

Teil I

Entwicklung der jodunterstützten CVD-Methode

Kapitel 2

Eigenschaften und Präparationsmethoden von ZnSe

2.1 Eigenschaften von ZnSe

ZnSe kristallisiert bei gemäßigten Wachstumstemperaturen in der kubischen Zinkblendestruktur, während die hexagonale Wurzitstruktur bei Temperaturen ≥ 1425 °C entsteht [LS91]. Das Zinkblendegitter geht aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern hervor, die um $1/4$ der Raumdiagonalen gegeneinander versetzt sind (Abbildung 2.1). Jedes Atom wird tetraedisch von vier gleichweit entfernten Nachbarn umgeben. Im ZnSe entsteht die tetraedische Grundstruktur durch die Ausbildung von sp^3 -Hybridorbitalen. Wegen der Differenz der Elektronegativitäten von Zn und Se enthalten die Bindungen auch einen ionischen Anteil, der bei 15 % liegt [Ave67].

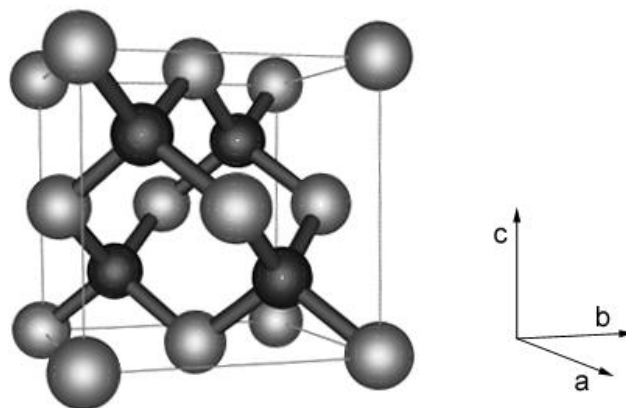


Abbildung 2.1: Kubische Elementarzelle des Zinkblendegitters

Gemäß dem Phasendiagramm des Zn–Se–Systems liegt die Abweichung von der Stöchiometrie bei unter einem Atomprozent und es treten keine Mischphasen auf [Har82]. Die Schmelztemperatur von kubischem ZnSe beträgt 1526 °C [Kna91].

ZnSe ist ein Halbleiter mit direkter optischer Bandlücke $E_G = 2,67$ eV am Γ -Punkt des \vec{k} -Raums. Wegen der großen Bandlücke sowie der guten Gitteranpassung

zu Chalkopyriten der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ist ZnSe ideal für die Anwendung als Heteropartner bzw. Puffer in Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten (siehe Abbildung 1). In Abbildung 2.2 sind die Gitterkonstanten typischer Puffermaterialien vergleichend zu denen von Chalkopyriten der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ gezeigt. Die zur Zeit besten Solarzellen auf der Basis von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ werden mit einem CdS -Puffer zwischen dem p-leitenden Chalkopyriten und der n-leitenden transparenten ZnO -Frontelektrode hergestellt. Für eine breite Anwendung der Solarzellen soll das umweltbedenkliche Kadmium jedoch durch ein weniger belastendes Material ersetzt werden. ZnSe als alternativer Puffer bietet gegenüber CdS mit $E_G = 2,4$ eV den weiteren Vorteil einer vergrößerten Bandlücke, so dass eine erhöhte Transparenz im kurzwelligen Lichtbereich zu erwarten ist.

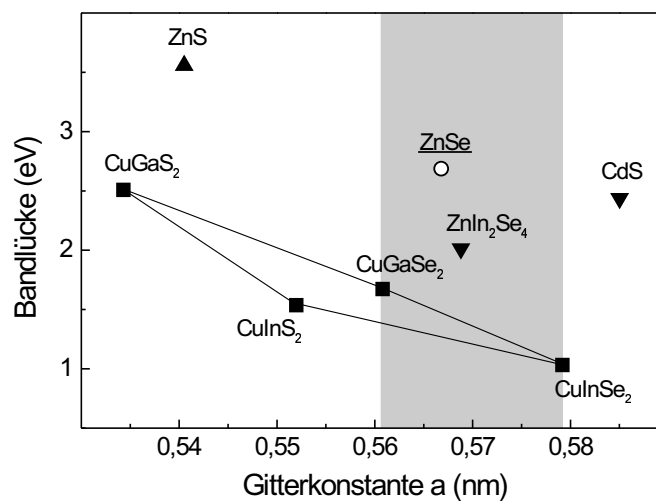


Abbildung 2.2: Bandlücke in [eV] über der Gitterkonstanten a : Absorber der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ und die als Puffer eingesetzten Verbindungen ZnS , ZnSe , ZnIn_2Se_4 und CdS (aus [Yam98])

2.2 Präparationsmethoden von ZnSe

Die Untersuchung von ZnSe -Schichten wurde Anfang der 80er Jahre im Hinblick auf die mögliche Anwendung als blaue Laserdiode intensiviert. Allerdings führt bei ZnSe die Abweichung von der Stöchiometrie bevorzugt zu der Ausbildung intrinsischer Defekte wie Leerstellen, Zwischengitteratome und deren Komplexe, die energetisch tief in der Bandlücke liegen. Die Folge ist ein hoher spezifischer Widerstand und eine verringerte bandkantennahe Lumineszenz. Für optoelektronische Anwendungen war das Ziel daher die Realisierung defektarmer Schichten und die Möglichkeit einer gezielten Dotierung mit Fremdatomen. Für die Herstellung von ZnSe wurden eine Vielzahl von Methoden angewandt, die im wesentlichen in zwei Klassen aufgeteilt werden können:

- physikalischer Transport
- chemischer Transport

Für defektarme epitaktische ZnSe-Schichten wurde die Molekularstrahlepitaxie (MBE, engl.: molecular beam epitaxy) erfolgreich eingesetzt, die auf einem physikalischen Transport basiert. Als Quellenmaterial wird ZnSe-Pulver oder die reinen Elemente Zn und Se unter UHV-Bedingungen verdampft, wobei die Substrattemperaturen während des Wachstums 350 °C betragen. Das Einbringen zusätzlicher Verdampfungsquellen ermöglicht eine gezielte Dotierung mit Fremdatomen. Bislang wurden spezifische Widerstände von bis zu 0,1 Ωcm erreicht (n-leitend) [Kit80, Nii82]. Wegen der großen Tendenz zur Selbstkompensation durch intrinsische Defekte gelang es lange Zeit nicht, p-leitende ZnSe-Schichten abzuscheiden. Erst in letzter Zeit wurden durch neue Dotiertechniken und gezieltes Ausheilen intrinsischer Defekte auch p-leitende Schichten mit geringen spezifischen Widerständen hergestellt [Haa91, Pro00].

Zum chemischen Transport zählen sowohl die chemische Gasphasendeposition (CVD, engl.: chemical vapour deposition) als auch die metallorganische Gasphasendeposition (MOCVD, engl.: metalorganic vapour deposition). Abhängig von der Substratwahl können mit diesen Methoden sowohl epitaktische als auch polykristalline Schichten hergestellt werden. Bei der MOCVD-Methode werden Zn und Se in Form metallorganischer Verbindungen in einem Trägergasstrom über die heiße Substratoberfläche geleitet. Bei typischen Substrattemperaturen um 350 °C werden die Ausgangsstoffe thermisch zerlegt und Zn und Se in atomarer Form freigegeben. Die Aktivierung des Prozesses mit UV-Licht ermöglicht eine Herabsetzung der Substrattemperatur bei gleichen Wachstumsraten [Fuj94]. Dotierstoffe werden ebenfalls in Form metallorganischer Verbindungen eingebracht. Obwohl die resultierenden ZnSe-Schichten eine hohe Kompensation aufweisen, konnten vergleichbare spezifische Widerstände wie bei MBE-gewachsenen Schichten erreicht werden [Yos88, Kuk90].

Die älteste Methode zur Herstellung von ZnSe ist die CVD-Methode. Als Quellenmaterial wird ZnSe-Pulver oder die reinen Elemente Zn und Se verwendet, die über die Reaktion mit Wasserstoff oder einem Halogen als Transportmittel verflüchtigt werden. Die gasförmigen Verbindungen gelangen mit einem Trägergasstrom zum Substratbereich, wo bei tieferen Temperaturen die Rückreaktion stattfindet. Defektarme ZnSe-Schichten wurden bei Substrattemperaturen ≥ 450 °C hergestellt [Har75, Lil84, Stü89, Mat90]. Dotierstoffe können mit einer weiteren Quelle in einer separat beheizbaren Zone zugegeben werden [US84]. Mit dem Ausheilen intrinsischer Defekte durch Temperaturnachbehandlungen wurden spezifische Widerstände von 1 Ωcm realisiert.

Für die Anwendung von ZnSe als Pufferschicht in Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten stehen Herstellungskosten und Hochskalierbarkeit der Präparationsmethode im Vordergrund. Als physikalische Methode wurde hier bislang das Koverdampfen der Elemente Zn und Se bzw. das Verdampfen der Verbindung ZnSe angewendet [Oht95, Cai00]. Die Substrattemperaturen liegen im Bereich ≤ 300 °C, die Quellentemperaturen müssen dagegen wegen des hohen Schmelzpunkts von ZnSe wesentlich höher gewählt werden (um 1000 °C).

Gute Wirkungsgrade liefern auch MOCVD-gewachsene ZnSe-Puffer, die bei Substrattemperaturen um 280 °C abgeschieden werden [Hah98, Eng98, Enn98]. Nachteil der MOCVD-Methode ist die mit erheblichen Kosten verbundene Darstellung der metallorganischen Ausgangsstoffe.

Die höchsten Wirkungsgrade von CIGSS-basierten Dünnschichtsolarzellen werden mit Pufferschichten aus dem chemischen Bad erreicht [Lok98, Enn99, Cha00]. Eine homogene geschlossene Bedeckung polykristalliner Substrate wird mit der nasschemischen Methode bereits für sehr dünne ZnSe-Schichten (≤ 10 nm) erzielt. Die Schichten aus dem chemischen Bad weisen einen hohen Gehalt an Verunreinigungen auf. Abhängig von den Abscheidebedingungen wurden in erster Linie große Anteile von Sauerstoff und Wasserstoff nachgewiesen [Eis00]. Im Vergleich zu trockenen Herstellungsverfahren sind die Substrattemperaturen wesentlich geringer (< 100 °C). Für eine anwendungsbezogene Produktion auf großen Flächen ist ein nasschemischer Prozess jedoch nur bedingt geeignet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ZnSe-Schichten in einem offenen jodunterstützten CVD-Prozess für die Anwendung in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen hergestellt. Über den ZnSe-Transport mittels I_2 werden erstmals hohe Wachstumsraten für Substrattemperaturen ≤ 350 °C erreicht.