb. 5.8 zeigen, nimmt mit zunehmendem Dotierstoffangebot auch die Intensität der Cu-grün-Emission zu, die mit der Bildung von ebenfalls kompensierend wirkenden Zinkleerstellen verbunden ist.

Der zunehmende Einbau von Dotieratomen in die ZnSe-Schicht mit ansteigendem Chlor-Angebot äußert sich auch im bandkantennahen Bereich der Photolumineszenz:

Zunächst beobachtet man in den PL-Spektren (Abb. 5.8, rechts) mit zunehmender Dotierung eine asymmetrische Aufweitung der  $I_2'$ -Linie zu kleineren Energien. Dieser Effekt wurde auch bei Chlor-dotierten Schichten, die mit MBE hergestellt wurden [Ohk87, Zhu93], und ebenfalls für Chlor- oder Iod-dotierte, mittels MOVPE abgeschiedene ZnSe-Schichten [Sta95a, Fuj93b] festgestellt und kann gemäß eines Modells von Hanamura [Han70] durch den Stark-Effekt geladener Verunreinigungen auf gebundene Exzitonen erklärt werden. Zhu et al. [Zhu93] konnten ausgehend von Hanamuras Modell die Linienform der gebundenen Exzitonen in den gemessenen PL-Spektren abhängig von der Nettoladungsträgerkonzentration simulieren und so die Konzentration der ionisierten Verunreinigungen abschätzen.

Neben der Aufweitung der  $I_2'$ -Linie ist für eine hohe Dotierung von  $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  eine Verschiebung der Linie zu höheren Energien zu erkennen (Kurve (d) in Abb. 5.8, rechts). Eine ähnliche Verschiebung beobachteten auch Zhu et al. für eine zunehmende Konzentration freier Ladungsträger in ZnSe:Cl sowie Kukimoto et al. [Kuk70] für CdS:Cl. Dieses Phänomen wird einem Abschirmungseffekt durch die von den Donatoren injizierten Elektronen zugeschrieben [Han70, Kuk70, Zhu93]. Dabei führt die elektronische Abschirmung ionisierter Donatoren zu einer Verminderung der Bindungsenergie der an sie gebundenen Exzitonen und somit zu einer Blauverschiebung der Linie im PL-Spektrum.

## Diskussion

Eine Abschätzung für den Grad der Kompensation für die in dieser Arbeit hergestellten Chlor-dotierten ZnSe-Schichten, wurde für Schichten mit einer gemessenen Nettoladungsträgerkonzentration von  $n = 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  vorgenommen: Mittels ERDA wurden Chlor-Konzentrationen von  $[\text{Cl}] \leq 600 \text{ ppm}$  oder entsprechend eine Teilchenkonzentration von  $N_{\text{Cl}} \leq 2,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  nachgewiesen. Dieser Wert liegt an der Nachweisgrenze der ERDA-Apparatur und stellt eine obere Abschätzung dar. Somit ergibt sich ein Kompensationsgrad von  $\Theta \leq 97\%$ , was in guter Übereinstimmung mit den Werten aus der Literatur steht.

H. Stanzl [Sta95a] konnte durch temperaturabhängige Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen an Cl-dotierten ZnSe-Schichten unabhängig von der Donatorkonzentration einen Kompensationsgrad von  $\Theta = (N_{\text{Cl}} - n)/N_{\text{Cl}} = 90 - 93 \%$  ermitteln. Eine ähnlich starke Kompensation wurde an mit MBE hergestellten, Chlor-dotierten ZnSe/GaAs(001)-Schichten festgestellt: Ab einer effektiven

Elektronenkonzentration von  $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  wurde mittels SIMS-Messungen eine Chlorkonzentration gefunden, die in der Größenordnung von  $[\text{Cl}] \approx 1 \text{ at.}\%$  und somit um einen Faktor 20 - 30 über der Nettoladungsträgerkonzentration lag [Ohk87].

Das in den eigenen Experimenten erzielte Limit für eine effektive Dotierung in der Höhe von  $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  kann demnach durch die mit dem Dotierstoffeinbau verbundene Ausbildung tiefer Störstellen, speziell von SA-Zentren, erklärt werden. Der Versuch, die Nettoladungsträgerkonzentration über diese Grenze zu erhöhen, führt zu einer deutlichen Verschlechterung der kristallinen Qualität der ZnSe-Schichten und zu vollständig kompensierten, semiisolierenden Schichten.

### 5.1.2.2 Dotierung von ZnSe auf GaAs(111)

Da die polykristallinen Chalkopyrit-Absorber Kristallite mit ausgeprägten (112)-Flächen aufweisen, kann die dieser Orientierung entsprechende (111)-Fläche des in Zinkblenden-Struktur vorliegenden GaAs-Substrats als Modellsystem zur ZnSe-Deposition dienen. Um aber die Dotierung von ZnSe als mögliche Fensterschicht für Solarzellen mit polykristallinen Chalkopyrit-Absorbern zu studieren, wurden zunächst ZnSe-Schichten unter Angebot von 1-Chlor-Butan auf GaAs(111) abgeschieden. Die (111)- und (112)-Ebenen der Zinkblende- bzw. Chalkopyritstruktur entsprechen einander als Ebenen dichtester Packung. Neben dem Vorzug mit GaAs(111)-Scheiben ein Substrat in definierter, gleichbleibender Qualität zu verwenden, wird durch die Wahl von semiisolierenden GaAs-Substraten eine einfache elektrische Charakterisierung der ZnSe-Schichten ermöglicht.

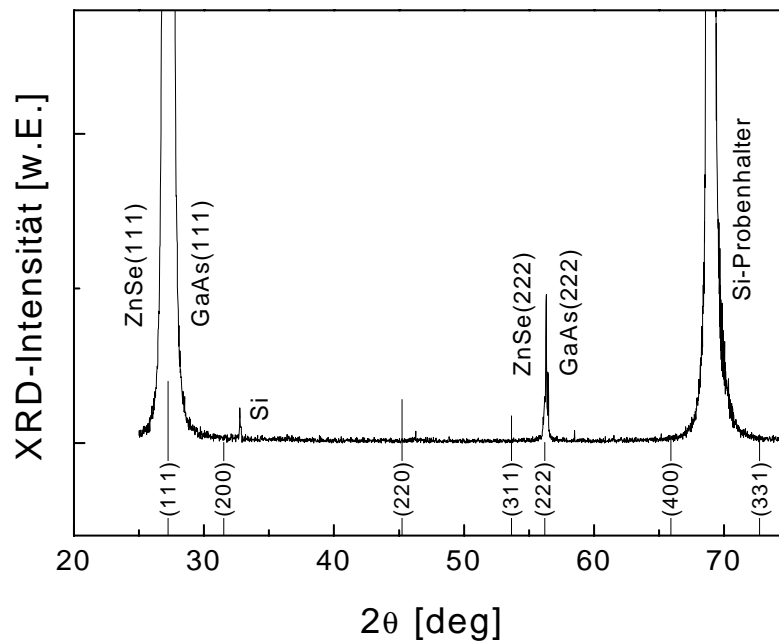
GaAs(111)-Substrate stehen mit Gallium- oder Arsen-terminierter Oberfläche, die als (111)A- bzw. (111)B-Fläche unterschieden wird, zur Verfügung. Während in der Molekülstrahlepitaxie epitaktische ZnSe-Schichten auf hochorientierte und fehlorientierte GaAs(111)A-Substrate aufgewachsen werden konnten [Mat96], gelang in der MOCVD bisher nur die Deposition auf GaAs(111)B-Oberflächen [Hah98b]. Daher wurden für die eigenen Experimente GaAs(111)B-Substrate gewählt, die ebenfalls durch Ätzen in HF präpariert wurden.

In einer Versuchsreihe wurden mit dem Standardrezept ZnSe-Schichten unter einem Chlorangebot bis zu  $[1\text{-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}] = 0,032$  gleichzeitig auf GaAs(001)- und GaAs(111)B-Substrate abgeschieden. In der elektrischen Charakterisierung zeigten die auf (001)-Substraten gewachsenen Schichten Konzentrationen freier Elektronen bis zu  $n = 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei Leitfähigkeiten bis zu  $\sigma = 3 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Für die auf (111)B-Substraten deponierten ZnSe-Schichten konnte jedoch keine Leitfähigkeit nachgewiesen werden.



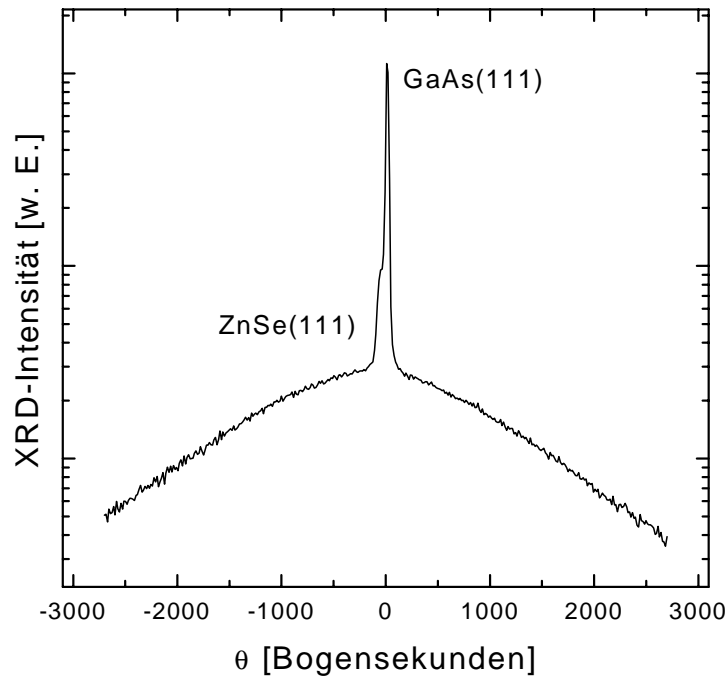
### Kristalline Qualität

Die strukturelle Untersuchung der ZnSe/GaAs(111)B-Schichten mittels Röntgenbeugung (Abb. 5.9) ergab ein stark (111)-orientiertes Wachstum der ZnSe-Schicht, was durch das Ausbleiben anderer Schicht-Reflexe als ZnSe(111)- und (222)-



**Abb. 5.9:**  $\theta$ - $2\theta$ -Röntgenbeugungsspektrum einer Chlor-dotierten ZnSe/GaAs(111)B-Schicht mit  $[1\text{-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}] = 0,032$ . Die ZnSe(111)- und (222)-Reflexe sind von den Substrat-Reflexen nicht zu trennen. Bei  $2\theta = 32,8^\circ$  und  $69,0^\circ$  finden sich Reflexe vom XRD-Probenhalter (Silizium-Scheibe).

Reflexe belegt wird. Wegen der geringen Winkelauflösung der  $\theta$ - $2\theta$ -Methode sind die ZnSe(111)- und (222)-Reflexe von den zugeordneten Linien des GaAs-Substrats nicht zu trennen, sondern erst in DCXRD-Rocking-Messungen sichtbar. Die Rocking-Kurve einer  $0,8\ \mu\text{m}$  dicken ZnSe/GaAs(111)B-Schicht in Abb. 5.10 enthält unter dem Substratreflex den ZnSe(111)-Reflex als stark verbreiterte Linie mit dem Maximum bei  $\Theta \approx -160''$ . Die geringe kristalline Qualität der Schicht zeigt sich in der Halbwertsbreite des Reflexes von  $\Delta\theta \approx 2600''$  im Vergleich zu  $\Delta\theta \approx 460''$ , die in dieser Arbeit für Cl-dotierte ZnSe/GaAs(001)-Schichten ähnlicher Dicke erreicht wurden. Die Herkunft der Schulter beim Substratreflex konnte nicht geklärt werden.

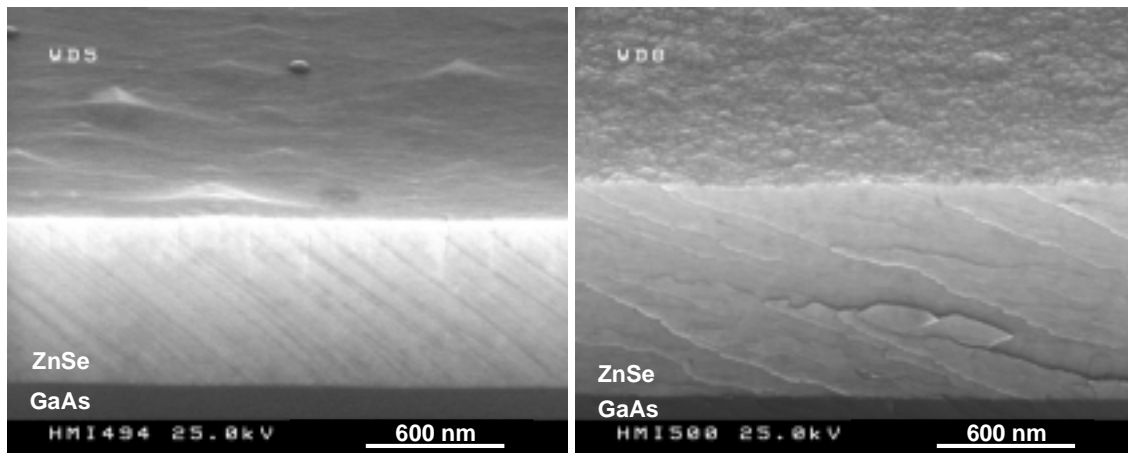


**Abb. 5.10:** DCXRD-Rocking-Spektrum einer 0,8 µm dicken, Chlor-dotierten ZnSe/GaAs(111)B-Schicht mit  $[1\text{-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}] = 0,032$ . Der Nullpunkt der Winkelskala wurde auf den Substratreflex gesetzt.

## Morphologie

Weitere Hinweise zur Schichtqualität geben SEM-Aufnahmen von Bruchkanten (Abb. 5.11). Sowohl die auf GaAs(001) als auch die auf GaAs(111)B abgeschiedene ZnSe-Schicht zeigen die kompakte Struktur der Bruchkante und belegen das Wachstum einer geschlossenen Schicht. Die Oberfläche der ZnSe-Schichten verweist auf die Unterschiede in der kristallinen Qualität:

Bei der ZnSe/GaAs(001)-Schicht sind flache, dreieckige Strukturen von bis zu 1 µm Größe zu bemerken. Strukturen dieser Gestalt und Größe sind typisch für epitaktische ZnSe(001)-Schichten und wurden auch mittels TEM in Aufsicht (plan-view) beobachtet [Rei96]. Sie werden dort als Defektstrukturen interpretiert, die aus einem dreieckförmigen Stapelfehler bestehen, der von zwei Frank-Teilversetzung und der Oberfläche begrenzt wird. Diese Versetzungsstrukturen entstehen, wenn eine epitaktische Schicht Verspannung durch teilweise Relaxation abbaut. Die ZnSe/GaAs(111)B-Schicht belegt durch ihre rauhere Oberfläche die geringere kristalline Qualität.

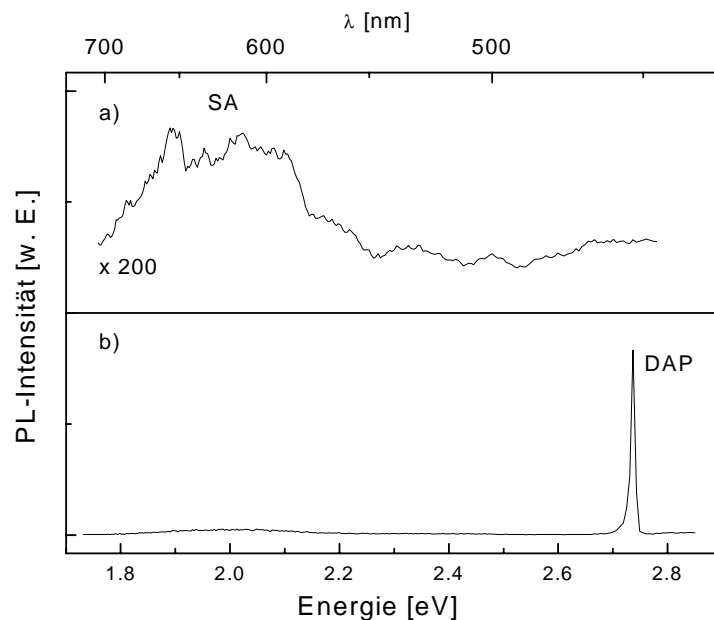


**Abb. 5.11:** Querschnitte von ZnSe-Schichten im Elektronenmikroskop. Links: ZnSe/GaAs(001), rechts: ZnSe/GaAs(111)B. Die Proben wurden um  $30^\circ$  aus der Strahlrichtung verkippt, um auch die Oberfläche sichtbar zu machen.

Ferner ist den SEM-Aufnahmen die größere Schichtdicke für die ZnSe/GaAs(111)B-Schicht zu entnehmen. Dies kann auf eine bessere Pyrolyseeigenschaft der (111)-Oberfläche zurückgeführt werden [Hah98b].

### Optische Eigenschaften

In Abb. 5.12 werden zwei exemplarische Photolumineszenzspektren von im gleichen Prozeß hergestellten, Chlor-dotierten ZnSe-Schichten auf GaAs(001) bzw. (111)B miteinander verglichen. Die deutlich geringere kristalline Qualität der ZnSe/GaAs(111)B-Schicht ist auch aus den PL-Spektren sofort ersichtlich: Im Falle von ZnSe/GaAs(001) wird das Spektrum von bandkantennaher Lumineszenz bei  $E = 2,73$  eV (DAP-Übergang) dominiert. Nur geringe Lumineszenz, die ausschließlich durch die Emission tiefer Störstellen bestimmt wird, ist hingegen bei der ZnSe/GaAs(111)B-Schicht festzustellen. Diese Störstellen können als SA-Zentren identifiziert werden, die als tiefe Akzeptoren fungieren.



**Abb. 5.12:** Photolumineszenzspektren von Cl-dotierten ZnSe-Schichten auf a) GaAs(111)B und b) GaAs(001) mit  $[1\text{-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}] = 0,032$ . Die Intensität im Spektrum (a) wurde im Vergleich zu Spektrum (b) um Faktor 200 vergrößert. ( $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ nm}$ ,  $T_{\text{PL}} = 10 \text{ K}$ )

### Nachweis des Dotierstoffeinbaus

Um die Frage zu klären, ob und welche Menge Chlor in die Schichten eingebaut wurde, wurden ERDA-Messungen an ZnSe-Schichten auf GaAs(001)- und GaAs(111)B-Substraten vorgenommen, die aus dem gleichen MOVPE-Prozess stammen. Die Auswertung lieferte für die ZnSe/GaAs(111)B-Schichten eine Konzentration von  $[\text{Cl}] = 4000 \text{ ppm}$ , was einer Teilchenkonzentration von  $N_{\text{Cl}} = 1,8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  entspricht. Die bereits zitierte Vergleichsmessung an ZnSe/GaAs(001) ergab die Chlorkonzentration von  $[\text{Cl}] \leq 600 \text{ ppm}$  oder entsprechend  $N_{\text{Cl}} \leq 2,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Während somit für die ZnSe/GaAs(001)-Schichten bei einer Konzentration freier Elektronen von  $n = 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ein Kompensationsgrad von  $\Theta < 97\%$  abgeschätzt werden kann, zeigen sich ZnSe/GaAs(111)B-Schichten bei einem um eine Größenordnung höheren Chlor-Einbau hochkompensiert.

## Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:

Während ZnSe auf GaAs(001)-Substraten mit hoher kristalliner Qualität aufgewachsen werden und so eine vollständige Kompensation bei einer Dotierung mit Chlor unterdrückt werden konnte, war dies für eine Abscheidung auf GaAs(111)B nicht möglich. Zwar zeigten sich ZnSe/GaAs(111)B-Schichten hochtexturiert in [111]-Richtung, jedoch verweist die große Halbwertsbreite der Rockingkurven auf eine hohe Versetzungsdichte. Die in der PL nachgewiesene Emission aus tiefen Störstellen belegen eine hohe Defektdichte. Bei Schichten mit hoher Versetzungsdichte treten überall im Material Zustände an den inneren Grenzflächen auf, die massiv zur Kompensation beitragen können. Die Anlagerung von Dotieratomen an den Grenzflächen kann energetisch günstiger sein als der Einbau in die Kristallstruktur, führt jedoch nicht zu einer höheren effektiven Ladungsträgerkonzentration in der Schicht.

Neueste Experimente anderer Arbeitsgruppen führten zu ähnlichen Resultaten: Bei dem Versuch ZnSe-Schichten auf GaAs(111)B-Substraten mit Chlor zu dotieren, wurden mit SIMS Chlor-Konzentrationen bis  $N_{\text{CL}} = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  nachgewiesen; die ZnSe-Schichten waren jedoch stets hochkompensiert und semiisolierend [Hah98b]. In Dotierversuchen mit Gallium, welches in Form von Triethylgallium (TEGa) angeboten wurde, konnten in ZnSe/GaAs(111)B-Schichten Nettoladungsträgerkonzentrationen von bis zu  $n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bei Leitfähigkeiten bis  $\sigma \approx 0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  eingestellt werden [Hah98b]. Bei Erhöhung des Dotierstoffangebots wurde allerdings eine deutliche Abnahme der Leitfähigkeit beobachtet.

Insgesamt erscheint jedoch die mit MOCVD bisher erreichte n-Dotierung und Leitfähigkeit für [111]-orientiertes ZnSe nicht ausreichend, um ZnSe als Fensterschicht in polykristallinen Solarzellen einzusetzen. Die Deposition einer hochleitenden, transparenten Fensterschicht wie z.B. ZnO als Emitter der Solarzelle bleibt somit unumgänglich. Daher bleibt die Einsatzmöglichkeit von ZnSe in polykristallinen Solarzellen zunächst auf die Anwendung als undotierte, dünne Pufferschicht beschränkt. Das Wachstumsverhalten von ZnSe auf Chalkopyriten wird in Kap. 5.2, die Anwendung von ZnSe in polykristallinen Solarzellen wird in Kap. 6 untersucht.

## Zusammenfassung von Kap. 5.1.2

ZnSe/GaAs(001):

- Mit 1-Cl-Butan als Dotierprecursor konnten bei 340°C n-leitende ZnSe-Schichten auf GaAs(001) mit Leitfähigkeiten bis  $\sigma = 70 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und Konzentrationen freier Elektronen bis  $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  abgeschieden werden.

- Asymmetrische Aufweitung der  $I_2$ -Emission in PL-Messungen kann durch Stark-Effekt ionisierter Verunreinigungen erklärt werden.
- Blauverschiebung der  $I_2$ -Linie bei zunehmender Dotierung kann als Abschirmeffekt für donatorgebundene Exzitonen interpretiert werden
- Eine Erhöhung des Dotierstoffangebots auf  $[1\text{-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}] = 0,5$  führte zu hochohmigen Schichten, durch ERDA-Messungen wurde Cl-Konzentration von 1,6% nachgewiesen.
- Tiefe Emission in PL-Messungen und das Ausbleiben von nachweisbaren (004)-Schichtreflexen in DCXRD-Spektren bei hochdotierten Schichten weisen dabei auf hohe elektrische Kompensation durch eine große Anzahl von Kristalldefekten hin.

#### ZnSe/GaAs(111)B:

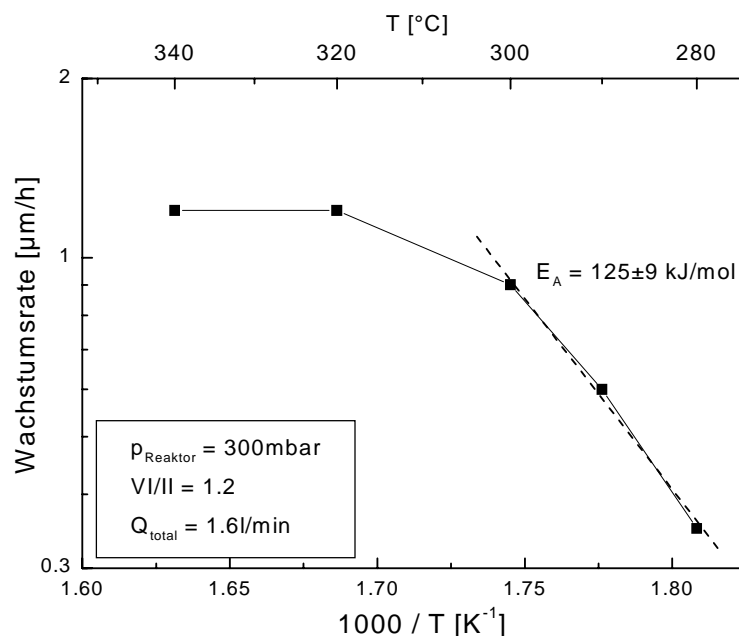
- ZnSe auf GaAs(111)B wächst hochorientiert in [111]-Richtung.
- Trotz nachgewiesenem Einbau von Chlor in die Schicht konnte keine Leitfähigkeit gemessen werden.
- Rocking-Kurven und Morphologie der Bruchkante deuten auf geringe kristalline Qualität hin.
- PL zeigt Ausbildung tiefer Störstellen.
- Eine effektive Chlor-Dotierung von ZnSe/GaAs(111)B erscheint durch Kristalldefekte kompensiert.

### 5.1.3 Niedertemperatur-Deposition von ZnSe

In den meisten Arbeitgruppen wird die metallorganische Gasphasendeposition von Halbleitermaterialien wegen der höheren zu erreichenden Materialqualität im diffusionskontrollierten Wachstumsbereich studiert. Hintergrund der aktuellen Forschung bei den II-VI-Materialien ist im allgemeinen die Entwicklung hochwertiger, epitaktischer Schichten für optoelektronische Bauelemente – insbesondere die Entwicklung von Leucht- und LASER-Dioden im kurzwelligen Spektralbereich [Heu95b, Geb98]. Mit der Zielsetzung mit MOCVD abgeschiedenes ZnSe in (polykristallinen) Dünnschichtsolarzellen einzusetzen, wird jedoch auch die Abscheidung von ZnSe-Schichten, an die nicht die hohen Qualitätsanforderungen wie bei der Herstellung von LASER-Dioden gestellt werden, interessant. Das Wachstum von ZnSe bei niedrigen Temperaturen und damit im kinetisch kontrollierten Bereich ist Untersuchungsgegenstand in diesem Unterkapitel. Hauptaugenmerk liegt auf Maßnahmen zur Erhöhung der Wachstumsrate.

#### Wachstumsrate und VI/II-Verhältnis

In Abb. 5.13 ist ein Arrheniusdiagramm der Wachstumsrate für in dieser Arbeit



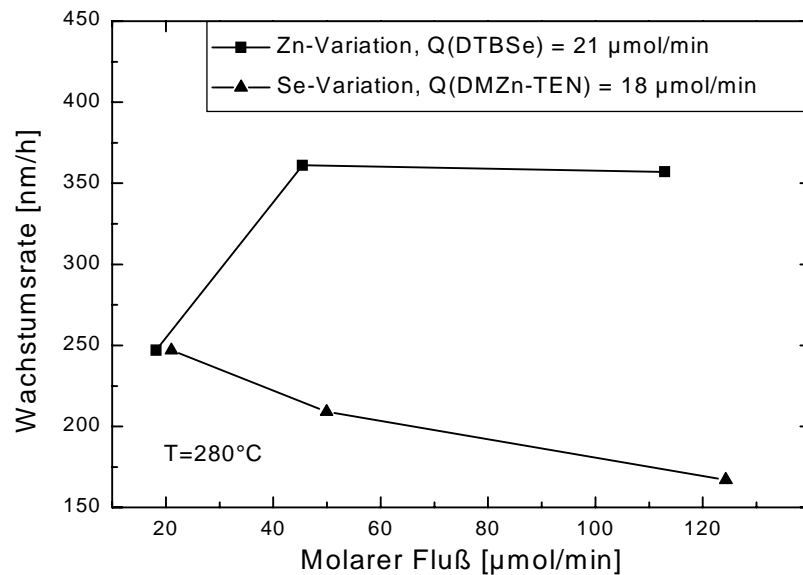
**Abb. 5.13:** Arrheniusdiagramm der Wachstumsrate für ZnSe auf GaAs(001). Die Schichtdickenbestimmung erfolgte mit einem Profilometer.

hergestellte ZnSe-Schichten auf GaAs(001) dargestellt. Bei Abscheidetemperaturen unterhalb von  $T = 320^\circ\text{C}$  findet die MOCVD von ZnSe mit DMZn-TEN und DTBSe als Precursor im kinetisch limitierten Wachstumsbereich statt. Die Zerlegungsrate der Quellenmaterialien in der Gasphase und an der Wachstumsoberfläche dominiert dann die Wachstumsrate, die hier durch einen Boltzmannfaktor  $\exp(E_A/k_B T)$  beschrieben werden kann. Die die Aktivierungsenergie der Pyrolyse berechnet sich zu  $E_A = 125 \pm 9 \text{ kJ/mol}$ . Die Genauigkeit dieses Wertes wird überwiegend durch die Unsicherheit in der Schichtdickenmessung bei dünnen Schichten mit dem Profilometer bestimmt. Der ermittelte Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von Hahn et al. [Hah97b] gefundenen Wert von  $E_A = 137 \text{ kJ/mol}$  für die gleiche Quellenkombination. Die Wachstumsrate bei  $280^\circ\text{C}$  betrug nur noch  $r = 0,35 \mu\text{m/h}$  bei einem Gesamtfluß von  $Q_{\text{total}} = 1,6 \text{ l/min}$  und sank bei Erhöhung des Gesamtflusses auf  $Q_{\text{total}} = 3,5 \text{ l/min}$  auf  $r = 0,25 \mu\text{m/h}$ , was auf den verringerten Partialdruck der Metallorganika über der Wachstumsoberfläche durch die höhere Verdünnung in der Reaktoratmosphäre zurückzuführen ist.

Da die metallorganischen Quellen eine unterschiedliche thermische Zerlegbarkeit sowohl in der Gasphase als auch – katalytisch unterstützt – an der Wachstumsoberfläche haben, verschiebt sich beim Absenken der Wachstumstemperatur das Partialdruckverhältnis der unmittelbar über der Schicht zur Verfügung stehenden Ausgangsstoffe. Das Precursormolekül mit der höheren Energiebarriere für die Pyrolyse verarmt über der wachsenden Schicht und limitiert damit das Wachstum. Daher wurde bei  $280^\circ\text{C}$  unter dem Gesichtspunkt der Steigerung der Wachstumsrate das VI/II-Verhältnis der Eingangsflüsse in einem Bereich von  $\text{VI/II} = 0,2 \dots 6,8$  erneut variiert (Abb. 5.14).

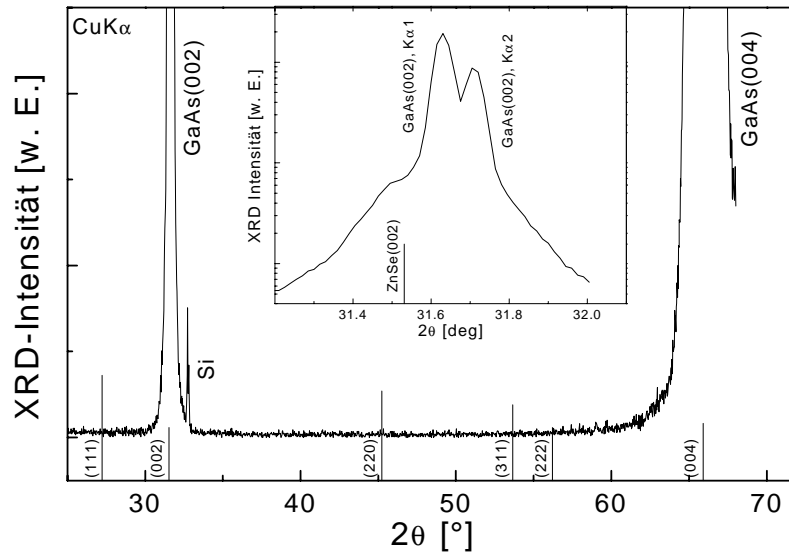
Bei konstantem molarem Fluß von DTBSe stieg mit zunehmenden Fluß von DMZn-TEN die Wachstumsrate von  $r = 0,25 \mu\text{m/h}$  auf  $0,36 \mu\text{m/h}$  an, eine Erhöhung des molaren Flusses von DTBSe führte bei festgehaltenem Fluß von DMZn-TEN zu einem Rückgang der Wachstumsrate auf  $r = 0,18 \mu\text{m/h}$ . Damit erweist sich die Pyrolyse von DMZn-TEN als der das Wachstum begrenzende Schritt, während die Abnahme der Wachstumsrate bei zunehmenden DTBSe-Angebot als eine Blockade der Oberfläche durch eine Übersättigung mit Selen verstanden werden kann [Thi97] (vgl. Kap. 5.1.1).





**Abb. 5.14:** Wachstumsraten von ZnSe auf GaAs(001) bei Variation der molaren Flüsse von DMZn-TEN und DTBS<sub>e</sub> bei  $T = 280^\circ\text{C}$ . Schichtdickenbestimmung erfolgte mit einem Fourierspektrometer.

Röntgenbeugungsuntersuchungen im  $\theta$ - $2\theta$ -Modus an den bei  $280^\circ\text{C}$  auf GaAs(001) aufgewachsenen ZnSe-Schichten lassen ein in (001)-Richtung orientiertes Wachstum erkennen (siehe Abb. 5.15). Neben den (002)- und (004)-Beugungsreflexen des Substrats erscheinen zu kleineren Winkeln hin die zugeordneten Schichtreflexe als Schulter, Schichtreflexe anderer Orientierungen sind nicht zu finden. Die große Halbwertsbreite des ZnSe(002)-Reflexes, die sich mit  $\Delta\theta > 800''$  abschätzen läßt, und das Ausbleiben bandkantennaher Emission in Tieftemperatur-Photolumineszenzmessungen verweisen auf die geringe kristalline Qualität, die bei der Deposition im kinetisch limitierten Wachstumsbereich bei  $280^\circ\text{C}$  erzielt werden konnte. Untersuchungen der Oberflächenbeschaffenheit mit dem AFM brachten eine feinkörnige Struktur zum Vorschein mit einer mittleren Korngröße von  $d \approx 50 \text{ nm}$  und einer Rauigkeit von  $R_a \approx 5 \text{ nm}$ .



**Abb. 5.15:** Röntgenbeugungsspektrum einer bei 280°C abgeschiedenen, 360 nm dicken ZnSe-Schicht auf GaAs(001). Die senkrechten Linien markieren die Winkellagen von ZnSe-Beugungsreflexen nach JCPDS-Daten. Bei  $2\theta = 32,7^\circ$  findet sich ein Reflex des XRD-Probenhalters (Silizium-Scheibe). Der Einsatz zeigt eine Ausschnittsvergrößerung der (002)-Reflexe in logarithmischer Darstellung.

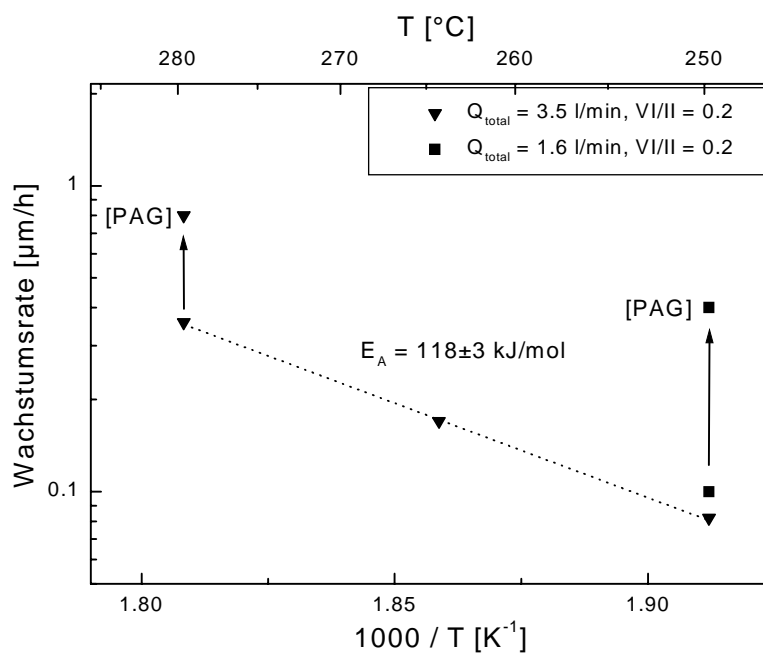
### Photounterstützte Deposition (PAG)

Eine Möglichkeit zur Steigerung der Wachstumsrate im kinetisch limitierten Wachstumsbereich stellt die photounterstützte Deposition (PAG, photo assisted growth) dar. Fujita et al. [Fuj92, Fuj93a, Fuj94] erzielten bei der MOVPE von ZnSe mit den Quellenkombinationen DMZn oder DEZn und DMSe oder DESe eine deutliche Erhöhung der Wachstumsrate für Temperaturen unterhalb des diffusionskontrollierten Bereichs, wenn die wachsende Schicht mit Licht mit einer Energie oberhalb der Bandlücke von ZnSe beleuchtet ( $E > E_g(\text{ZnSe})$ ) wird. Als weiterer Vorteil wurde mit Hinblick auf die p-Dotierung von ZnSe ein gesteigerter Einbau von Stickstoff als Dotierstoff im PAG-Modus beobachtet [Fuj94]. In PAG-Experimenten bis zu einer unteren Temperatur von  $T = 280^\circ\text{C}$  wurde von Hahn et al. [Hah97a, Hah97b, Geb98] mit DMZn-TEN und DTBSe als Ausgangssubstanzen eine Anhebung der Wachstumsrate im kinetisch kontrollierten Bereich um einen Faktor 2,1 - 3,4 erreicht.

Erklärt werden kann der PAG-Effekt bei der MOVPE von ZnSe durch ein Modell, das auf Fujita et al. zurückgeht und von Hahn et al. erweitert wurde: Die Beleuchtung mit einer Photonenenergie  $E > 2,7 \text{ eV}$  generiert in der wachsenden ZnSe-Schicht

Elektronen-Loch-Paare. Aufgrund der Bandverbiegung an der Oberfläche sammeln sich dort Defektelektronen und bewirken eine Veränderung des Redox-Potentials der Wachstumsoberfläche. Dadurch wird die Adsorption und Dekomposition des Zinkprecursors, der wachstumslimitierenden Komponente, unterstützt. Der Nachweis dafür wurde durch massenspektroskopische Untersuchungen [Fuj91] und Reflexions Differenz Spektroskopie (RDS) [Yos95, Kas97] gebracht. Auf die Beteiligung von Wasserstoff, der im MOCVD-Prozeß die Selen-belegte Oberfläche terminiert, an der Zerlegungsreaktion des Zinkalkyls wurde von Hahn et al. hingewiesen. Insgesamt kann der PAG-Effekt als photokatalytische Oberflächenreaktion verstanden werden.

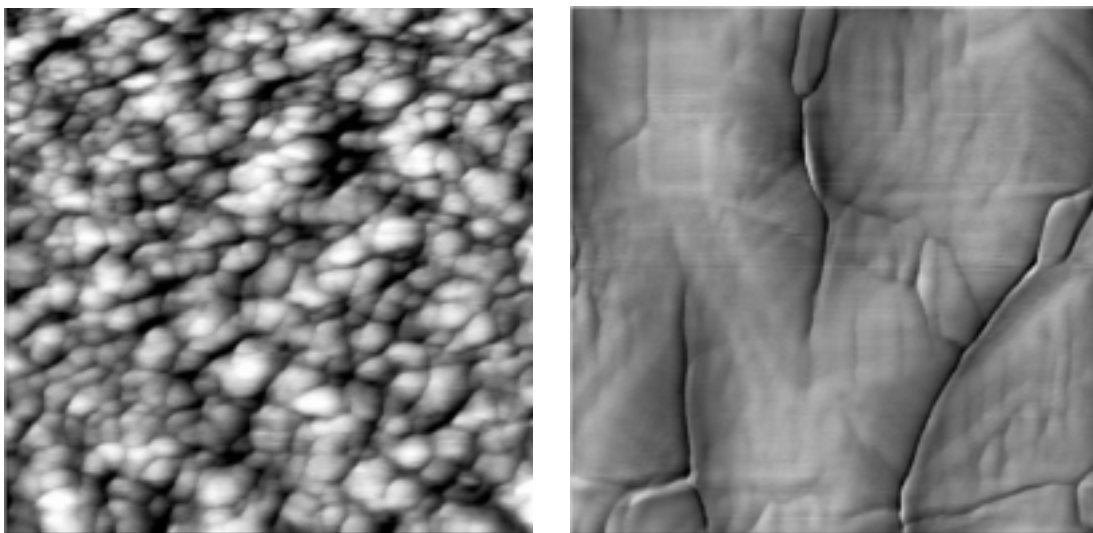
Eigene Experimente zur photounterstützten MOCVD von ZnSe zielten auf Untersuchungen im Temperaturbereich unterhalb von  $T = 280^\circ\text{C}$  ab. Die UV-Beleuchtung der Schicht wurde mit einer 75 W Xenon-Hochdrucklampe realisiert, die bei einer gleichmäßigen Ausleuchtung der  $2''$ -Substrate eine gemessene integrale Strahlungsdichte von  $I_{\text{PAG}} \approx 30 \text{ mWcm}^{-2}$  erzeugt. Die Wachstumsraten für Abscheidung mit und ohne PAG sind in einer Arrheniusdarstellung in Abb. 5.16 aufgetragen.



**Abb. 5.16:** Arrheniusdiagramm der Wachstumsrate für ZnSe/GaAs(001). Bei  $280^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  sind auch die Ergebnisse für photounterstützte Deposition [PAG] eingetragen.  $Q(\text{DTBSe}) = 21 \mu\text{mol/min}$ . Schichtdickenbestimmung erfolgte mit einem Fourierspektrometer.

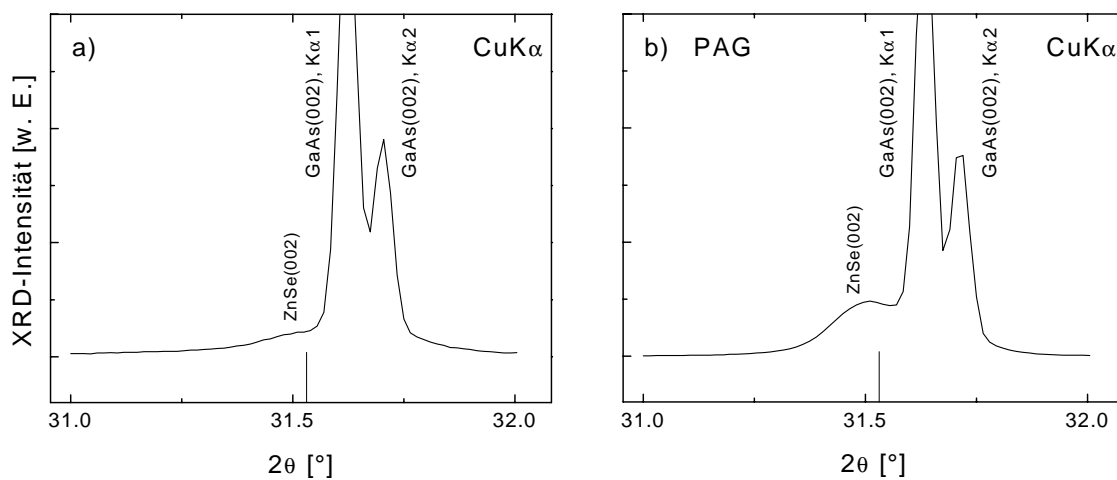
Bei  $T = 280^\circ\text{C}$  ermöglichte die photounterstützte Abscheidung eine Erhöhung der Wachstumsrate von  $r = 0,35 \mu\text{m/h}$  um Faktor 2,3 auf  $r = 0,8 \mu\text{m/h}$ . Bei Reduktion der Wachstumstemperatur auf  $T = 250^\circ\text{C}$  mit  $\text{VI/II} = 0,2$  nimmt die Wachstumsrate gemäß einem Boltzmannfaktor mit einer Aktivierungsenergie von  $E_A = 118 \pm 3 \text{ kJ/mol}$  ab. Die innerhalb der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem zuvor für den Temperaturbereich von  $300^\circ\text{C} - 280^\circ\text{C}$  mit  $\text{VI/II} = 1,2$  ermittelten Wert (Abb. 5.13) weist darauf hin, daß die Wachstumsrate im gesamten Bereich  $300^\circ\text{C} > T > 250^\circ\text{C}$  durch die Zeitkonstante des gleichen Pyrolyseschritts (Zerlegung des Zn-Precursors) dominiert wird. Durch das Heraufsetzen des molaren Flusses von DMZn-TEN (kleineres VI/II-Verhältnis) werden lediglich mehr Moleküle einer Pyrolyse zur Verfügung gestellt und so die Wachstumsrate erhöht (siehe Abb. 5.14). Bei  $T = 250^\circ\text{C}$  konnte die Wachstumsrate durch Herabsetzen des Gesamtflusses nur geringfügig, durch photounterstützte Abscheidung jedoch um Faktor 4 auf  $r = 0,37 \mu\text{m/h}$  angehoben werden.

Die Oberflächenmorphologie der im kinetisch limitierten Bereich hergestellten ZnSe-Schichten wurde mit dem AFM im contact mode untersucht. Abb. 5.17 zeigt zwei repräsentative AFM-Topographien von Schichten, die bei  $250^\circ\text{C}$  mit bzw. ohne Photounterstützung abgeschiedenen wurden. Während sich ohne UV-Beleuchtung eine feinkörnige Schicht mit Korngrößen von  $d \approx 50 \text{ nm}$  herausbildete, entwickelten sich im photounterstützten Wachstum wesentlich größere, zusammenhängende Kristallstrukturen.



**Abb. 5.17:** AFM-Topographien von ZnSe/GaAs(001)-Oberflächen im contact mode. Wachstumstemperatur  $T = 250^\circ\text{C}$ . Links: Abscheidung ohne Photounterstützung, rechts: photounterstützte Abscheidung (PAG). Die Bildgröße ist jeweils  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ . Mittlere Rauigkeit:  $R_a \approx 2,8 \text{ nm}$  (links),  $R_a \approx 6,9 \text{ nm}$  (rechts).

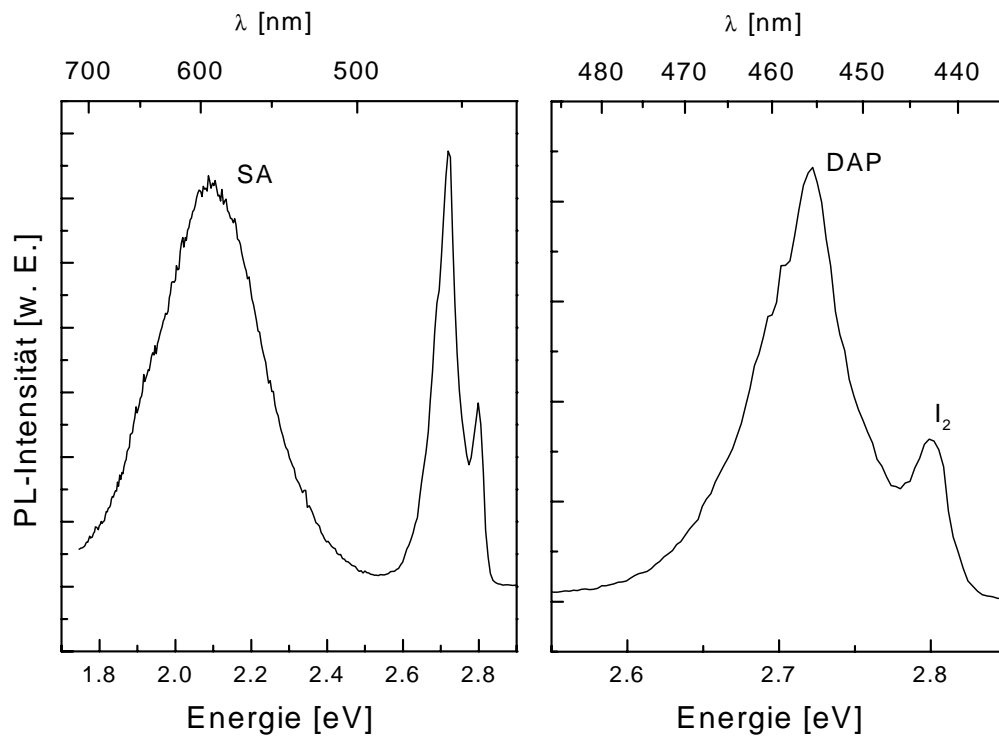
Die Verbesserung der Kristallinität der ZnSe-Schichten im photounterstützten Wachstumsmodus wurde auch durch Röntgenbeugungsuntersuchungen nachgewiesen (siehe Abb. 5.18). Die (002)-Schichtreflexe sind in den  $\theta$ - $2\theta$ -Beugungsspektren als Schulter der (002)-Linie des GaAs-Substrats enthalten. Im Falle der ohne UV-Beleuchtung aufgewachsenen Schicht (Abb. 5.18, links) kann der ZnSe(002)-Reflex nur andeutungsweise erkannt werden, die Halbwertsbreite des Schichtreflexes kann hier nicht mehr genau ermittelt werden und ist mit  $\Delta\theta > 1000''$  abzuschätzen. Für die photounterstützt abgeschiedene ZnSe-Schicht hingegen ist der ZnSe(002)-Reflex deutlich ausgeprägt und hat eine Halbwertsbreite von  $\Delta\theta \approx 400''$  (Abb. 5.18, rechts).



**Abb. 5.18:**  $\theta$ - $2\theta$ -Röntgenbeugungsspektren der (002)-Reflexe von ZnSe/GaAs(001). Links: ohne UV-Beleuchtung gewachsen ( $T = 280^\circ\text{C}$ ), rechts: photounterstützte Abscheidung ( $T = 250^\circ\text{C}$ ). VI/II = 0,2, Schichtdicke jeweils  $d \approx 0,37 \mu\text{m}$ . Die Spektren wurden auf den GaAs(002) $K_{\alpha 1}$ -Reflex normiert.

In Niedertemperatur-Photolumineszenzmessungen äußert sich die verbesserte Kristallinität der photounterstützt aufgewachsenen ZnSe-Schichten in einem Auftreten bandkantennaher Lumineszenz. Während bei den feinkörnigen Schichten, die im kinetisch kontrollierten Wachstumsmodus abgeschieden wurden, nur geringe Lumineszenz ausschließlich tiefer Zentren zu beobachten war, konnte für die photounterstützt aufgewachsenen Schichten selbst bei Abscheidetemperaturen von  $T = 250^\circ\text{C}$  Lumineszenz gebundener Exzitonen ( $I_2$ -Emission) und Donator-Akzeptor-Paarübergängen gemessen werden (siehe Abb. 5.19). Die ebenfalls auftretende dominierende Lumineszenz tiefer Zentren (SA-Emission) verweist hier auf intrinsische Defekte, die mit Zinkleerstellen ( $V_{\text{Zn}}$ ) verbunden sind [Gut90].

Eine Anwendung findet die photounterstützte Niedertemperatur-MOCVD von ZnSe bei der Aufbringung von Pufferschichten für polykristalline Chalkopyritsolarzellen. Der Einfluß der Wachstumstemperatur und des PAG-Modus auf die Solarzelleneigenschaften werden in Kap. 6 diskutiert.



**Abb. 5.19:** Photolumineszenzspektrum einer 370 nm dicken ZnSe-Schicht, die photounterstützt auf GaAs(001) bei  $T = 250^\circ\text{C}$  abgeschieden wurde. Links: Übersichtsspektrum, rechts: bandkanten-nahe Lumineszenz. ( $\lambda_{\text{exc}} = 364 \text{ nm}$ ,  $T_{\text{PL}} = 10 \text{ K}$ )

### Dotierung im kinetisch limitierten Wachstumsbereich

Während im Bereich des diffusionslimitierten Wachstums bei ZnSe:Cl auf GaAs(001) im Rahmen dieser Arbeit effektive Elektronenkonzentrationen bis zu  $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und Leitfähigkeiten bis  $\sigma = 70 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  erzielt werden konnten, führten Doterversuche für Temperaturen  $T < 320^\circ\text{C}$  zu hochohmigen Schichten. Wie die bisher in diesem Kapitel dargelegten Ergebnisse zeigten, konnten selbst mit photounterstütztem Wachstum im kinetisch limitierten Bereich keine Schichten hergestellt werden, deren kristalline und optische Qualität mit den bei  $340^\circ\text{C}$  abgeschiedenen Schichten vergleichbare wäre. Die

PL-Spektren waren stets von der Lumineszenz tiefer Störstellen (SA-Zentren) dominiert. Da jedoch mittels ERDA-Messungen in den Schichten auch bei  $T = 290^\circ\text{C}$  Chlorkonzentrationen von  $[\text{Cl}] = 1300 \text{ ppm}$  oder entsprechend  $N_{\text{Cl}} \approx 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  nachgewiesen werden konnte, erscheint nicht eine zuerst vermutete reduzierte Zerlegung des Dotierorganyls limitierend für eine effektive Dotierung. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß die Schichten durch tiefe Störstellen hochkompensiert und so semiisolierend sind.

Um eine n-Dotierung für Temperaturen  $T < 320^\circ\text{C}$  zu erzielen, muß eine Abscheidung der Schichten unter Minimierung kompensierender Defekte vorausgesetzt werden. Mittels MOVPE gelingen epitaktische ZnSe-Schichten von hoher kristalliner und optischer Qualität bei Depositionstemperaturen von  $T = 200 - 300^\circ\text{C}$  bisher nur unter Verwendung von  $\text{H}_2\text{Se}$  als Selenprecursor [Stu78, Fuj84, Shi88, Geb98]. Shibata et al. [Shi88] konnten auf diese Weise Jod-dotierte ZnSe-Schichten mit Nettoladungsträgerkonzentrationen von  $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bei  $T = 210 - 310^\circ\text{C}$  herstellen. Die Verwendung von  $\text{H}_2\text{Se}$  ist jedoch im Rahmen dieser Arbeit unter den in Kap. 3.3 aufgeführten Gründen nicht vorgesehen.

### Zusammenfassung von Kap. 5.1.3

- Im kinetisch limitierten Wachstumsbereich für  $T < 320^\circ\text{C}$  wurde eine Aktivierungsenergie der Pyrolyse von  $E_A = 125 \pm 9 \text{ kJ/mol}$  für die MOCVD von ZnSe auf GaAs(001) ermittelt.
- Variation des VI/II-Verhältnis bei  $280^\circ\text{C}$  verweist auf DMZn-TEN als die Wachstumsrate limitierende Komponente.
- XRD-Spektren zeigen (001)-orientiertes ZnSe-Wachstum auf GaAs(001) auch für kinetisch limitierten Bereich.
- AFM-Topographien zeigten feinkörnige Struktur mit Korngrößen von  $d \approx 50 \text{ nm}$ .
- Mittels photounterstützter Abscheidung (PAG) wurde die Wachstumsrate um Faktor 2 - 4 gesteigert.
- XRD-Spektren und AFM-Topographien belegen verbesserte Kristallinität für mit PAG-MOCVD abgeschiedene ZnSe-Schichten im Vergleich zu unbeleuchtet gewachsenen.
- PL-Messungen von PAG-gewachsenen Schichten zeigen deutliche exzitonische und DAP-Emission auch bei einer Wachstumstemperatur von  $T = 250^\circ\text{C}$ .
- Dotierversuche im kinetisch limitierten Wachstumsbereich ergaben bei einer nachgewiesenen Chlorkonzentration von  $N_{\text{Cl}} \approx 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  hochohmige Schichten,

was auf geringe kristalline Qualität und Kompensation durch tiefe Störstellen zurückzuführen ist.



## 5.2 Wachstum von ZnSe auf Chalkopyrit-Substraten

In diesem Kapitel werden die Experimente und Ergebnisse für die Abscheidung von ZnSe auf Chalkopyrit-Substraten besprochen. Die hier präsentierten Untersuchungen verstehen sich als Vorstudie für den Einsatz von ZnSe in photovoltaischen Bauteilen. Im Vordergrund stehen daher insbesondere die Charakterisierung von Morphologie und Textur der ZnSe-Schicht. Als Substrate wurden sowohl epitaktische Filme und Einkristalle von  $\text{CuGaSe}_2$  als auch polykristalline Dünnschichten von  $\text{CuGaSe}_2$  und  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  verwendet.

### 5.2.1 ZnSe auf einkristallinen $\text{CuGaSe}_2$ -Substraten

#### 5.2.1.1 ZnSe auf epitaktischen $\text{CuGaSe}_2(001)$ -Schichten

Mit der Möglichkeit  $\text{CuGaSe}_2$  mittels MOVPE in derselben Anlage, in der die in dieser Arbeit besprochenen ZnSe-Schichten hergestellt wurden, epitaktisch abzuscheiden, ergibt sich die interessante Option, eine komplette ZnSe/ $\text{CuGaSe}_2$ -Heterostruktur von hoher kristalliner Qualität zu präparieren. Gelingt es, dieses Heterosystem als monolithische Struktur herzustellen, stehen Schichtstrukturen zur Verfügung, an denen die Eigenschaften des n-ZnSe/p- $\text{CuGaSe}_2$ -Übergangs frei von dem Einfluß von Korngrenzen studiert werden können. Solche Heterostrukturen können in der Entwicklung von polykristallinen Solarzellen als monokristalline Referenz dienen.

Ein weiterer Vorzug in der Abscheidung der Heterostrukturen in *einem* Prozeß besteht darin, daß Absorber und Fensterschicht einer Solarzelle ohne Exposition der Grenzfläche an Luft präpariert werden können. Auf eine hohe Sensitivität einer frisch präparierten  $\text{CuGaSe}_2$ -Oberfläche gegenüber Umwelteinflüssen wurde von Nadenau et al. hingewiesen [Nad97]. Es zeigte sich eine deutliche Degradation in den Solarzellen-Wirkungsgraden, wenn zwischen der PVD des Chalkopyrit-Substrats und der chemischen Badabscheidung der Pufferschicht ein zeitlicher Abstand von mehr als 1 Minute lag [Nad97].

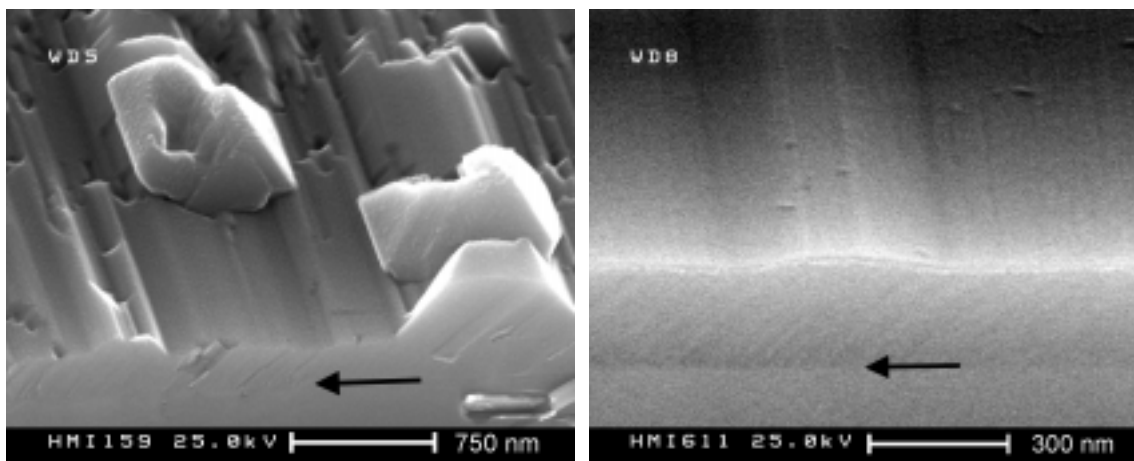
#### $\text{CuGaSe}_2(001)$ -Schichten

Erste erfolgreiche MOVPE-Experimente von  $\text{CuGaSe}_2$  auf  $\text{GaAs}(001)$  wurden von S. Chichibu et al. [Chi94] berichtet. In der in dieser Arbeit verwandten MOCVD-Anlage gelang das Aufwachsen (001)-orientierter  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten von hoher kristalliner Qualität auf  $\text{GaAs}(001)$ -Substraten mit den metallorganischen Verbindungen Cyclopentadienylkupfertriethylphosphin ( $\text{CpCuTEP}$ ), Triethylgallium (TEGa) und

DTBSe [Bau97, Kam97]. Typische Prozeßparameter sind eine Wachstumstemperatur von  $T = 570^\circ\text{C}$  und ein Reaktordruck von  $p = 50$  mbar.

Für das Kristallwachstum von ZnSe auf  $\text{CuGaSe}_2(001)$ -Schichten spielt die Oberflächenbeschaffenheit der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht eine entscheidende Rolle. Die Rauigkeit der Oberfläche ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht. Abweichung von einigen Atomprozent im I/III-Verhältnis von der Stöchiometrie führen zu verschiedenen Oberflächenmorphologien und Auscheidungen von Fremdphasen an der Oberfläche. Für Cu-reich abgeschiedene polykristalline  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten beobachtet man die Segregation von  $\text{Cu}_x\text{Se}$  ( $x = 1, 2$ ) an der Oberfläche, das vor der Weiterprozessierung der Solarzelle durch eine KCN-Lösung abgeätzt wird [Kle93, Nad98]. Daher wurde zunächst die Morphologie der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht mit SEM und EDX untersucht.

In Abb. 5.20 sind typische SEM-Querschnittsaufnahmen von Kupfer-reichen (links) und Gallium-reichen (rechts) mittels MOVPE hergestellter  $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$ -Schichten dargestellt. Zunächst kann im unteren Bilddrittel die Grenzlinie zwischen dem GaAs-Substrat und der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schicht (Markierung durch Pfeil) erkannt werden, in den oberen Bildbereichen befindet sich die Übergangskante von der Bruchfläche zur Oberfläche. Während die Ga-reiche Schicht eine homogene, flache Oberfläche aufweist, finden sich im Falle der Cu-reichen Schicht kristallitartige Ausscheidungen in der Größe von  $d \approx 750\text{nm}$ , die durch Spot-EDX-Messungen als ebenfalls  $\text{CuGaSe}_2$  identifiziert werden konnten. Eine Segregation von  $\text{Cu}_x\text{Se}$  wurde an diesen Schichten nicht



**Abb. 5.20:** SEM-Querschnittsaufnahmen von Cu-reichen (links) und Ga-reichen (rechts)  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten, die mit MOCVD auf  $\text{GaAs}(001)$  abgeschieden wurden. Die Bruchflächen wurde um  $\alpha = 30^\circ$  aus der Strahlrichtung verkippt. Die Pfeile markieren die  $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}$ -Grenzfläche. Die Dicke der  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten beträgt 250 - 260 nm.

beobachtet<sup>9</sup>. Beiden Schichten gemeinsam ist eine Strukturierung durch feine Linien, deren Orientierung entlang der Bruchkanten des GaAs(001)-Substrats und somit entlang der [110]- bzw. [-110]-Richtung verlaufen. Diese Linien können Versetzungen zugeordnet werden. Die Rauigkeit der Cu-reichen CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht nimmt mit zunehmender Schichtdicke zu und führt bei 1 µm dicken Schichten zu einer Schichtinhomogenität, die auch an der Bruchkante in Form einer weniger kompakten Struktur beobachtet werden kann (siehe Abb. 5.21, links).

### ZnSe-Abscheidung auf CuGaSe<sub>2</sub>(001)

ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Heterostrukturen wurden in *einem* MOCVD-Prozeß auf GaAs(001)-Substrate abgeschieden, wobei wahlweise Cu-reiche oder Ga-reiche Abscheidung von CuGaSe<sub>2</sub> erfolgte. Für die ZnSe-Deposition wurde  $T = 340^{\circ}\text{C}$  und  $\text{VI/II} = 1,2$  gemäß dem in Kap. 5.1.1 ermittelten Standardrezept gewählt, da damit auf GaAs(001) die höchste Schichtqualität erreicht wurde. Die Heterostrukturen wurden mit EDX, SEM, XRD und PL untersucht.

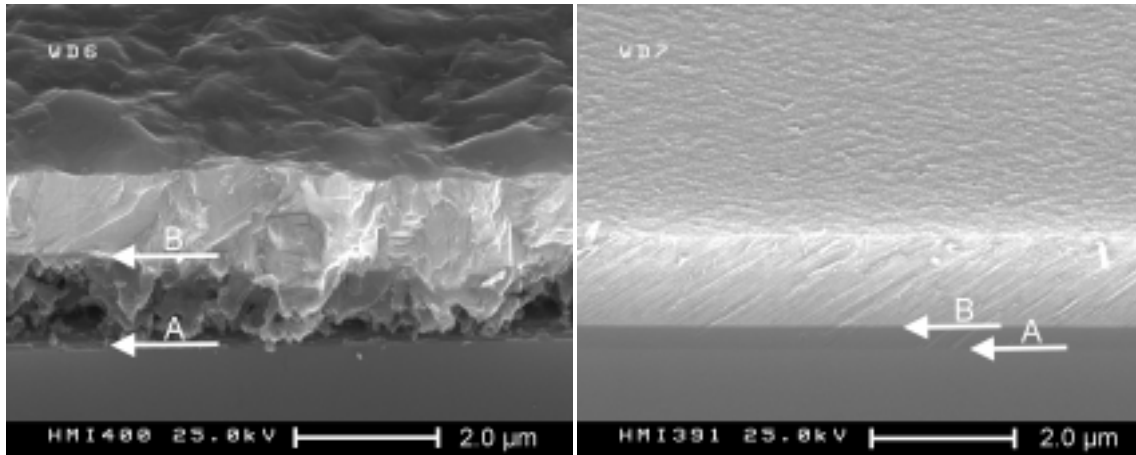
Mittels EDX-Messungen wurde zunächst für die obere Lage der Heterostruktur die erfolgreiche Abscheidung von Zink und Selen im Verhältnis 1:1 bei einer Meßgenauigkeit von 0,1% nachgewiesen. Durch XRD-Untersuchung konnte ZnSe in kubischer Kristallstruktur identifiziert werden.

### Morphologie der ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Heterostruktur

Die SEM-Querschnittsaufnahmen in Abb. 5.21 lassen die Schichtfolge mit der GaAs/CuGaSe<sub>2</sub>-Grenzlinie (Markierung A) und CuGaSe<sub>2</sub>/ZnSe-Grenzlinie (Markierung B) sowie die Morphologie der ZnSe-Oberfläche erkennen. Die größere Inhomogenität der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht im Cu-reichen Fall (Abb. 5.21, links) führte zu einer ebenfalls höheren Inhomogenität der ZnSe-Schicht, die sich sowohl in der Rauigkeit der Bruchkante als auch der Oberfläche äußert. Die Heterostruktur im Falle der Ga-reichen CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht (Abb. 5.21, rechts) zeichnet sich dagegen durch eine kompakte Stapelung und eine weit homogenere ZnSe-Oberfläche aus. Die Wachstumsrate der ZnSe-Schichten auf Ga-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Unterlage war vergleichbar mit denen für GaAs(001)-Substrate. Bei Cu-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Unterlage war die Wachstumsrate um ca. 10 - 15% erhöht, wahrscheinlich infolge einer größeren Rauigkeit der Unterlage und der damit verbunden größeren Dichte von Nukleationspunkten.

---

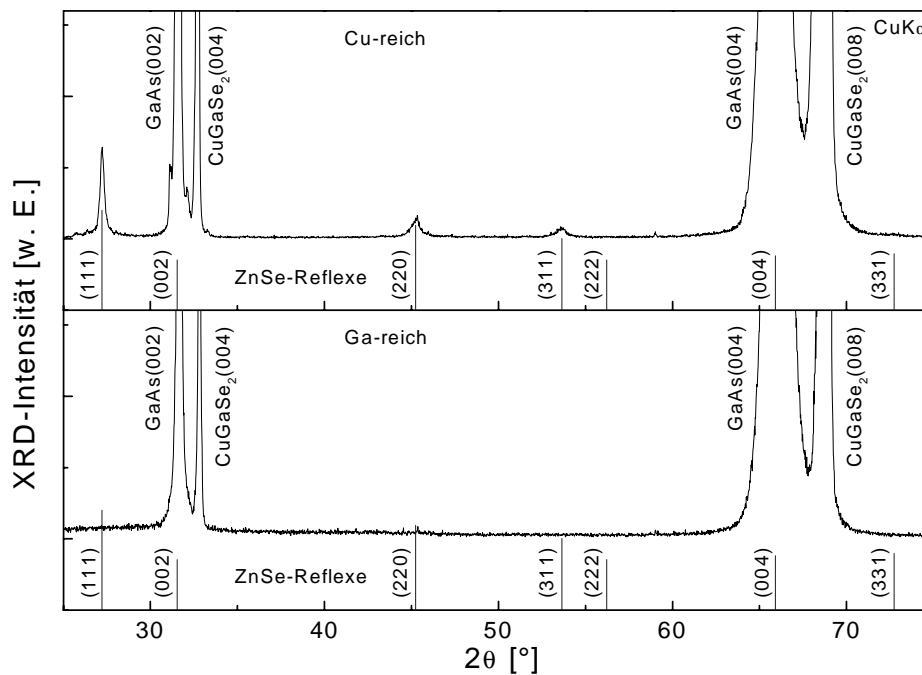
<sup>9</sup> Wird das I/III-Verhältnis in der MOVPE von CuGaSe<sub>2</sub> weiter erhöht, wurden mittels Spot-EDX auch auf den CuGaSe<sub>2</sub>(001)-Schichten Kupferselenid-Ausscheidungen gefunden.



**Abb. 5.21:** SEM-Querschnittsaufnahme von ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Heterostrukturen auf GaAs(001)-Substraten. Links: mit Cu-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht, rechts: mit Ga-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht. Die Pfeile markieren die GaAs/CuGaSe<sub>2</sub>-Grenzlinie (A) bzw. die CuGaSe<sub>2</sub>/ZnSe-Grenzlinie (B). Die Bruchflächen wurde um  $\alpha = 30^\circ$  aus der Strahlrichtung verkippt.

### Textur der ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Heterostruktur

Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Heterostrukturen belegen für die CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht hochorientiertes Wachstum in [001]-Richtung sowohl für Cu-reiche als auch für Ga-reiche Schichten: Die  $\theta$ -2 $\theta$ -Übersichtsspektren in Abb. 5.22 weisen für CuGaSe<sub>2</sub> nur (004)- und (008)-Reflexe auf, die neben den dem Substrat zugeordneten Reflexen liegen. In einer Ausschnittsvergrößerung (Abb. 5.23) um den GaAs(002)-Reflex ist die genaue Lage der Linien zu erkennen. Für die Beugungsreflexe von Substrat und CuGaSe<sub>2</sub> ist eine  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ -Aufspaltung zu beobachten. Im Vergleich zur Winkellage der Reflexe für unverspanntes Volumenmaterial zeigen sich die CuGaSe<sub>2</sub>(004)-Reflexe infolge einer Verspannung der Schicht verschoben. Diese Verspannung resultiert aus einer Gitterfehlانpassung von CuGaSe<sub>2</sub> auf GaAs(001), die bei Raumtemperatur bei  $f \approx 0,7\%$  liegt. Somit kommt es zu einer biaxialen Zugverspannung in der (001)-Ebene bzw. vertikalen Druckverspannung in [001]-Richtung, die eine Verschiebung der Röntgenbeugungsreflexe hin zu größeren Winkeln bewirkt. Neben der Schichtdickenabhängigkeit ist der Grad der Verspannung auch empfindlich abhängig von der Grenzflächenbeschaffenheit zu Beginn des CuGaSe<sub>2</sub>-Wachstums [Bau98a].



**Abb. 5.22:** XRD-Übersichtsspektren von ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Heterostrukturen auf GaAs(001). Oben: mit Cu-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht, unten: mit Ga-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht. Die Linien markieren die Winkellagen der Reflexe für ZnSe gemäß den JCPDS-Daten.

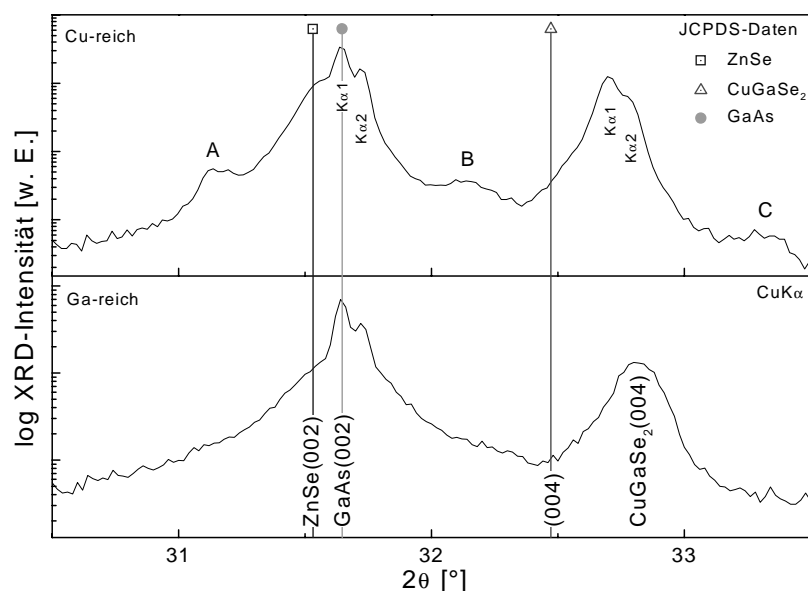
Bei der Auswertung der ZnSe-Reflexe wird zunächst der Fall mit Cu-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Unterlage betrachtet. Neben den in den Schultern der Substratreflexe enthaltenen ZnSe(002)- und (004)-Linien sind im Übersichtsspektrum zusätzlich weitere ZnSe-Reflexe zu finden (Abb. 5.22). Eine einfache Abschätzung zur Textur der Schicht ergibt sich über einen Vergleich der Verhältnisse der gemessenen, integralen Linienintensitäten mit den JCPDS-Daten<sup>10</sup>. Die Ergebnisse werden in Tab. 5.2 präsentiert und belegen eine deutliche Vorzugsorientierung der ZnSe-Schicht in [001]-Richtung, die durch das Substrat vorgegeben wird. Neben den Linien von ZnSe, CuGaSe<sub>2</sub> und GaAs sind in den XRD-Spektren bei  $2\theta = 31,1^\circ$ ,  $32,1^\circ$  und  $33,3^\circ$  Reflexe zu finden (Abb. 5.23, oben, Markierung A, B, C), deren Ursprung nicht eindeutig zugeordnet werden konnte. Wie ein Vergleich mit verschiedenen JCPDS-Tabellen erbrachte, können diese Beugungsreflexe durch binäre Fremdphasen wie GaSe, CuSe, Cu<sub>2</sub>As und As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> hervorgerufen werden<sup>11</sup>.

<sup>10</sup> JCPDS-Daten für kubisches ZnSe nach Tabelle 5-522.

<sup>11</sup> Fremdphasen mit Zn konnten in diesem Winkelbereich nicht zugeordnet werden.

**Tab. 5.2:** Vergleich der integralen XRD-Linienintensitäten von ZnSe auf Cu-reichem CuGaSe<sub>2</sub>(001) mit dem JCPDS-Standard für ZnSe.

	I(002)/I(111)	I(002)/I(220)
ZnSe auf CuGaSe <sub>2</sub> (001) (Cu-reich)	6,5	13,2
JCPDS-Standard	0,010	0,014

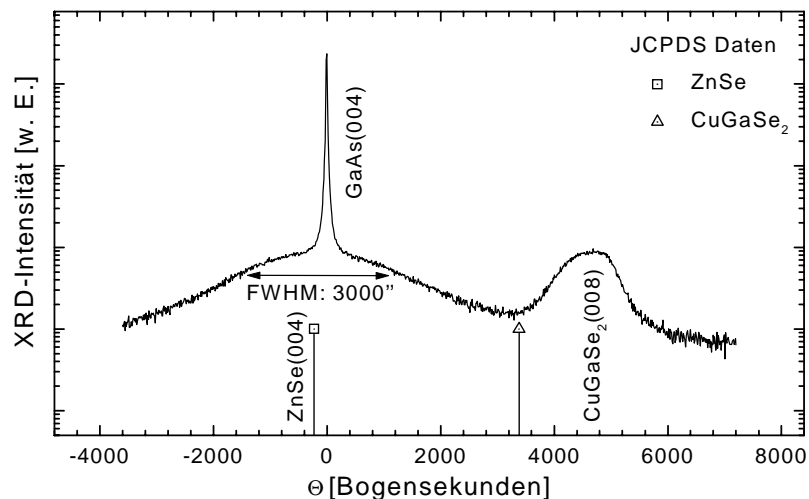


**Abb. 5.23:** Ausschnittsvergrößerung der XRD-Spektren von ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>/GaAs(001)-Heterostrukturen. Oben: mit Cu-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht, unten: mit Ga-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht. Die Linien markieren die Winkellagen der Reflexe gemäß den JCPDS-Daten. Der CuGaSe<sub>2</sub>(004)-Reflex ist infolge einer vertikalen Druckverspannung deutlich zu größeren Winkeln verschoben. Mit A, B, C werden noch nicht sicher identifizierte Reflexe bezeichnet.

Bei Ga-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Unterlage lassen sich im XRD-Spektrum alle beobachteten Reflexe eindeutig ZnSe, CuGaSe<sub>2</sub> oder GaAs zuordnen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß hier keine Fremdphasen ausgebildet wurden (Abb. 5.22, unten). Für ZnSe treten nur noch die (002)- und (004)-Linien auf und verweisen damit auf hochorientiertes Wachstum der ZnSe-Schicht in [001]-Richtung.

### Kristalline Qualität

Für ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>/GaAs(001)-Heterostrukturen mit Ga-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht wurden DCXRD-Rocking-Messungen vorgenommen, um Auskunft über die kristalline Qualität der ZnSe-Schicht zu erhalten. Die Rocking-Kurve in Abb. 5.24 läßt neben dem (008)-Reflex der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht unter der GaAs(004)-Linie den ZnSe(004)-Reflex erkennen, dessen Halbwertsbreite mit  $\Delta\theta \approx 3000''$  abgeschätzt werden kann. Dieser Wert liegt erheblich über der bei ZnSe/GaAs(001)-Schichten erzielten Halbwertsbreite<sup>12</sup> und deutet auf die größere Anzahl eingebauter Versetzungen hin. Da die Gitterfehlpassung für ZnSe auf CuGaSe<sub>2</sub>(001) mit  $f = +1,0\%$  wesentlich höher ist als für das Wachstum auf GaAs ( $f = +0,27\%$ ) unterliegt die ZnSe-Schicht einer stärkeren Verspannung, auf die sie durch verstärkte Bildung von Versetzungen reagiert.

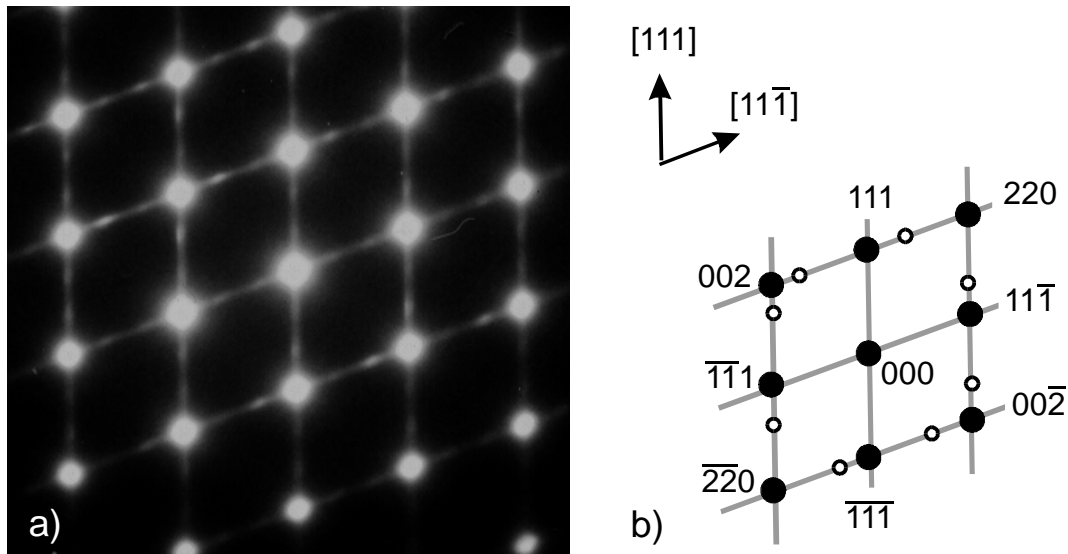


**Abb. 5.24:** DCXRD-Rocking-Kurve einer ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>/GaAs(001)-Heterostruktur mit Ga-reicher CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht. Schichtdicken:  $d(\text{ZnSe}) = 680 \text{ nm}$ ,  $d(\text{CuGaSe}_2) = 320 \text{ nm}$

Um die Kristallbaufehler der auf CuGaSe<sub>2</sub>(001) abgeschiedenen ZnSe-Schichten näher zu untersuchen, wurden die Heterostrukturen mit dem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. In Abb. 5.25 (a) ist das Elektronenbeugungsbild des auf CuGaSe<sub>2</sub>/GaAs(001) abgeschiedenen ZnSe dargestellt, daneben findet sich eine schematische Darstellung des beobachteten Beugungsmuster (Abb. 5.25 (b)). Das Beugungsbild entstand am Querschnitt der Heterostruktur mit dem Elektronenstrahl

<sup>12</sup>  $\Delta\theta = 340''$  für den ZnSe(004)-Reflex einer 1,1  $\mu\text{m}$  dicken ZnSe/GaAs(001)-Schicht (siehe Kap. 5.1.1)

parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, wobei der zur Beugung beitragende Bereich eine Fläche von ca.  $1\ \mu\text{m}^2$  hatte. Das deutliche Hervortreten der Volumenreflexe des ungestörten kubischen ZnSe-Kristallgitters (geschlossene Kreise) belegt die epitaktische Qualität der ZnSe-Schicht. Neben den Volumenreflexen werden zusätzlich Zwillingsreflexe (offene Kreise) sowie Beugungsstreifen zwischen den Hauptreflexen (graue Linien) beobachtet.

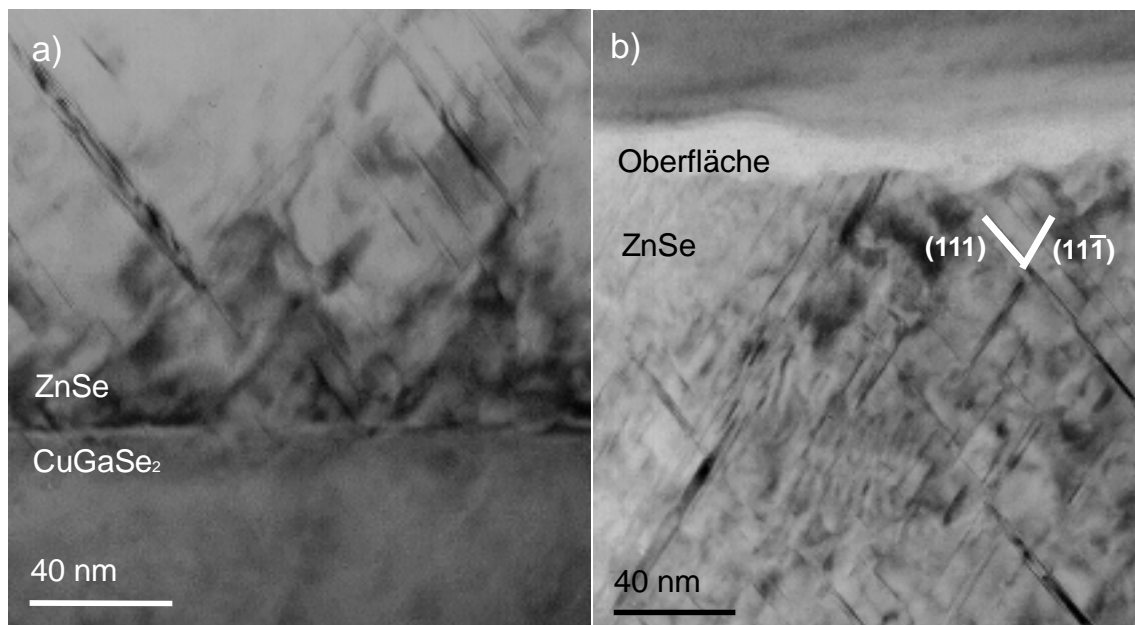


**Abb. 5.25:** Transmissionselektronenbeugung an epitaktischem ZnSe auf  $\text{CuGaSe}_2/\text{GaAs}(001)$  in der  $[1\bar{1}0]$ -Zonenachse. a) Beugungsbild, b) schematische Darstellung der auftretenden Reflexe (geschlossene Kreise: Volumenreflexe, offene Kreise: Zwillingsreflexe, graue Linien: Stapelfehler).

Zwillingsdomänen der  $(111)$ - oder  $(11\bar{1})$ -Ebenen gehen kristallographisch aus der Matrix durch eine  $180^\circ$ -Drehung um die Zwillingsebenennormale (d.h.  $[111]$  oder  $[11\bar{1}]$ ) hervor. Die entstehenden zusätzlichen Reflexe können im Beugungsmuster durch Spiegelung der Hauptreflexe an der jeweiligen Netzebenennormalen konstruiert werden. Das Streifenmuster rührt von Stapelfehlern her, die zu Abweichungen der Netzebenenabstände führen.

In den TEM-Querschnittsaufnahmen der  $\text{ZnSe}/\text{CuGaSe}_2$ -Heterostruktur (Abb. 5.26) sind diese als dunkle Linien erkennbar. Sie treten auf den  $(111)$ - und  $(11\bar{1})$ -Ebenenscharen in etwa gleicher Häufigkeit auf, was sich im Beugungsbild in den vergleichbaren Intensitäten der Streifen in der  $[111]$ - und  $[11\bar{1}]$ -Richtung äußert.





**Abb. 5.26:** TEM-Querschnittsaufnahme einer epitaktischen ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>/GaAs(001)-Heterostruktur. a) ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Grenzfläche, b) Bereich der ZnSe-Oberfläche.

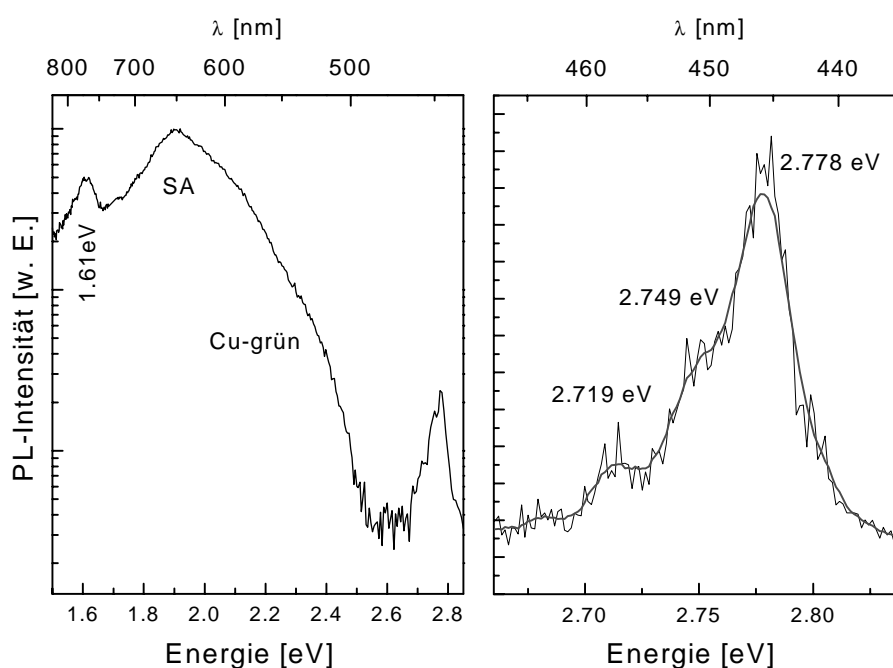
### Chlor-Dotierung von ZnSe auf CuGaSe<sub>2</sub>(001)

Mit dem Ziel n-ZnSe/p-CuGaSe<sub>2</sub>-Übergänge zu studieren, wurde versucht, die ZnSe-Schichten in den Heterostrukturen mit Chlor zu dotieren. Wegen der geringeren Oberflächenrauigkeit der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht und der damit besseren kristallinen Qualität der ZnSe-Schicht wurden dazu die CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten Ga-reich abgeschieden. Für die ZnSe-Schichten wurden die MOCVD-Parameter mit  $T = 340^{\circ}\text{C}$  und  $\text{VI/II} = 1,2$  (gemäß dem Standardrezept) mit einem Dotierstoffangebot von  $[\text{1-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}]$  bis 0,032 gewählt. Röntgenbeugungsuntersuchungen brachten für diese Heterostrukturen Ergebnisse, die analog zu den oben in Abb. 5.22 - Abb. 5.24 diskutierten Ga-reichen Fall sind.

In der elektrischen Charakterisierung der ZnSe-Schichten, die mit InAg- bzw. TiPtAu-Kontakten versehen wurden, konnte jedoch keine Leitfähigkeit der Schicht nachgewiesen werden. Da zuvor schon durch ERDA-Messungen an ZnSe:Cl/GaAs gezeigt wurde (siehe Kap. 5.1.2), daß bei einem Dotierstoffangebot von  $[\text{1-Cl-Bt}]/[\text{DTBSe}] = 0,032$  bei [001]-orientiertem Wachstum Chlor in einer Konzentration von bis zu  $[\text{Cl}] = 600$  ppm eingebaut wird, wird für die ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>/GaAs(001)-Heterostrukturen angenommen, daß nicht mangelnder

Dotierstoffeinbau, sondern Kompensationseffekte für die geringe elektrische Leitfähigkeit der ZnSe-Schicht verantwortlich sind. Darauf deuten auch die im folgenden beschriebenen PL-Untersuchungen hin.

Die Tieftemperatur-Photolumineszenz der Chlor-dotierten ZnSe-Schichten in ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Heterostrukturen wird von der Emission tiefer Zentren dominiert. Die PL-Spektren zeigen vorwiegend Lumineszenz zwischen  $E = 1,8 - 2,4$  eV, die aus einer Überlagerung von SA-Lumineszenz und der Cu-grün-Linie hervorgeht (siehe Abb. 5.27). Da der MOCVD-Reaktor bei der Abscheidung von Heterostrukturen mit Kupfer kontaminiert wird, läßt sich das Auftreten der Emission tiefer Zentren auf das Vorhandensein von Kupfer in der ZnSe-Schicht zurückführen.



**Abb. 5.27:** Photolumineszenzspektren einer Cl-dotierter ZnSe-Schichten in ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Heterostrukturen. Rechts: Übersichtsspektrum in logarithmischer Darstellung, links: bandkantennahe Lumineszenz in linearer Auftragung mit Glättungslinie. ( $\lambda_{exc} = 351$  nm,  $T_{PL} = 10$  K)

Die bei 1,61 eV auftretende Linie hat ihren Ursprung in Lumineszenz von Donator-Akzeptor-Paarübergängen aus der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht. Im bandkantennahen Bereich von ZnSe tritt bei  $E = 2,77 - 2,78$  eV eine Emission auf, die wegen der sie begleitenden, um ca. 30 meV verschobenen Linien einem DAP-Übergang mit Phononenrepliken zugeordnet werden kann. Die Intensitätsmaxima der DAP-Emission liegen jedoch um 2 Größenordnungen unter denen der tiefen Emission.

Die dominierende Emission tiefer Störstellen in der PL und die aus den Rocking-Kurven und Untersuchungen mit dem Transmissionelektronenmikroskop ersichtliche hohe Versetzungsdichte deuten darauf hin, daß die Chlor-dotierten ZnSe-Schichten durch Kristalldefekte elektrisch hochkompensiert sind. Diese Folgerung schließt sich den Ergebnissen aus Kap. 5.2.1 und Kap. 5.2.2 an, wonach die Versuche, ZnSe im kinetisch kontrollierten Wachstumsbereich oder auf GaAs(111)-Substraten zu dotieren, an der geringen kristallinen Qualität und dem nachgewiesenen Einbau tiefer Störstellen scheiterten.

Die kristalline und optische Qualität und somit die Möglichkeit der n-Dotierung der ZnSe-Schichten bei in situ-Abscheidung auf CuGaSe<sub>2</sub>(001) scheinen durch die Kupfer-Kontamination im MOCVD-Reaktor und die Morphologie der CuGaSe<sub>2</sub>-Oberfläche eingeschränkt zu werden. Kupfer-Kontaminationen bleiben unvermeidbar, solange ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Heterostrukturen in *einer* in situ-Abscheidung hergestellt werden. Kupfer-Kontamination kann durch die Prozessierung in zwei unterschiedlichen Reaktoren, die jeweils der Abscheidung eines Halbleitermaterials vorbehalten sind, erreicht werden, vermindert werden, wobei jedoch das Problem des Transfers unter kontrollierten Bedingungen gelöst werden muß. Ferner bleibt zu beachten, daß auch Cu-Diffusion aus der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht in die ZnSe-Schicht stattfindet<sup>13</sup>.

### 5.2.1.2 ZnSe auf CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristallen

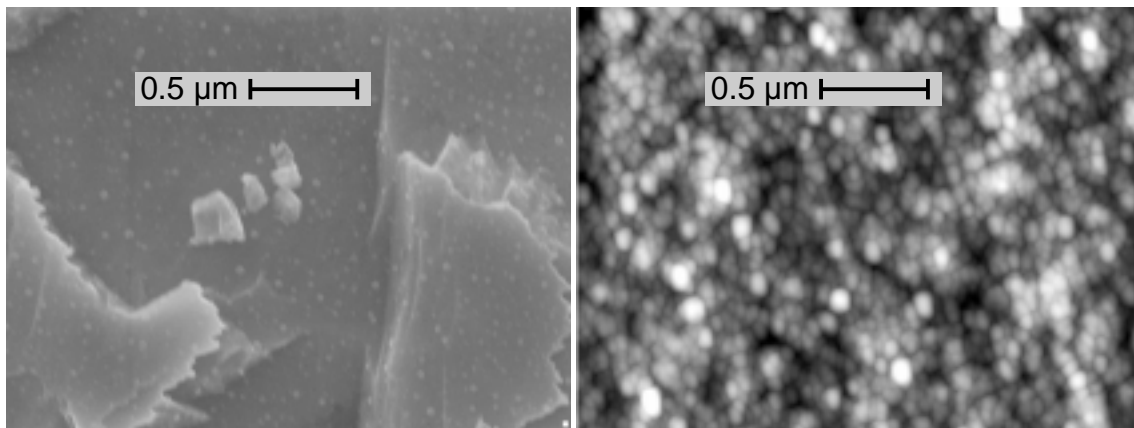
Im Gegensatz zu den im letzten Abschnitt besprochenen epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub>-Filmen, die auf GaAs(001)-Substraten abgeschiedenen werden konnten, zeigen CuGaSe<sub>2</sub>-Volumenkristalle bzw. -Kristallite in polykristallinen Dünnschichten ausgeprägte (112)-Flächen. Als Ebenen dichtester Packung (cp-Ebenen) weisen sie eine geringe freie Energie auf und bilden i. a. die Wachstumsflächen. CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristalle mit (112)-Flächen von einigen Quadratmillimetern Größe stellen daher ein interessantes Modellsystem für die Entwicklung von ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Solarzellen dar. In diesem Unterkapitel wird kurz auf die Präparation der Einkristalle sowie die kristallographischen Schichteigenschaften der mittels MOCVD abgeschiedenen ZnSe-Schichten eingegangen.

Die hier verwandten CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristalle wurden mittels Gasphasentransport (chemical vapour transport, CVT) hergestellt. In einer geschlossenen, evakuierten Quarzglasampulle, in die eine stöchiometrische Mischung von Cu, Ga und Se sowie Jod als Transportmittel eingebracht wurde, wachsen unter einem Temperaturgradienten am

---

<sup>13</sup> Cu hat in ZnSe einen sehr hohen Diffusionskoeffizienten von  $D = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  bei  $T = 200^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$  [Har82].

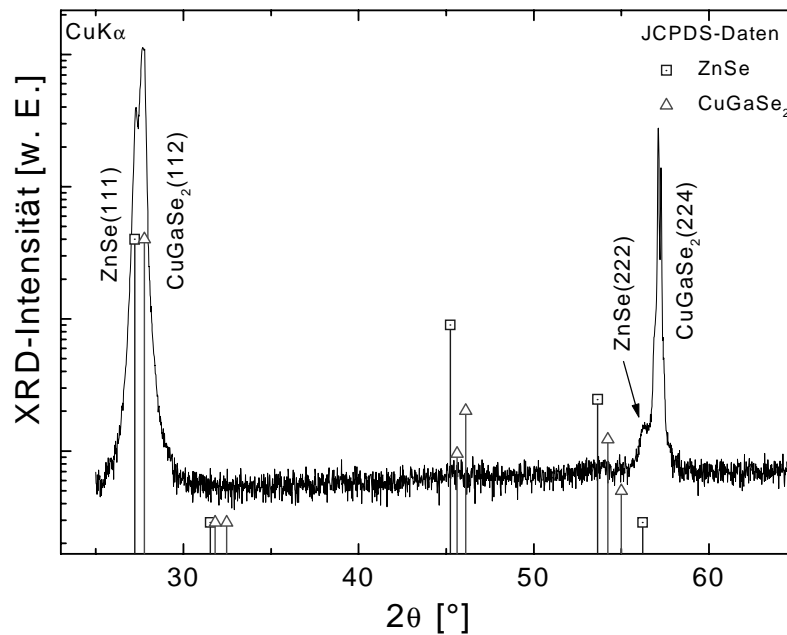
kälteren Ende der Ampulle Einkristalle mit typischen Abmessungen von  $10 \times 6 \times 2 \text{ mm}^3$ . Einzelheiten zur Kristallzucht finden sich in [Lux91]. Vor der Abscheidung von ZnSe wurden die Einkristalle mit einer 10%-igen  $\text{NH}_3$ -Lösung von einer oberflächlichen CuI-Schicht befreit und anschließend mit einer Brom-Methanol-Lösung als abtragende Ätze behandelt. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen der so erhaltenen (112)-Oberfläche (Abb. 5.28, links) lassen sich neben den schuppenartigen Ätzstrukturen ca.  $1 \mu\text{m}$  große flache Bereiche erkennen.



**Abb. 5.28:** Links: SEM-Aufnahme der geätzten (112)-Oberfläche eines mittels CVT hergestellten  $\text{CuGaSe}_2$ -Einkristall. Rechts: AFM-Topographie einer  $0,5 \mu\text{m}$  dicken ZnSe-Schicht, die mittels MOCVD bei  $280^\circ\text{C}$  auf einem  $\text{CuGaSe}_2$ -Einkristall abgeschieden wurde. Die Grauskala repräsentiert einen z-Hub von  $100 \text{ nm}$ .

Die Abscheidung von ZnSe auf den Einkristallen erfolgte mit den Standard-MOCVD-Parametern bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von  $280 - 340^\circ\text{C}$ . Die Wachstumsrate war gegenüber der Deposition auf  $\text{GaAs}(001)$  um ca. 10% erhöht und ist vergleichbar mit der Rate auf  $\text{GaAs}(111)\text{B}$ -Substraten. Die ZnSe-Schicht wächst als feinkörniger polykristalliner Film auf, wie die AFM-Topographie in Abb. 5.28 rechts belegt.

Zur Texturbestimmung wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen an ca.  $500 \text{ nm}$  dicken ZnSe-Schichten vorgenommen. Die XRD-Spektren enthalten neben den Substratreflexen nur die (111)- und (222)-Linien von ZnSe in Zinkblendestruktur und belegen so hochorientiertes Wachstum in [111]-Richtung (siehe Abb. 5.29).



**Abb. 5.29:** Röntgenbeugungsspektrum von ZnSe auf CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristallen. MOCVD-Wachstumstemperatur von ZnSe:  $T = 280^\circ\text{C}$ . Die Linien markieren die ZnSe bzw. CuGaSe<sub>2</sub>-Reflexe nach den JCPDS-Daten.

### Zusammenfassung von Kap. 5.2.1

ZnSe auf epitaktischen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten:

- Erstmals wurden ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>-Heterostrukturen mittels MOCVD auf GaAs(001) Substrate abgeschieden.
- XRD-Messungen belegen ein hochorientiertes Wachstum in (001)-Richtung für ZnSe auf Ga-reichen CuGaSe<sub>2</sub>(001)-Schichten. Auf Cu-reichen CuGaSe<sub>2</sub>(001)-Schichten dominiert die (001)-Ausrichtung der ZnSe-Schicht vor anderen Orientierung.
- Rocking-Untersuchungen und PL-Messungen weisen auf Kristalldefekte und tiefe Störstellen (Cu-Kontamination) in ZnSe auf CuGaSe<sub>2</sub>(001) hin.
- Transmissionselektronenbeugung belegt die epitaktische Qualität der ZnSe-Schicht. Das TED-Beugungsmuster verweist zusätzlich auf Zwillingsbildung und Versetzungen. Letztere sind in TEM-Querschnittsaufnahmen deutlich zuerkennen.

- Bei der Dotierung der ZnSe/CuGaSe<sub>2</sub>(001)-Schichten mit Chlor konnte keine Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Ursache ist vermutlich eine hohe Kompensation infolge einer Cu-Kontamination der ZnSe-Schicht.

ZnSe auf CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristallen:

- Bei der Abscheidung von ZnSe auf den (112)-Flächen von CuGaSe<sub>2</sub>-Einkristallen zeigt sich hochorientiertes Wachstum einer polykristallinen ZnSe-Schicht in [111]-Richtung.

### 5.2.2 ZnSe auf polykristallinen Chalkopyrit-Substraten

Für die Entwicklung von ZnSe als alternative Pufferschicht für Solarzellen auf der Basis von polykristallinen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorbern wird in der Literatur über unterschiedliche Methoden zur Abscheidung von ZnSe berichtet: Sputtern [Nou87], thermisches Verdampfen [Yoo91], chemische Badabscheidung (chemical bath deposition, CBD) [Kes93, Enn98] und sequentielles Aufdampfen (atomic layer deposition, ALD) [Oht94]. Die Anwendung der MOCVD-Technik findet sich bei Olsen et al. [Ols93, Ols94], allerdings unter Verwendung von H<sub>2</sub>Se. Die Charakterisierung der ZnSe-Schichten erfolgte in den zitierten Arbeiten meist nur indirekt über die Charakterisierung der kompletten Solarzelle, der Einfluß der MOCVD-Parameter auf die Eigenschaften der ZnSe-Schicht wird bei Olsen et al. nicht besprochen. Im Hinblick auf die Textur der ZnSe-Schichten auf den polykristallinen Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Absorbern wird von bevorzugter [111]-Orientierung berichtet [Ols93, Oht94].

In Vorbereitung auf den Einsatz von ZnSe in Chalkopyrit-Solarzellen wird an dieser Stelle zunächst der Einfluß einiger Parameter des in dieser Arbeit eingeführten MOCVD-Prozesses auf die Eigenschaften der ZnSe-Schicht studiert. Die Untersuchungen konzentrieren sich dabei auf den Einfluß der Temperatur auf die Wachstumsrate, die Textur und die Kristallinität der ZnSe-Schicht, ferner auf den Effekt des photounterstützten Wachstums. Dazu bestand die Möglichkeit ZnSe auf zwei Arten von Chalkopyrit-Absorbern, CuGaSe<sub>2</sub> und Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>, abzuscheiden. Diese haben sich in Verbindung mit der konventionellen Pufferschichten CdS aus der chemischen Badabscheidung bewährt: Es wurden damit bereits mit Solarzellen-Wirkungsgraden von  $\eta = 8,7\%$  (Laborzelle,  $A = 0,47 \text{ cm}^2$ ) für CuGaSe<sub>2</sub> [Nad97] und  $\eta = 13,6\%$  (Minimodul,  $A = 50,3 \text{ cm}^2$ ) für Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> [Gay97] erzielt.

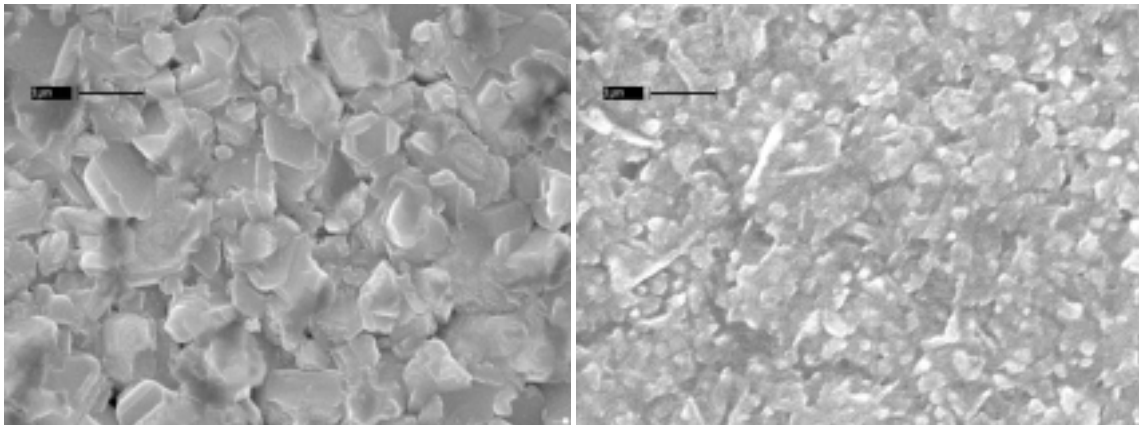
#### Chalkopyrit-Substrate

Polykristalline CuGaSe<sub>2</sub>-Dünnschichtabsorber wurden vom Institut für physikalische Elektronik der Universität Stuttgart zur Verfügung gestellt. Die Herstellung der CuGaSe<sub>2</sub>-Schicht erfolgte mittels PVD durch Koverdampfen von Kupfer, Gallium und Selen auf Molybdän-beschichteten Glassubstraten [Nad97]. Der polykristalline CuGaSe<sub>2</sub>-Film setzt sich aus Kristalliten mit ausgeprägten (112)-Flächen von 0,5 - 1  $\mu\text{m}$  Größe zusammen, wie aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Schichtoberfläche hervorgeht (Abb. 5.30, links).

Siemens Solar Industries (Camarillo, USA) stellten polykristalline Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Absorber zur Verfügung, die aus einem kombinierten PVD und CVD(chemical vapour deposition)-Prozeß mit H<sub>2</sub>Se stammten [Wie95, Gay97]. Im Vergleich zu den polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten zeigten die Siemens-Absorberschichten in SEM-

Aufnahmen eine größer zusammenhängende Kristallstruktur und eine geringere Ausprägung einzelner Kristallite (Abb. 5.30, rechts).

Für beide Substratarten liefern Röntgenbeugungsuntersuchungen eine Vorzugorientierung der Kristallite in [112]-Richtung, die jedoch für die  $\text{CuGaSe}_2$ -Schichten schwächer ausgeprägt ist.

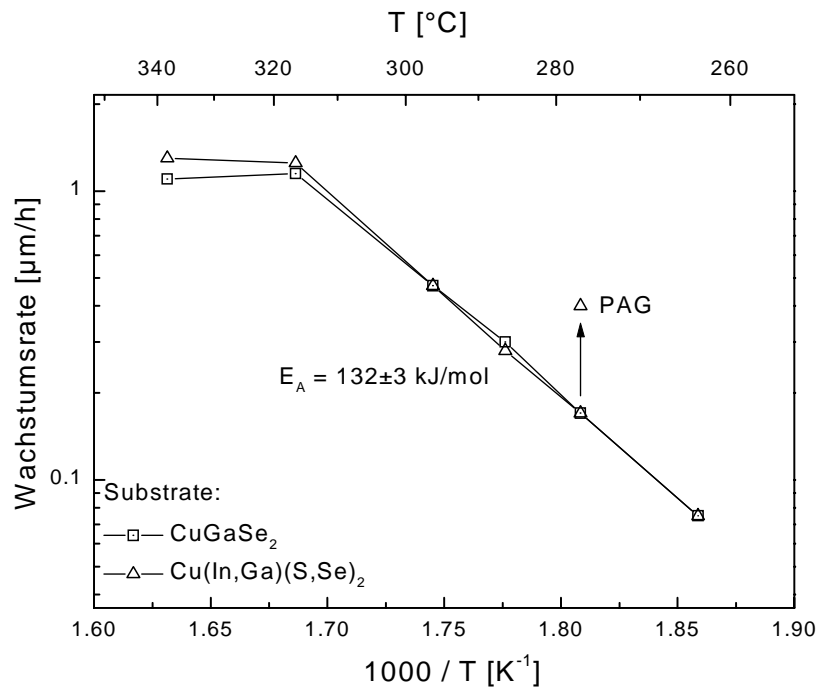


**Abb. 5.30:** Oberfläche einer  $\text{CuGaSe}_2$ -Absorberschicht (links) und einer  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Absorberschicht (rechts) im Elektronenmikroskop. Die Balken markieren eine Länge von  $1\ \mu\text{m}$ .

### Wachstumsrate

In Abb. 5.31 ist ein Arrheniusdiagramm für die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsraten von ZnSe auf polykristallinen  $\text{CuGaSe}_2$ - und  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Dünnschichten dargestellt. Die Wachstumsraten sind auf beiden Substraten im wesentlichen gleich, unterhalb von  $T = 320^\circ\text{C}$  beginnt der kinetisch kontrollierte Wachstumsbereich. Die aus der Steigung ermittelte Aktivierungsenergie der Pyrolyse von  $E_A = 132 \pm 3\ \text{kJ/mol}$  liegt im Rahmen der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit dem Wert für die Abscheidung auf  $\text{GaAs}(001)$  (vgl. Kap. 5.1.3) und deutet auf einen gleichen limitierenden Schritt (Zerlegung von  $\text{DMZn-TEN}$ ) im Pyrolysemechanismus auch bei der Abscheidung auf polykristallinen Substraten hin. Durch photounterstützte Abscheidung konnte im kinetisch kontrollierten Wachstumsbereich eine Steigerung der Wachstumsrate erreicht werden. Bei  $T = 280^\circ\text{C}$  stieg dadurch die Abscheiderate um einen Faktor von 2 - 3, was einen mit den Ergebnissen auf  $\text{GaAs}(001)$  vergleichbaren Gewinn darstellt.

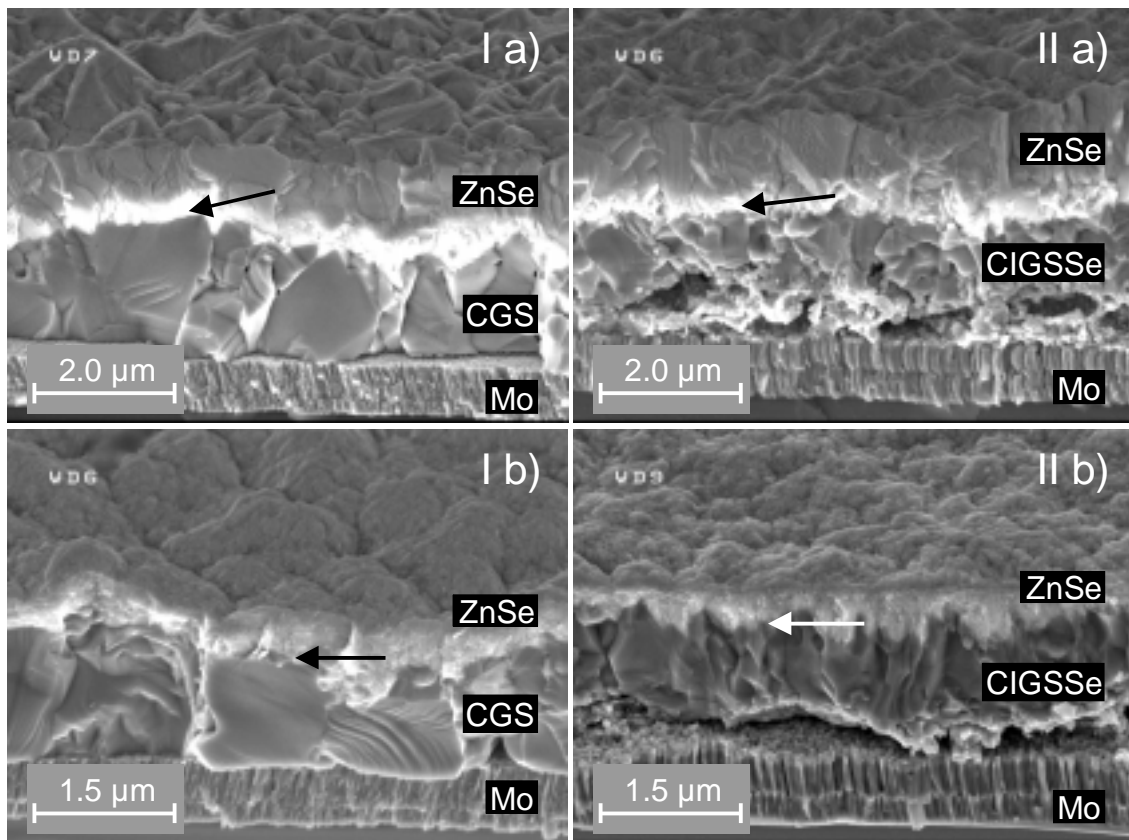




**Abb. 5.31:** Arrheniusdiagramm der Wachstumsraten von ZnSe auf polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>- und Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Substraten.

### Morphologie und Textur

Die Abhängigkeit der Morphologie und Textur der ZnSe-Schichten von der Abscheidetemperatur wurde mittels SEM-Aufnahmen an Querschnitten und Röntgenbeugungsmessungen studiert und wird im folgenden exemplarisch für zwei Temperaturen (340°C und 280°C) dargestellt. In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Bruchkanten (Abb. 5.32) ist deutlich die Stapelfolge der verschiedenen Schichten zu erkennen: Auf dem Glasträger befindet sich zunächst eine Doppellage Molybdän, darüber folgt der CuGaSe<sub>2</sub>- bzw. Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Absorber und die ZnSe-Schicht. Die Grenzlinie zwischen ZnSe und dem Chalkopyrit-Substrat markiert in den Abbildungen jeweils ein Pfeil. Darüber ist der Übergang von der Bruchkante zur ZnSe-Oberfläche (oberes Bild Drittel) zu sehen.

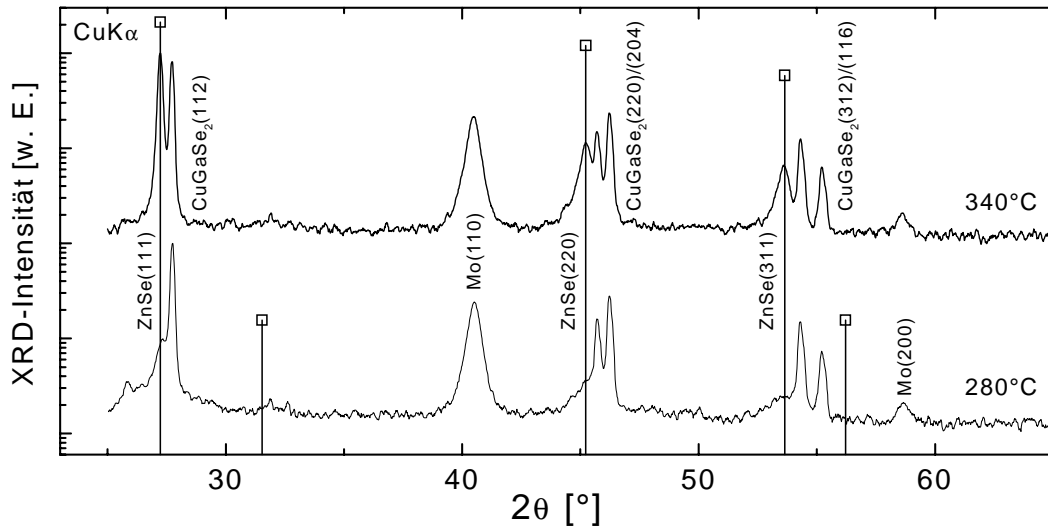


**Abb. 5.32:** Querschnitte von ZnSe auf polykristallinen Chalkopyrit-Absorberschichten im Elektronenmikroskop. Die Indizierung bedeutet: I)  $\text{CuGaSe}_2$ -Substrate, II)  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Substrate, a) MOCVD von ZnSe bei  $340^\circ\text{C}$ , b) bei  $280^\circ\text{C}$ . Die Pfeile markieren die ZnSe/Chalkopyritgrenzfläche. Für die Aufnahmen wurden die Proben um  $30^\circ$  aus dem Elektronenstrahl verkippt.

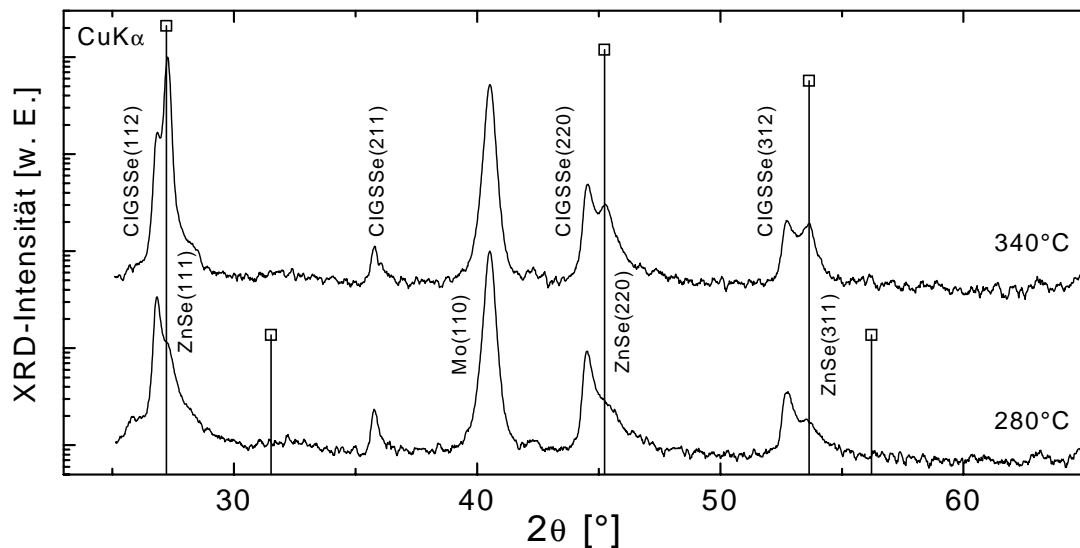
Für beide Absorberarten fällt auf, daß die ZnSe-Schicht kompakt auf der polykristallinen Unterlage abgeschieden werden konnte. Die Querschnittsaufnahmen zeigen für die ZnSe-Schicht keine eingeschlossenen Hohlräume sondern ineinander verwachsene Kristallite, die filmartig das Profil der Unterlage nachbilden. Damit liegt der Schluß nahe, daß der in dieser Arbeit angewandte MOCVD-Prozeß für die Herstellung von ZnSe-Fenster-/Pufferschichten in Chalkopyrit-Solarzellen grundsätzlich geeignet ist.

Der Einfluß der ZnSe-Abscheidetemperatur zeigt sich bereits bei den SEM-Querschnitten in der Kristallinität der Schicht und ist für beide Substrate ähnlich: Die bei  $280^\circ\text{C}$  hergestellten ZnSe-Schichten haben eine feinkörnigere Struktur als solche, die bei  $340^\circ\text{C}$  abgeschieden wurden. Dieses Verhalten äußert sich in Röntgenbeugungsspektren in einer Abnahme der Linienhöhe und Zunahme der

Halbwertsbreite der ZnSe-Reflexe für kleinere Wachstumstemperaturen (Abb. 5.33 und Abb. 5.34).



**Abb. 5.33:** XRD-Spektren von ZnSe auf polykristallinen  $\text{CuGaSe}_2$ -Substraten für ZnSe-Abscheidetemperaturen von 340°C und 280°C.



**Abb. 5.34:** XRD-Spektren von ZnSe auf polykristallinen  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Substraten für ZnSe-Abscheidetemperaturen von 340°C und 280°C

Um eine quantitative Abschätzung für eine mittlere Korngröße<sup>14</sup>  $d_m$  zu erhalten, wurden die Halbwertsbreiten  $\Delta 2\theta$  der ZnSe(111)-Reflexe mit der Scherrer-Gleichung [War69] ausgewertet:

$$d_m = \frac{0,94 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta}, \quad B = \sqrt{\Delta 2\theta^2 - \Delta 2\theta_{app}^2} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

mit  $\lambda = 0,154$  nm als Wellenlänge der  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\theta$  als einfache Winkellage des Reflexes und  $\Delta 2\theta_{app}$  der apparativen Halbwertsbreite an der Stelle  $\theta$ . Da die so berechneten vertikale Korngrößen um ca. eine Größenordnung unter der Schichtdicke von 0,5 - 1,0  $\mu\text{m}$  liegen, kann der Schichtdickeneffekt auf die Linienverbreiterung hier vernachlässigt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.3 zusammengefaßt. Beim Absenken der Wachstumstemperatur ergab sich für die ZnSe-Schicht eine Reduktion der mittleren Kristallitgröße von  $d_m \approx 50 - 60$  nm bei 340°C auf  $d_m \approx 10$  nm bei 280°C unabhängig davon, ob die Abscheidung auf  $\text{CuGaSe}_2$ - oder  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Substraten stattfand.

**Tab. 5.3:** Korngröße und Verhältnis der integralen Intensität der stärksten XRD-Reflexe für ZnSe-Schichten in Abhängigkeit von Substrat und Wachstumstemperatur. Bestimmung der Korngröße aus der Scherrer-Gleichung mit  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0.154$  nm und  $\Delta 2\theta_{app} = 0,077^\circ$ .

Substrat	ZnSe-Wachstumstemperatur	Korngröße	I(111)/I(220)	I(111)/I(311)
$\text{CuGaSe}_2$	340°C	63 nm	4,3	6,7
	280°C	12 nm	2,5	3,8
$\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$	340°C	49 nm	9,1	16,7
	280°C	11 nm	3,7	6,7
JCPDS-Daten			1,4	2,3

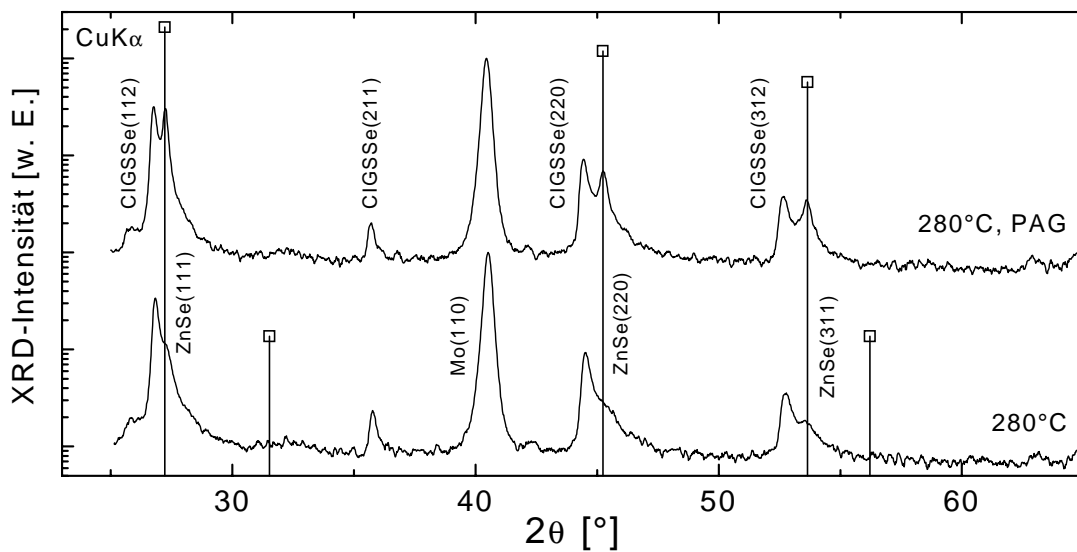
Hinweise auf eine Vorzugsorientierung der ZnSe-Schichten geben die Verhältnisse der integralen Linienintensitäten im Vergleich zu den JCPDS-Daten (Tab. 5.3): Es zeigt sich eine deutliche [111]-Texturierung für die bei 340°C hergestellten Schichten, die jedoch bei 280°C weniger stark ausgeprägt ist. Auch dieses Verhalten ist in der Tendenz unabhängig von dem gewählten Chalkopyrit-Substrat. Die insgesamt stärkere

<sup>14</sup> Es wird der Bereich einer kohärenten Beugung berechnet, der in erster Ordnung mit dem Kornabmessungen gleichgesetzt werden kann [War69].

Ausprägung der [111]-Textur der ZnSe-Schichten auf den  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Substraten läßt sich durch die bereits erwähnte stärkere Texturierung dieser Substrate erklären.

### Photounterstütztes Wachstum

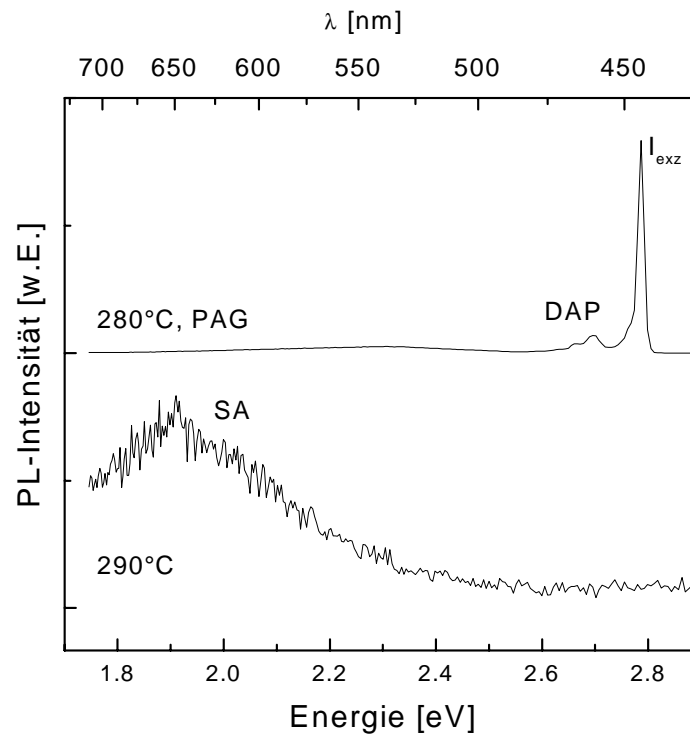
Wie zuvor für die MOCVD von ZnSe auf GaAs(001) im kinetisch kontrollierten Wachstumsbereich gezeigt wurde (Kap. 5.1.3), hatte eine photounterstützte Niedertemperaturabscheidung (PAG) von ZnSe auch auf Chalkopyrit-Substraten eine Steigerung der Wachstumsrate und eine Verbesserung der Kristallinität der Schichten zur Folge. In Röntgenbeugungsspektren von ZnSe-Schichten, die bei 280°C Wachstumstemperatur hergestellt wurden, ist bei vergleichbarer integraler Linienintensität eine sichtliche Verminderung der Linienbreite der ZnSe-Reflexe bei photounterstützter Abscheidung zu beobachten (Abb. 5.35). Die aus den Linienbreiten bestimmte Korngröße erreicht bei der photounterstützten Abscheidung bei 280°C mit  $d_m \approx 50$  nm eine Größe wie beim Wachstum bei 340°C.



**Abb. 5.35:** Röntgenbeugungsspektren von ZnSe-Schichten auf  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$ -Substraten, die bei 280°C mit und ohne Photounterstützung (PAG) abgeschieden wurden. Die integrale Linienintensität der ZnSe-Reflexe ist für beide Schichten nahezu gleich.

Die verbesserte Kristallinität der photounterstützt aufgewachsenen ZnSe-Schichten äußert sich auch in der Photolumineszenz: Die PL-Spektren der Schichten, die bei niedrigen Temperaturen im kinetisch limitierten Wachstumsbereich ohne Beleuchtung hergestellt wurden, sind geprägt von der Emission aus tiefen Störstellen

(SA-Lumineszenz), wie in Abb. 5.36 exemplarisch für eine bei 280°C aufgewachsene Schicht zu sehen ist. Bei photounterstütztem Wachstum hingegen wird die Photolumineszenz von der Emission gebundener Exzitonen bei  $E = 2,789$  eV dominiert. Ferner ist hier ein DAP-Übergang bei 2,695 eV mit Phononenrepliken zu beobachten.



**Abb. 5.36:** Photolumineszenzspektren von  $\text{ZnSe}/\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Schichten, die im kinetisch limitierten Wachstumsbereich mit und ohne Photounterstützung (PAG) abgeschieden wurden. Die Spektren wurden jeweils auf das Maximum normiert. ( $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ nm}$ ,  $T_{\text{PL}} = 10 \text{ K}$ )

Die beobachtete Erhöhung der Kristallinität im kinetisch limitierten Wachstumsbereich durch photounterstützte MOCVD läßt sich zum einen durch die photokatalytische Erhöhung der Zerlegungsrate für DMZn-TEN erklären. Dadurch wird die Verarmung von Zink über der Oberfläche abgebaut und die Wachstumsgeschwindigkeit erhöht. Zum anderen wird eine photoinduzierte Beschleunigung der Oberflächenreaktionen wie Adsorption, Desorption und Oberflächenmigration angenommen, die sonst nur durch eine Temperaturerhöhung erreicht würde [Shi88]. Der Einfluß der Wachstumstemperatur bei der MOCVD von ZnSe-Pufferschichten und der Effekt des

photounterstützten Wachstums auf die photovoltaischen Eigenschaften von Chalkopyrit-Solarzellen wird in Kap. 6.2 diskutiert.

### **Zusammenfassung von Kap. 5.2.2**

- Die MOCVD von ZnSe auf polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>- oder Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Substraten zeigte ein Temperaturverhalten analog zur Abscheidung auf GaAs-Substraten mit vergleichbarer Aktivierungsenergie von  $E_a = 132 \pm 3$  kJ/mol für die Pyrolyse im kinetisch limitierten Wachstumsbereich.
- Querschnittsaufnahmen im SEM zeigen die ZnSe-Schicht als kompakten Film auf den Chalkopyrit-Substraten.
- Die Analyse der Röntgenbeugungsspektren ergab für die ZnSe-Schichten eine Abnahme der (111)-Vorzugsorientierung und der Kristallitgröße für abnehmende Wachstumstemperaturen.
- Es konnte gezeigt werden, daß sich auch auf polykristallinen Chalkopyrit-Substraten durch photounterstütztes Wachstum die Wachstumsrate erhöhen und die Kristallinität der ZnSe-Schichten verbessern lassen. Letzteres äußert sich in größeren Korndurchmessern und im Auftreten bandkantennaher Lumineszenz.