

Kapitel 3

Chemische Gasphasendeposition

Mit der chemischen Gasphasendeposition (CVD, engl.: chemical vapour deposition) können unter Verwendung von Halogenen als Transportmittel hohe Transportraten bei niedrigen Prozesstemperaturen erreicht werden [Har74, Har75]. Mit dem Wissen, dass Halogene in der Einkristallzucht von Chalkopyriten zu einem verbesserten Kristallwachstum führen [LS91, Saa96], wird zur Zeit die Herstellung von CuGaSe_2 -Dünnschichten für die Photovoltaik in einer offenen CVD-Anlage untersucht [Fis01].

Die Herstellung von ZnSe -Schichten auf GaAs -Substraten mittels halogenunterstützter Gasphasendeposition wurde von verschiedenen Gruppen untersucht [Fuk90, Har87, Pir92]. Zur chemischen Aktivierung des Transports wurde sowohl Chlor als auch Jod eingesetzt, womit bei Wachstumstemperaturen von $600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$ defektarme epitaktische Schichten abgeschieden werden konnten. Für die Anwendung von ZnSe als Heteropartner in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen ist es notwendig, die Wachstumstemperaturen auf unter $400 \text{ }^\circ\text{C}$ zu senken. Hintergrund ist die bei höheren Temperaturen stattfindende Veränderung der Chalkopyrit-Absorber, die zu verringerten Wirkungsgraden führt. Darüber hinaus lassen sich die Ergebnisse des epitaktischen Wachstums nicht ohne weiteres auf die Herstellung polykristalliner Filme übertragen. Ziel dieser Arbeit war es daher, einen halogenunterstützten CVD-Prozess zur Herstellung von ZnSe für die Anwendung in Dünnschichtsolarzellen zu entwickeln.

Da das CVD-Verfahren in der Halbleiterindustrie weit verbreitet ist, kann auf bereits entwickelte Techniken zurückgegriffen werden. Erklärtes langfristiges Ziel ist ein hochskalierter CVD-Prozess, bei dem die einzelnen Schichten einer Dünnschichtsolarzelle in einem offenen Durchlaufsystem aufgebracht werden.

3.1 Prinzip

Das Prinzip der chemischen Gasphasendeposition nutzt eine Verschiebung des chemischen Potentials mit der Temperatur. In der hier verwendeten Anordnung wird das pulverförmige Quellenmaterial in einer endothermen Reaktion in die Gasphase verflüchtigt. Mit dem Einsatz von Halogenen als Transportmittel wird die Verflüchtigungsreaktion chemisch aktiviert und ein erhöhter Quellabtrag erreicht. Die Rückreaktion

der gasförmigen Verbindungen erfolgt stromabwärts bei gesenkten Temperaturen. Dabei entstehen polykristalline Dünnschichten, wobei Wachstumsrate und Kristallstruktur sowohl von der Kinetik der chemischen Reaktionen als auch von der Substratwahl abhängen.

3.2 CVD-Anlage

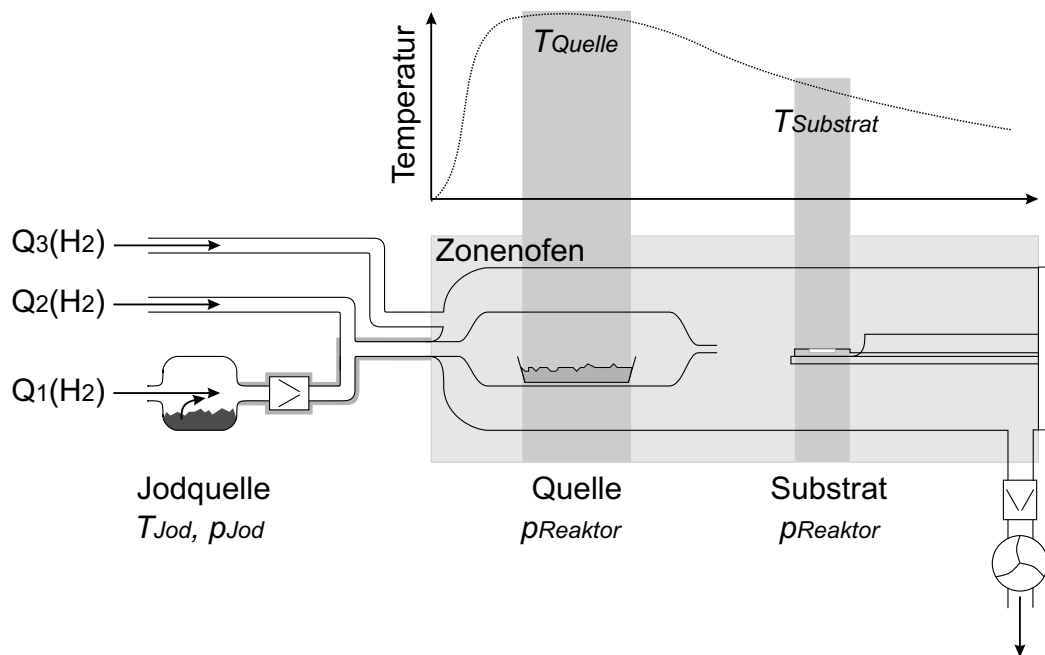


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der CVD-Anlage und Temperaturverlauf im Reaktor

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Herstellung von polykristallinen ZnSe-Dünnschichten bei gemäßigten Wachstumstemperaturen unter 400 °C ein eigenes Reaktorkonzept entwickelt. Basierend auf einem kommerziellen CVD-Reaktor, der für die Abscheidung von III-V-Halbleitern eingesetzt wird, wurde in Kooperation mit der Firma AIXTRON [Aix] die Möglichkeit des Jod- und Chlortransports integriert.

Es zeigte sich, dass unter Verwendung von Jod im Vergleich zu Chlor höhere Abtragsraten und defektärmere ZnSe-Schichten erreicht werden können. Im folgenden wird daher nur auf die für den Jodtransport vorgenommene Modifikation der Anlage eingegangen. Ein schematischer Aufbau der CVD-Anlage ist in Abbildung 3.1 wiedergegeben.

Der Reaktor wird von drei H_2 -Flüssen Q_1 , Q_2 und Q_3 gespült. Das Einbringen des Jods erfolgt mit dem Fluss Q_1 , welcher vor Eintritt in den Reaktor ein mit Jodkristallen (ALPHA, 5 N) befülltes Glasvolumen (Jodquelle) durchströmt. Moderate H_2 -Flussraten (400 ml/min bei 1000 mbar) garantieren dabei in Verbindung mit einem großen Durchmesser der Jodquelle ($\varnothing = 70\text{ mm}$) die Einstellung des Gleichgewichtsdampfdruckes $p_d(T)$. Das I_2 -Gas wird mit dem Wasserstofffluss in den Reaktor

transportiert. Der Jodfluss in [ml/min] ergibt sich mit dem Partialdruckgesetz

$$\frac{\text{Jodfluss}}{Q_1 + \text{Jodfluss}} = \frac{p_d}{p_{Jod}} \quad (3.1)$$

aus dem Wasserstofffluss Q_1 , dem Druck der Jodquelle p_{Jod} und dem Joddampfdruck p_d , der von der Temperatur T_{Jod} der Jodquelle abhängt, zu

$$\text{Jodfluss} = \frac{Q_1 [\text{ml}/\text{min}]}{\frac{p_{Jod} [\text{mbar}]}{p_d [\text{mbar}]} - 1} \quad (3.2)$$

Zur Vermeidung einer Jodkondensation in den Leitungen zwischen der Jodquelle und dem Reaktor wurden diese Leitungen mit Widerstandsheizern auf Temperaturen oberhalb von T_{Jod} gehalten.

Der jodangereicherte Fluss Q_1 wird mit dem Fluss Q_2 verdünnt und in das Quellrohr des Reaktors geleitet. Über die Verdünnung kann unabhängig vom Jodfluss die Strömungsgeschwindigkeit des H_2/I_2 -Gemisches im Bereich der Quellverflüchtigung reguliert werden. Der Gesamtfluss im Quellrohr, $Q_1 + Q_2$, wird im folgenden als Quellfluss bezeichnet.

In das 40 mm hohe und 360 mm lange Quellrohr wird das Quellenmaterial in einem 150 mm langen Quarzboot eingebracht. Verwendet wurde kommerzielles polykristallines ZnSe Pulver der Firma STREM mit einer metallischen Reinheit von 5 N¹. Um eine gleichbleibende Ausgangssituation für die einzelnen Versuchsserien zu gewährleisten, wurde das Quellenmaterial nach dem Einbau unter gereinigtem Wasserstoff bei Temperaturen von 700 °C geheizt (1 h, 200 mbar). In dem Heizschritt werden Oxide, Feuchtigkeit und überschüssiges metallisches Zn bzw. Se entfernt, die sonst Einfluss auf Abtragsraten und Schichtwachstum nehmen können [Su98].

Das Quellrohr wird von einem äußeren Quarzreaktor mit einem Durchmesser von 124 mm umgeben, in dem stromabwärts die Rückreaktion zu festem ZnSe stattfindet. Zur Vermeidung von Rückdiffusion wurde der Auslass des Quellrohres in Richtung Substratbereich verengt ($\varnothing = 3$ mm). Die Strömungsgeschwindigkeit im äußeren Quarzrohr wird über die Verdünnung mit dem Fluss Q_3 geregelt.

Als Substrate wurden $(2,5 \text{ cm})^2$ große Glasplatten eingesetzt, die auf einem Substrathalter im äußeren Quarzrohr gelagert sind. Um eine möglichst homogene Abscheidung zu garantieren, wird der Substratteller des Halters über einen Gasfluss in Rotation versetzt.

Ein 5-Zonen-Widerstandsofen, der den gesamten Reaktor ummantelt, realisiert eine Temperaturdifferenz $\Delta T \leq 250$ °C zwischen Quell- und Substratseite. Dabei wird die Temperatur im Bereich des Quellenbootes weitgehend konstant gehalten und fällt zur Substratseite hin linear ab.

Der Bereich der gefundenen Parametereinstellungen, in dem homogene polykristalline ZnSe-Dünnschichten unter Verwendung eines H_2/I_2 -Gemisches als Transportgas abgeschieden wurden, ist vorab zur Übersicht in Tabelle 3.1 aufgeführt. Der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf Quellenabtrag und Schichtwachstum wird in den nachfolgenden Kapiteln ausführlich diskutiert.

¹5 N bedeutet eine 99,999 prozentige Reinheit

Tabelle 3.1: Bereich der gefundenen Prozessparameter, mit denen homogene polykristalline ZnSe-Dünnschichten abgeschieden wurden (Bezeichnungen wie in Abbildung 3.1)

Parameter	Bezeichnung	Einstellung
Reaktordruck	$p_{Reaktor}$	200 mbar
Druck der Jodquelle	p_{Jod}	1000 mbar
Temperatur der Jodquelle	T_{Jod}	30 – 60 °C
H ₂ -Fluss durch die Jodquelle	Q_1	400 ml/min
Fluss der H ₂ -Verdünnung 1	Q_2	100 ml/min
Fluss der H ₂ -Verdünnung 2	Q_3	2000 ml/min
Quellentemperatur	T_{Quelle}	500 – 800 °C
Substrattemperatur	$T_{Substrat}$	300 – 550 °C
Depositionszeit	$t_{deposition}$	60 – 180 min