

Kapitel 5

Deposition und Eigenschaften polykristalliner ZnSe-Schichten

Für die Anwendung der CVD-gewachsenen ZnSe-Schichten in Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Chalkopyriten ist das Ziel, die Substrattemperatur auf unter 400 °C zu senken. Hintergrund ist die irreversible Veränderung von Cu(In,Ga)(Se,S)₂ bei höheren Temperaturen in der reaktiven Prozess-Atmosphäre. Untersuchungen zum ZnSe-Transport mit dem jodunterstützten CVD-Prozess wurden für den Niedrigtemperaturbereich ≤ 400 °C noch nicht angestellt. Nach der detaillierten Analyse des ZnSe-Abtrags im vorangegangenen Kapitel wird daher nun das ZnSe-Wachstum im Substratbereich der CVD-Anlage diskutiert. Allgemein kann der ZnSe-Transport im CVD-Prozess in die Schritte

- ZnSe-Abtrag über die Reaktionen (4.1) – (4.3) im Quellenrohr bei T_{Quelle}
- Transport der gasförmigen Verbindungen zur Substratseite
- Adsorption der Zn- und Se-Verbindungen an der Substratoberfläche bei $T_{Substrat}$
- Oberflächendiffusion
- Einbau in die wachsende Kristallschicht

gegliedert werden [Bau96, Bal89]. Während der ZnSe-Abtrag bei T_{Quelle} unter Quasigleichgewichtsbedingungen abläuft, müssen bei den gesenkten Temperaturen im Substratbereich zunehmend kinetische Effekte berücksichtigt werden. Darüber hinaus sind sowohl Adsorption als auch Oberflächendiffusion stark von der Substratwahl abhängig. Aus diesem Grund wird im folgenden zunächst auf den Einfluss des Substrats eingegangen. Anschließend werden Wachstumsraten, sowie strukturelle und optische Eigenschaften der ZnSe-Schichten vorgestellt. Wegen der besseren Charakterisierungsmöglichkeiten wurden für diese Untersuchungen ca. 1 μm dicke ZnSe-Schichten auf Glassubstrate präpariert.

Die Herstellung von ZnSe-Puffern auf CIGSS-Absorbern mit Dicken < 100 nm erfolgte auf der Grundlage dieser Erkenntnisse. Pufferschichten und elektrische Eigenschaften der damit gefertigten Solarzellen sind Thema des zweiten Teils dieser Arbeit.

5.1 Wachstumsraten

Für ein effizientes und kostengünstiges Herstellungsverfahren werden hohe Wachstumsraten bei möglichst geringen Prozesstemperaturen angestrebt. Die für die spätere Verwendung der Schichten relevanten physikalischen Eigenschaften sollen dabei erhalten bleiben. Die maximal erreichbare Wachstumsrate ist durch das Angebot der Ausgangsmaterialien begrenzt. Für die Einstellung hoher Wachstumsraten wurden im folgenden Quellentemperaturen um 550 °C gewählt, bei denen die höchsten ZnSe-Abträge erzielt wurden.

5.1.1 Einfluss des Substrats

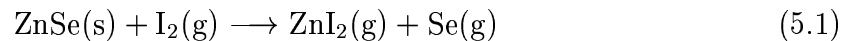
Keimbildung Die Keimbildung wird sowohl von der Adsorptionswahrscheinlichkeit als auch von der Oberflächendiffusion beeinflusst, die wiederum von Morphologie und chemischer Zusammensetzung der verwendeten Substrate abhängen. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurden Na-haltige Floatglas-Substrate verwendet. Es zeigte sich, dass die Beschichtung der Glassubstrate mit einer ≈ 100 nm dicken ZnO-Sputterschicht zu einer verbesserten Benetzung und gesteigerten Wachstumsraten führt. Gleichgewichtsrechnungen zeigen, dass der Sauerstoff der ZnO-Schicht in selenhaltiger Atmosphäre bevorzugt von Selen ersetzt wird. Es wird daher angenommen, dass die ZnO-Bedeckung bereits während des Aufheizprozesses in der leicht Se-haltigen Atmosphäre zu ZnSe umgesetzt wird und eine Keimschicht auf dem Glas bildet. Anhand struktureller Untersuchungen der abgeschiedenen ZnSe-Schichten konnte nachgewiesen werden, dass die hexagonale $\langle 002 \rangle$ orientierte ZnO-Sputterschicht für Substrattemperaturen $\geq 350^\circ\text{C}$ vollständig zu kubischem ZnSe mit $\langle 111 \rangle$ Vorzugsorientierung umgesetzt wird. Für die Ermittlung der realen Wachstumsraten wurden die mit einem Sloan-Dektak 3030 Profilometer bestimmten Dicken daher um die Dicke der ZnO-Keimschicht korrigiert.

Natrium-Gehalt Die bislang besten Solarzellen basieren auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorbern, die auf Na-haltigem Floatglas abgeschieden wurden [Con99]. Die verbesserten elektronischen Eigenschaften der CIGSS-Schichten werden auf den Einbau von Na auf Cu-Gitterplätze zurückgeführt. Intrinsische In_{Cu} -Defekte, die als kompensierende Donatoren die Leitfähigkeit des Materials herabsetzen, werden dadurch reduziert [Con97, Wei99]. Die für Na-haltige CIGSS-Schichten auftretende $\langle 112 \rangle$ -Vorzugsorientierung entsteht als Folge einer dadurch verringerten Oberflächenenergie der $\langle 112 \rangle$ -Flächen [Wei99]. Detaillierte Untersuchungen von Heske [Hes99b] ergaben weiterhin, dass Na vermehrt an der Grenzfläche zwischen CIGSS-Absorber und CdS-Puffer lokalisiert ist. Für die Abscheidung von CVD-ZnSe auf CIGSS-Absorbern ist es daher wesentlich, den Einfluss von Natrium auf den Wachstumsprozess zu kennen. Aus diesem Grund wurde neben Na-haltigem Floatglas auch alkalifreies Glas als Substrat eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass eine homogene, feinkristalline ZnSe-Bedeckung wie sie auf Na-haltigem Floatglassubstraten erreicht wird, auf alkalifreiem Glas nicht mehr gelingt.

5.1.2 Jodtransportrate

Ist der ZnSe-Transport zum Substratbereich der wachstumslimitierende Faktor, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen ZnSe-Abtrag und Wachstumsrate (transportlimitiertes Wachstum [Bau96]). Über die Einstellung des Jodflusses können dann auch für niedrige Quellentemperaturen ≤ 550 °C sehr hohe Wachstumsraten realisiert werden (≥ 1 $\mu\text{m}/\text{h}$).

In Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, dass die höchsten ZnSe-Abtragsraten über den I_2 -Transport bei Quellentemperaturen von 500 – 550 °C erzielt werden. Für Quasigleichgewichtsbedingungen hängt der ZnSe-Abtrag über die I_2 -Verflüchtigungsreaktion



linear vom Jodfluss ab. Im Fall des transportlimitierten Wachstums wird folglich ein linearer Zusammenhang zwischen Jodfluss und Wachstumsrate erwartet. Für die auf ZnO/Floatglas abgeschiedenen ZnSe-Schichten wurde dieser Zusammenhang für Substrattemperaturen im Bereich von 340 – 450 °C beobachtet. In Abbildung 5.1a ist die proportional zur Jodtransportrate ansteigende Wachstumsrate für eine Quellen-/Substrattemperatur von 550/350 °C dargestellt. Die Jodtransportrate in [mg/h] wurde über das ideale Gasgesetz (Gleichung (4.9)) aus dem Jodfluss in [ml/min] bestimmt.

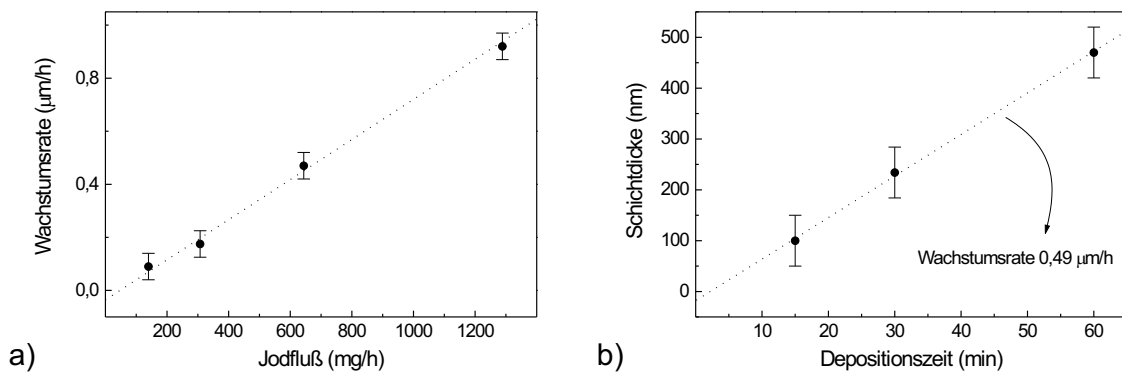


Abbildung 5.1: a) ZnSe-Wachstumsrate als Funktion der Jodtransportrate, b) Schichtdicke über der Depositionszeit, jeweils korrigiert um die Dicke der Keimschicht (100 nm) (Quellen-/Substrattemperatur 550/350 °C)

Eine Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Depositionsdauer konnte nicht festgestellt werden. Abbildung 5.1b zeigt die lineare Skalierung der Schichtdicke, wenn die Depositionszeit verringert wird. Es kann daher von einem einheitlichen Wachstumsmechanismus während des gesamten Wachstumsprozesses ausgegangen werden.

5.2 Strukturelle Eigenschaften

In diesem Abschnitt werden die strukturellen Eigenschaften von ZnSe-Schichten diskutiert, die auf ZnO-beschichtetem Floatglas bzw. polykristallinen CIGSS-Absorbern abgeschieden wurden. Ausgegangen wurde von einer Jodtransportrate von 640 mg/h, mit der in Depositionszeiten von 60 – 180 min Schichten von ca. 1 μm Dicke präpariert wurden. Untersucht wurde im besonderen das bei niedrigen Temperaturen ($T_{\text{Quelle}} \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Substrat}} \leq 400 \text{ }^\circ\text{C}$) hergestellte ZnSe-Material. Die expliziten Temperaturen von Quelle bzw. Substrat sind jeweils angegeben.

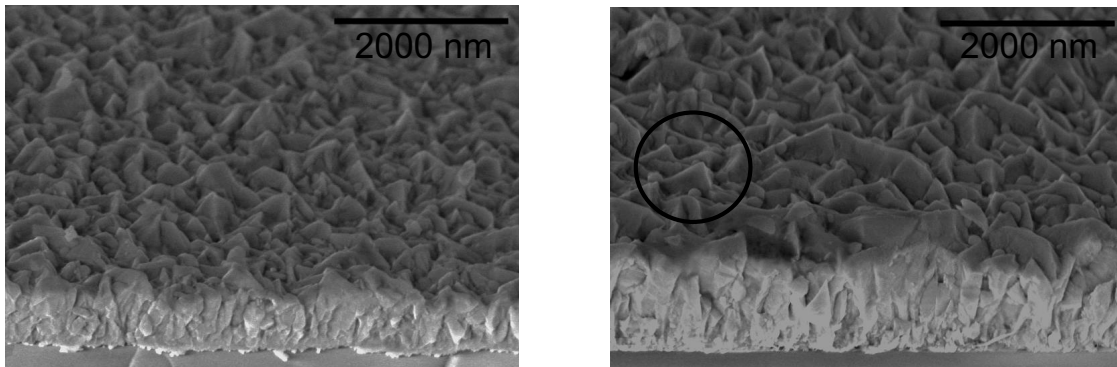


Abbildung 5.2: Um 30° verkippte Querschnittsaufnahmen von ZnSe/Floatglas-Schichten, Quellen-/Substrattemperatur: 590/390 $^\circ\text{C}$ (links) und 540/340 $^\circ\text{C}$ (rechts)

In Abbildung 5.2 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von ZnSe/Floatglasschichten gezeigt, die bei 390 bzw. 340 $^\circ\text{C}$ Substrattemperatur in 180 min abgeschieden wurden. Das Verhältnis der Schichtdicken entspricht dem Verhältnis des ZnSe-Abtrags bei 590 bzw. 540 $^\circ\text{C}$, wie es für transportlimitiertes Wachstum zu erwarten ist. Die Schichten haben eine kompakte kolumnare Struktur mit einer $\langle 111 \rangle$ -Orientierung in Wachstumsrichtung. Die pyramidenförmige Oberflächenstruktur ist typisch für das jodunterstützte ZnSe-Wachstum in der CVD-Anlage für Substrattemperaturen unterhalb von 400 $^\circ\text{C}$. Die stabilen Seitenflächen der Tetraeder werden von $\{111\}$ -Flächen gebildet, welche als Folge einer reduzierten Wachstumsgeschwindigkeit dieser Flächen entstehen. Als Ursache wird eine konkurrierende Adsorption von Jod und Se bzw. H_2Se an den Zn-terminierten $\{111\}$ -Flächen angenommen. Anstelle der energetisch bevorzugten $\{110\}$ -Flächen, die in Abwesenheit chemischer Transportmittel entstehen [Sch99], bilden sich dann $\{111\}_{\text{Zn}}$ -Flächen als größte Flächen. Die für hohe Jodtransportraten auf $\langle 111 \rangle_B$ -orientierten GaAs-Substraten beobachtete reduzierte Wachstumsrate epitaktischer ZnSe-Schichten stützt diese Theorie [Fuk94]. Weiterhin wurde bei der ZnSe-Einkristallzucht im jodunterstützten CVD-Verfahren in einer geschlossenen Ampulle ein vermehrter Jodeinbau auf den $\{111\}_{\text{Zn}}$ -Flächen beobachtet [Fuj98].

Die für $T_{\text{Substrat}} = 340 \text{ }^\circ\text{C}$ auf der Oberfläche angelagerten runden Strukturen von ca. 100 nm Durchmesser sind ein Anzeichen dafür, dass mit sinkenden Temperaturen oberflächenkinetische Effekte eine zunehmende Rolle spielen. Abbildung 5.3a zeigt eine Detailvergrößerung der bei 340 $^\circ\text{C}$ gewachsenen ZnSe-Oberfläche. Offensichtlich findet

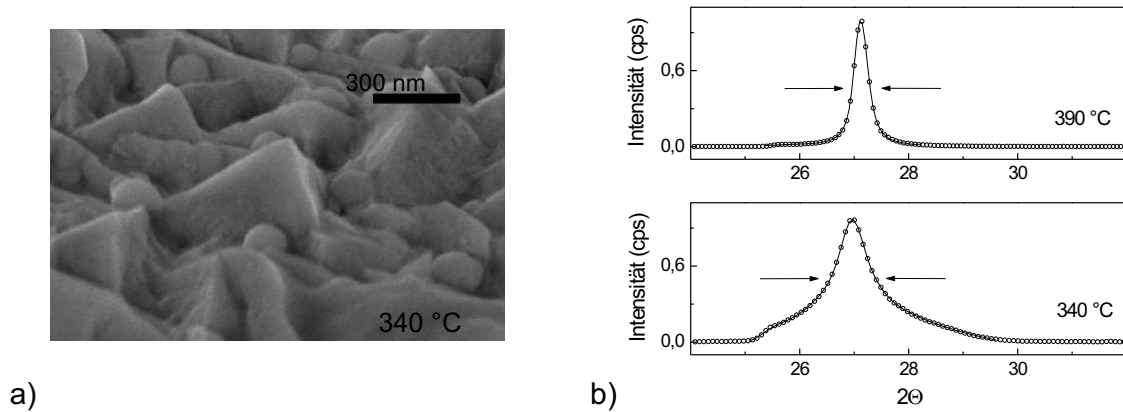


Abbildung 5.3: a) Detailvergrößerung der bei $T_{Substrat} = 340 \text{ °C}$ hergestellten ZnSe/Floatglas-Schicht aus Abbildung 5.2, b) Normierter $\langle 111 \rangle$ -Reflex der Röntgenbeugung an ZnSe-Schichten, die bei $T_{Substrat} = 340$ bzw. 390 °C gewachsenen wurden

die laterale Verteilung des ZnSe-Materials bei niedrigen Temperaturen langsamer statt, so dass zwischen den pyramidalen Strukturen sekundäre Wachstumskeime entstehen. Die mit dem veränderten Wachstumsmechanismus einhergehende reduzierte mittlere Korngröße drückt sich auch in einer Verbreiterung der Röntgenbeugungsreflexe (XRD, engl.: x-ray diffraction) mit sinkender Substrattemperatur aus (Abbildung 5.3b). Der Zusammenhang von Halbwertsbreite und Korngröße KG beruht auf der von Scherrer gefundenen Beziehung [Sch18, Klu54]

$$KG \approx \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (5.2)$$

wobei β die Halbwertsbreite des Reflexes, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung¹ und Θ die Winkelposition des jeweiligen Reflexes bezeichnen. Die tatsächliche Halbwertsbreite β ergibt aus der Korrektur der Halbwertsbreite der gemessenen Emission um die apparative Verbreiterung, die in dem verwendeten Messaufbau $0,125 \text{ °}$ betrug [Fis00]. Die mit der Scherrer-Formel (5.2) berechneten Kristallgrößen entsprechen den lateralen Ausdehnungen der Kristallite senkrecht zur reflektierenden $\langle hkl \rangle$ -Ebene [War69]. Diese sind für $T_{Substrat} = 340 \text{ °C}$ gegenüber $T_{Substrat} = 390 \text{ °C}$ um einen Faktor 2 verringert.

Der für $T_{Substrat} = 340 \text{ °C}$ zu beobachtende Versatz des $\langle 111 \rangle$ -Reflexes zu kleineren Winkeln 2Θ sowie die bei $25,5 \text{ °}2\Theta$ auftretende Schulter beruhen auf einem Jodeinbau in die Schichten. Der Einbau des Transportmittels Jod in das aufwachsende ZnSe-Material wird im anschließenden Abschnitt behandelt.

Die Ergebnisse des CVD-ZnSe-Wachstums auf ZnO-beschichteten Floatglas-Substraten lassen sich für moderate Substrattemperaturen $\leq 400 \text{ °C}$ weitgehend auf Cu(In,Ga)(Se,S)₂/Mo/Floatglas-Substrate übertragen. Abbildung 5.4 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer ZnSe-Schicht auf polykristallinem CIGSS-Absorber. Die Prozessparameter entsprechen der oben gezeigten ZnSe/Floatglasschicht für $T_{Substrat} = 340 \text{ °C}$. Der Übergang vom CIGSS-Substrat zur

¹hier CuK α mit $\lambda = 1,5406 \text{ Å}$

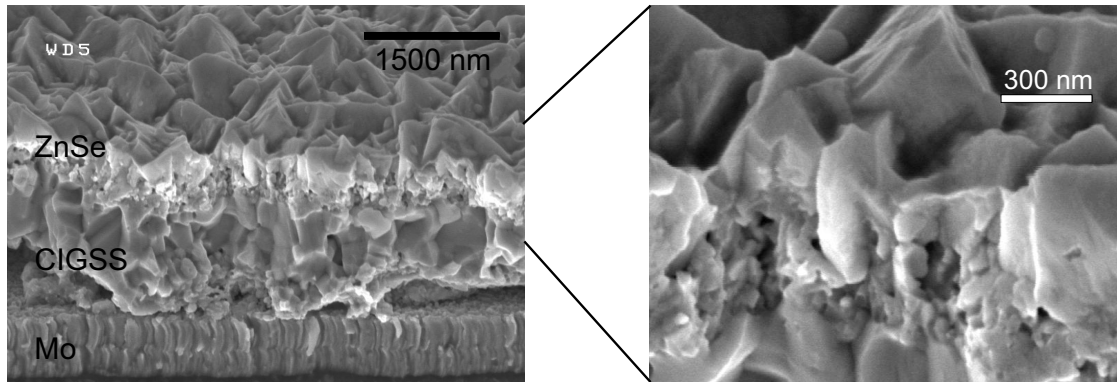


Abbildung 5.4: Um 30° verkippte Querschnittsaufnahme von CVD-ZnSe auf CIGSS-/Mo/Floatglas, Quellen-/Substrattemperatur: $540/340^\circ\text{C}$

CVD-ZnSe-Schicht ist auf Grund des Kontrastunterschiedes klar zu erkennen. Das Wachstum startet von kleinen Kristalliten und geht erst nach $200 - 300\text{ nm}$ in eine kompakte kolumnare Struktur über. Die Ursachen liegen in einer veränderten Adsorptionswahrscheinlichkeit sowie einer offensichtlich herabgesetzten Oberflächendiffusion an der CIGSS-Oberfläche im Vergleich zur Oberfläche der ZnSe-Keimschicht. Wachstumsraten in der Größenordnung des ZnSe/Floatglas-Systems werden erst erreicht, wenn die ZnSe-Keime einen weitgehend geschlossenen Film gebildet haben. Das anschließende kolumnare Wachstum zeigt analog zu dem Wachstum auf Glassubstraten eine $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung, welche der $\langle 112 \rangle$ -Orientierung der CIGSS-Substrate entspricht.

5.2.1 Jodeinbau

Für Substrattemperaturen oberhalb von 400°C ergeben Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, engl.: x-ray diffraction) einphasiges kubisches ZnSe mit $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung. Mit abnehmenden Substrattemperaturen im Bereich $400^\circ\text{C} \geq T_{\text{Substrat}} > 300^\circ\text{C}$ tritt in den XRD-Spektren zusätzlich der $\langle 102 \rangle$ -Reflex einer tetragonalen ZnI_2 -Phase auf.

In Abbildung 5.5 sind die XRD-Übersichtsspektren der oben im Querschnitt gezeigten Schichten auf Glassubstraten wiedergegeben. Die relative Intensität des ZnI_2 -Reflexes steigt mit sinkender Substrattemperatur für Temperaturen $\leq 400^\circ\text{C}$. Weiterhin tritt für Substrattemperaturen unter 340°C der $\langle 002 \rangle$ -Reflex der hexagonalen ZnO-Sputterschicht auf, was bedeutet, dass die 100 nm dicke ZnO-Keimschicht nicht mehr vollständig zu ZnSe umgesetzt wird.

Zur Bestimmung des absoluten Jodgehalts der Schichten wurde energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, engl.: energy dispersive x-ray spectroscopy) eingesetzt. Dabei wurde zunächst der Einfluss einer Temperaturbehandlung (bei $T > T_S(\text{ZnI}_2) = 446^\circ\text{C}$) und einer nasschemischen Nachbehandlung (Aceton, Ethanol) auf den Jodgehalt der Schichten untersucht. Da sich keine Veränderung des Jodgehalts ergab, können oberflächliche ZnI_2 -Partikel als Ursache der auftretenden ZnI_2 -Phase im XRD-Spektrum ausgeschlossen werden [Mey56].

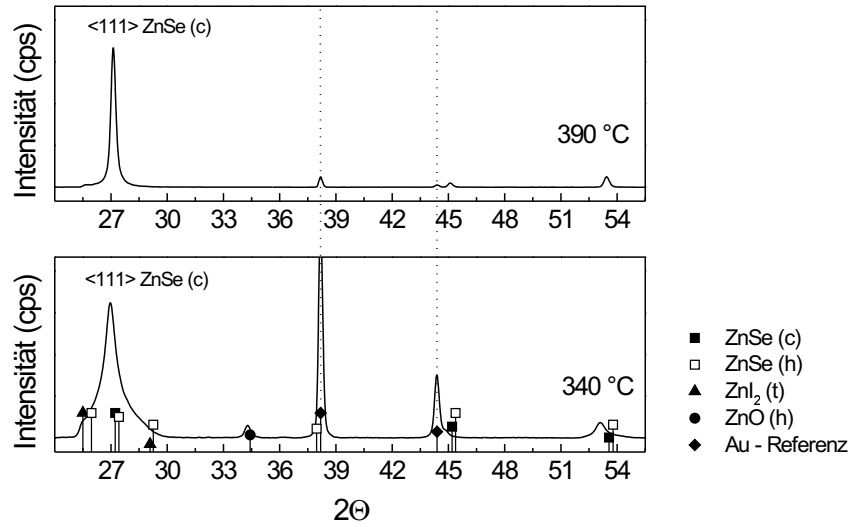
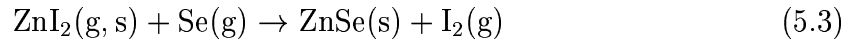


Abbildung 5.5: XRD-Spektren von CVD-ZnSe/Floatglas-Schichten, die bei $T_{\text{Substrat}} = 340$ bzw. 390 °C präpariert wurden

Der relative Jodgehalt aus EDX-Messungen ist in Abbildung 5.6 über der Substrattemperatur aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Anstieg des Jodgehalts für sinkende Temperaturen unterhalb von 400 °C. Als Ursache wird der bei 446 °C liegende Schmelzpunkt von ZnI_2 vermutet [Kna91]: Für Temperaturen, die unterhalb des Schmelzpunktes liegen, sinkt die Reaktionsrate, mit der ZnI_2 zu ZnSe umgesetzt wird. Die ZnSe-Bildung gemäß Reaktion



läuft dann aufgrund der begrenzten Reaktionszeit nicht mehr vollständig ab. Da Gleichgewichtsrechnungen zufolge die Bildung von ZnI_2 als feste Phase erst für Temperaturen unterhalb von 280 °C erwartet wird, muss davon ausgegangen werden, dass die Reaktionen bei den niedrigen Temperaturen im Substratbereich kinetisch gehemmt sind.

Aufweitung der Elementarzelle In ZnSe-Kristallen, die mit jodunterstütztem chemischen Gastransport in der geschlossenen Ampulle gezogen wurden, erzeugt der Einbau von Jod auf Se-Gitterplätze eine n-Dotierung [Pro00]. Wegen des größeren kovalenten Bindungsradius r_k und der geringeren Elektronegativität EN des Jods im Vergleich zu Selen², ist der Einbau von Jodatomen auf Se-Plätze im ZnSe-Gitter mit einer Aufweitung der Elementarzelle verbunden. Die Größe der Aufweitung kann aus dem Versatz $\Delta 2\theta$ der Röntgenreflexe abgeleitet werden. Aus der Braggschen Gleichung ergibt sich konstruktive Interferenz für die gebeugten Röntgenstrahlen, wenn

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \Theta} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.4)$$

gilt, wobei d den Abstand der Netzebenen angibt und λ die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung (hier $\text{CuK}\alpha$ mit $\lambda = 1,5406$ Å). Für ein kubisches Gitter wie das

² $r_k(\text{Se})$: 1,17 Å, $r_k(\text{I})$: 1,33 Å – $EN(\text{Se})$: 2,5; $EN(\text{I})$: 2,2 [per00]

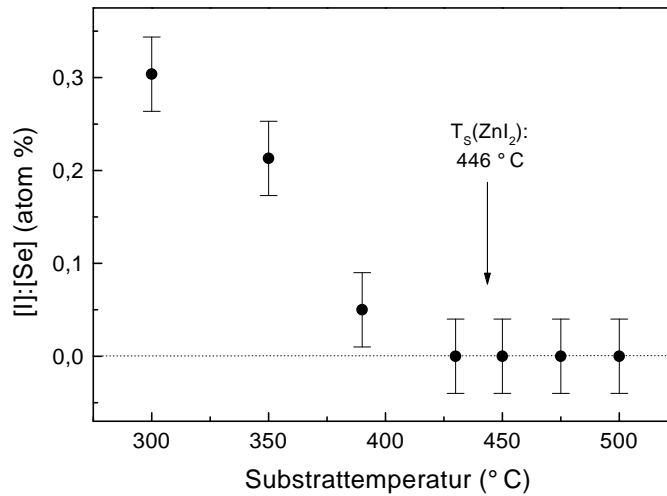


Abbildung 5.6: Relativer Jodanteil [I]:[Se] der CVD-ZnSe-Schichten aus EDX-Analysen in Abhängigkeit der Substrattemperatur

Zinkblendegitter berechnet sich die Gitterkonstante a aus dem Abstand der $\langle hkl \rangle$ -Ebenen, d_{hkl} , aus

$$a = d_{hkl} \frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (5.5)$$

Zur korrekten Ermittlung der Winkelpositionen wurden die XRD-Reflexe unter Verwendung des Emissionsprofils der $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenquelle mit Split-Pseudo-Voigt-Funktionen angepasst. Als Pseudo-Voigt-Funktion wird die analytische Näherung einer Voigt-Funktion bezeichnet, die aus einer Faltung von Gauss- und Lorentzprofil hervorgeht. Während das Lorentzprofil näherungsweise die Linienbreite der elementaren Röntgenemission angibt, berücksichtigt das Gaussprofil eine Stoßverbreiterung [Bet90].

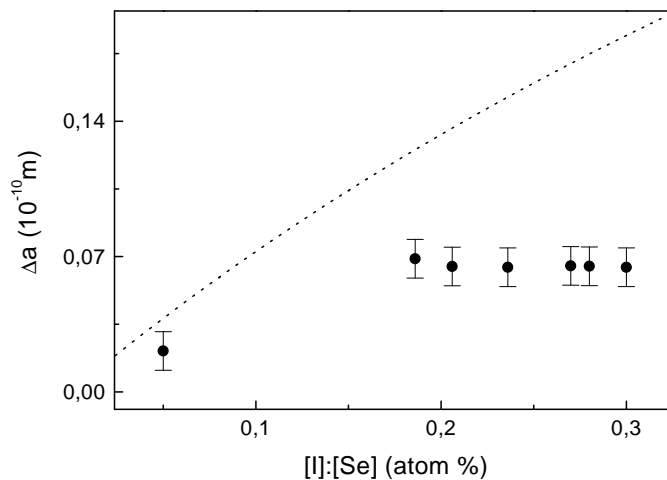


Abbildung 5.7: Aufweitung der Gitterkonstanten um Δa über dem relativen Jodgehalt der Schicht ([I]:[Se] in Atomprozent) (\bullet) und theoretisch bestimmte maximale Aufweitung nach Gleichung (5.8) — —

Die aus der Anpassung der XRD–Reflexe ermittelte Aufweitung Δa der Gitterkonstanten ist in Abbildung 5.7 als Funktion des relativen Jodgehalts [I]:[Se] aufgetragen. Die Gitterkonstante a des unverzerrten Gitters wurde für die Darstellung der JCPDS³–Datenbank entnommen (Nr. 37–1463, $a = 5,66882 \text{ \AA}$). Im Rahmen des Fehlers ist eine konstante Aufweitung des Gitters für einen relativen Jodgehalt größer als 0,12 atom % zu erkennen. Für die gegebenen Prozessparameter besitzt Jod offenbar eine begrenzte Löslichkeit in festem ZnSe. Mit steigendem Jodgehalt kommt es daher zunehmend zu der Bildung einer ZnI₂–Phase, die im XRD–Spektrum beobachtet wird.

Unter Vernachlässigung des ionischen Anteils der Bindung kann aus den kovalenten Bindungsradien von Zn, Se und I die Aufweitung der Elementarzelle als Funktion des Jodeinbaus in [atom %] berechnet werden. Die Gitterkonstante a für reines ZnSe (c) ergibt sich aus

$$a = \frac{4r_k(\text{Zn}) + 4r_k(\text{Se})}{\sqrt{3}}, \quad (5.6)$$

wobei r_k den kovalenten Bindungsradius der Atome angibt. Mit dem Einbau eines Jodatoms auf einem Se–Gitterplatz vergrößert sich die Gitterkonstante auf

$$a_I = \frac{4r_k(\text{Zn}) + 2r_k(\text{Se}) + 2r_k(\text{I})}{\sqrt{3}} \quad (5.7)$$

Mit der Annahme, dass sich die vergrößerte Gitterkonstante a_I aus dem Einbau eines Jodatoms pro Elementarzelle ergibt, berechnet sich der relative Jodgehalt [I]:[Se] in [atom %] zu $1:4(a - a_I) - 1$. Allgemein folgt aus einer um Δa vergrößerten Gitterkonstante dann ein relativer Jodgehalt von

$$[\text{I}] : [\text{Se}] = \left(\frac{4(a - a_I)}{\Delta a} - 1 \right)^{-1} \quad (5.8)$$

In Abbildung 5.7 ist die maximale Aufweitung Δa als Funktion des Jodgehalts nach Gleichung (5.8) eingefügt. Die experimentell ermittelte Aufweitung der Gitterkonstanten von $\approx 0,065 \text{ \AA}$ für [I]:[Se] $\geq 0,18$ entspricht danach einem Jodeinbau von $\approx 0,09$ atom %.

³Joint Committee on Powder Diffraction Standards

5.3 Optische Eigenschaften

5.3.1 Absorption

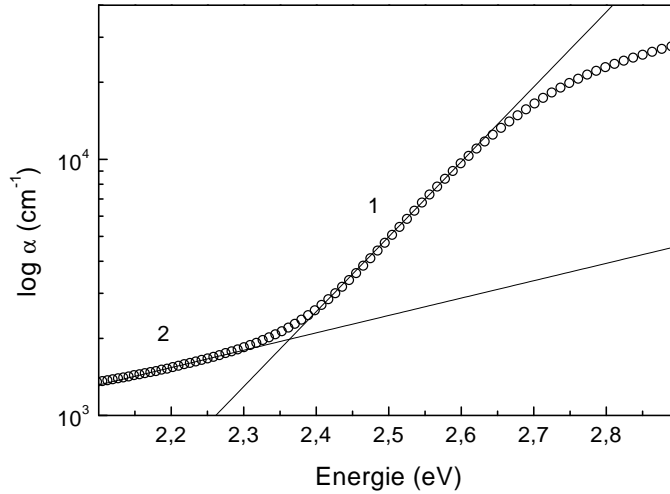


Abbildung 5.8: Absorptionskoeffizient α einer im jodunterstützten CVD-Verfahren hergestellten ZnSe-Schicht auf Floatglas (halblogarithmische Auftragung über der Energie)

Kubisches ZnSe ist ein Halbleiter mit direkter Bandlücke, bei dem das Minimum des Leitungsbandes $E_L^{min}(\vec{k})$ und das Maximum des Valenzbandes $E_V^{max}(\vec{k})$ in ihrer Abhängigkeit vom Kristallimpuls \vec{k} direkt übereinander liegen. Im Gegensatz zu Halbleitern mit indirekter Bandlücke kann die Absorption eines Photons daher ohne Wechselwirkung mit dem Gitter erfolgen. Unter Annahme parabolischer Bänder ändert sich die Absorptionswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Energie $h\nu$ des eingestrahlten Lichtes [Har95] wie

$$\alpha(h\nu) = \frac{K}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_G}, \quad (5.9)$$

wobei K eine Konstante ist und $E_G = E_V^{max}(\vec{k}) - E_L^{min}(\vec{k})$ die Bandlücke des Halbleiters angibt. Die Funktion $\alpha(h\nu)$ wird als Absorptionskoeffizient bezeichnet, der die exponentielle Abnahme der Lichtintensität $I(x)$ in einer Tiefe x des Materials nach

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (5.10)$$

beschreibt, wobei I_0 die eingestrahlte Intensität des Lichtes angibt (Lambertsches Gesetz [Ste96]).

Die Absorptionseigenschaften der im Bereich $330 \text{ °C} \leq T_{Substrat} < 400 \text{ °C}$ im jodunterstützten CVD-Verfahren hergestellten ZnSe-Schichten zeigen qualitativ den gleichen Verlauf, unabhängig vom Jodgehalt der Proben. Absorptionsverluste durch die ZnI₂-Phase ergeben sich nicht, da die Bandlücke mit 3,2 eV weit überhalb der Bandlücke von ZnSe bei 2,67 eV liegt [Mey56, Mad82].

Exemplarisch ist in Abbildung 5.8 der Absorptionskoeffizient α einer bei $T_{Substrat} = 340 \text{ °C}$ gewachsenen 1,4 μm dicken Schicht über der Energie dargestellt. Der relative

Jodgehalt dieser Schicht betrug 0,27 atom %. In der halblogarithmischen Auftragung wird deutlich, dass die Absorption unterhalb der Bandlücke nicht wie nach Gleichung 5.9 erwartet auf Null abfällt. Für Energien nahe E_G existiert ein linearer Bereich mit großer Steigung (1), der für Energien $< 2,4$ eV in einen zweiten linearen Bereich (2) übergeht, dessen Steigung wesentlich geringer ist. Eine derartige Abhängigkeit wurde für ZnSe-Kristalle aus dem jodunterstützten chemischen Gasphasentransport bereits beobachtet [Bai80, Fuj98, Pro00]. Der Bereich (1) großer Steigung nahe der Bandlücke ist typisch für eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Die daraus resultierende exponentielle Abhängigkeit von α unterhalb der Bandlücke wird durch den Zusammenhang

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{-(E_0 - h\nu)}{E_U}\right) \quad (5.11)$$

ausgedrückt, der erstmals von Urbach beschrieben wurde [Urb53]. α_0 und E_0 stellen Stützpunkte im linearen Bereich dar und E_U gibt die energetische Breite des Bandausläufers an (Urbach-Energie) [Ste96]. Die in ZnSe-Einkristallen auftretenden Bandausläufer werden einer Elektron-Phonon-Wechselwirkungen zugeschrieben [Bai80]. Wegen des hohen Jodgehalts der hier vermessenen ZnSe-Schichten führt jedoch die damit einhergehende Unordnung des Kristallgitters ebenfalls zu Bandausläufern.

Der zweite lineare Bereich (2), der für Energien $< 2,4$ eV zu beobachten ist, wird nur bei sehr defektreichen bzw. hochdotierten ZnSe-Schichten beobachtet [Bai80, Fuj98, Pro00]. Die Anpassung mittels Gleichung 5.11 liefert für den Fitparameter E_U einen Wert von $\approx 0,64$ eV, wobei E_U im Fall von Störstellenabsorption als energetischer Abstand der Störstellen zum Leitungs- bzw. Valenzband interpretiert werden kann.

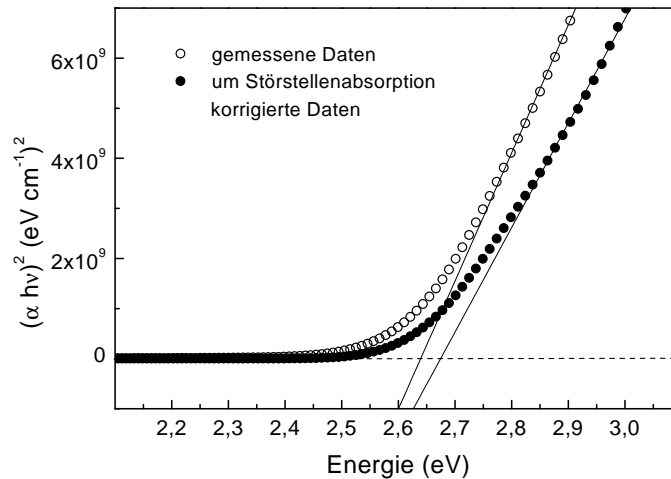


Abbildung 5.9: $(\alpha \cdot h\nu)^2$ über der Energie: gemessene (\circ) und um Untergrund korrigierte Daten (\bullet)

In Abbildung 5.9 ist die Größe $(\alpha \cdot h\nu)^2$ über der Energie aufgetragen. Nach Gleichung 5.9 ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Extrapolation von $(\alpha \cdot h\nu)^2$ mit der Energie-Achse die Bandlücke E_G . Mit 2,64 eV liegt die aus den gemessenen Daten ermittelte Bandlücke unterhalb des Literaturwertes für ZnSe. Eine Korrektur der gemessenen Daten um den durch Störstellen verursachten Untergrund liefert dagegen

eine Bandlücke von $\approx 2,67$ eV, die Literaturangaben von ZnSe bei Raumtemperatur entspricht [Mad82].

5.3.2 Photolumineszenz

Photolumineszenz-Messungen (PL) belegen, dass für $T_{Substrat} < 400$ °C tiefe Störstellen um 2 eV dominieren. Der aus der Anpassung der Störstellenabsorption ermittelte energetische Abstand der Defekte von der Bandkante (0,64 eV) stimmt mit dieser Beobachtung überein.

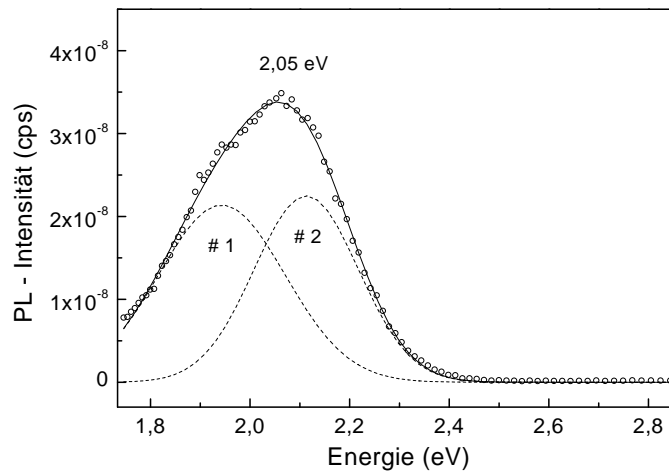


Abbildung 5.10: Photolumineszenz-Spektrum bei 10 K einer CVD-ZnSe-Schicht auf Floatglas (\circ) und Anpassung der Emission bei 2,05 eV mit zwei Gaussprofilen bei 1,94 eV (#1) und 2,11 eV (#2)

Ein typisches Photolumineszenz-Spektrum bei 10 K ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Angeregt wurde mit einer Wellenlänge von 363,8 nm bei einer Ausgangsleistung von 20 mW. Bandkantennahe Emissionen sind für Substrattemperaturen < 400 °C wegen der hohen Dichte intrinsischer Defekte nicht zu beobachten. Die breite Emission um 2,05 eV kann mit zwei Gauss-Profilen bei 1,94 und 2,11 eV angepasst werden. Lumineszenzen in diesem Bereich werden in der Literatur Zinkleerstellen (V_{Zn}) und deren Komplexen ($V_{Zn} - D$) zugeordnet [Gut90]. Da der Einbau von Jod auf Se-Gitterplätze mit der Bildung von Zinkvakanz einhergeht [Sic96, Pro00], werden die beobachteten Lumineszenzen $V_{Zn} - I_{Se}$ -Defektzentren zugeordnet.

5.4 Zusammenfassung

Die Wachstumsrate der polykristallinen ZnSe-Schichten ist von der chemischen Zusammensetzung des Substrats abhängig. Die beste Keimbildung wurde auf ZnO-beschichtetem Na-haltigem Floatglas erreicht. Es wurde gezeigt, dass die anfängliche 100 nm dicke ZnO-Beschichtung während des CVD-Prozesses für Substrattemperaturen oberhalb von 340 °C vollständig zu ZnSe umgesetzt wird und keinen Einfluss auf die Vorzugsorientierung der polykristallinen ZnSe-Schichten hat.

Für Substrattemperaturen von 340 – 450 °C sind die Wachstumsraten durch das Angebot der Ausgangsstoffe begrenzt. In diesem Bereich konnten bei einer Quellentemperatur von 550 °C über die Einstellung des Jodflusses Wachstumsraten von 1,2 $\mu\text{m/h}$ erzielt werden. Vergleichbare Wachstumsraten werden mit physikalischen Herstellungsverfahren nur bei weit höheren Quellentemperaturen erreicht.

Die resultierenden ZnSe(c)-Schichten zeigen eine kompakte kolumnare Struktur mit $\langle 111 \rangle$ -Orientierung in Wachstumsrichtung. Als stabile Wachstumsflächen bilden sich die $\{111\}_{\text{Zn}}$ -Flächen, so dass eine pyramidale Oberflächenstruktur entsteht. Die Ursache ist eine konkurrierende Adsorption von I- und Se-Verbindungen an den Zn-terminierten $\{111\}$ -Flächen, die eine reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit zur Folge hat. Die $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsrichtung der ZnSe-Schichten entspricht der $\langle 112 \rangle$ -Orientierung der polykristallinen CIGSS-Absorber, was in Verbindung mit der guten Gitteranpassung eine defektarme Heterogrenzfläche erwarten lässt.

EDX-Analysen ergeben einen zunehmenden Jodgehalt der ZnSe-Schichten für Substrattemperaturen unterhalb von 400 °C. Gleichzeitig tritt in den XRD-Diffraktogrammen der Reflex einer tetragonalen ZnI_2 -Phase auf. Die relative Intensität des ZnI_2 -Reflexes steigt im Vergleich zu ZnSe(c)-Reflexen mit sinkenden Temperaturen an. Wegen des bei 446 °C liegenden Schmelzpunktes von ZnI_2 wird daher vermutet, dass für geringe Temperaturen ($< T_M(\text{ZnI}_2)$) die Reaktionsrate der ZnSe-Bildung aus ZnI_2 und Se sinkt und die ZnSe-Bildung nicht mehr vollständig abläuft. Als Folge enthalten die abgeschiedenen Schichten ZnI_2 als zweite Phase.

Ein Teil des Jods wird in das ZnSe-Gitter eingebaut, was zu einer Aufweitung der Elementarzelle führt. Aus der maximalen Aufweitung der Gitterkonstanten, die aus dem Versatz der XRD-Reflexe bestimmt wurde, ergibt sich eine maximale Löslichkeit des Jods in festem ZnSe von I:Se ≈ 0.09 atom %.

Der Einbau von Jodatomen auf Se-Gitterplätze geht mit der Bildung von Zinkleerstellen einher. Das Photolumineszenz-Spektrum wird daher von tiefen Störstellen um 2 eV dominiert, die $V_{\text{Zn}}-I_{\text{Se}}$ -Clustern zugeschrieben werden. Wegen der hohen Defektdichte des ZnSe-Materials für $T_{\text{Substrat}} \leq 400$ °C absorbieren die ZnSe-Schichten auch unterhalb der Bandlücke. Nach einer Korrektur der gemessenen Absorptionsdaten um die Störstellenabsorption ergibt sich aus der wurzelförmigen Abhängigkeit des Absorptionskoeffizientens von der Energie eine Bandlücke von 2,67 eV, was Literaturangaben für ZnSe entspricht.

