

Kapitel 2

Präparation

2.1 MOCVD von CuGaSe_2 und ZnSe

Für die Herstellung des CuGaSe_2 wurde die metallorganische Gasphasen-Deposition verwendet, im Folgenden MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition). Der ZnSe -Puffer für die Vergleichsexperimente in Kap. 5.4 wurde ebenfalls mit MOCVD abgeschieden.

2.1.1 MOCVD-Prozeß

Bei dem MOCVD-Prozeß werden die Ausgangsmaterialien (Edukte) in Form von metallorganischen Verbindungen in der Gasphase mit einem Trägergas in den Reaktor transportiert. Über dem heißen Substrat werden sie thermisch zerlegt. Während die stabileren Alkylreste keine Bindungen zu dem Substrat eingehen, werden die Metallatome, bzw. das Se, auf dem Substrat abgeschieden und bilden dabei den Kristall.

Dieser Wachstumsprozeß läßt sich in vier Abschnitte unterteilen:

- thermische Zerlegung in der Gasphase (homogene Gasphasenreaktion)
- Diffusion der z.T. zerlegten Moleküle und Elemente zum Substrat
- weitere Zerlegung an der heißen Substratoberfläche und Desorption der Alkylreste
- Diffusion auf der Oberfläche und Einbau in den wachsenden Kristall

Der genaue Ablauf der Prozesse kann sehr kompliziert sein, da mit einer Vielzahl von Reaktionen zu rechnen ist. Die Zerlegung der Moleküle in der Gasphase und auf der Substratoberfläche kann durch das Trägergas und durch die Konzentration der anderen metallorganischen Verbindungen, sowie der Alkylreste und der abgespaltenen Metallatome, beeinflußt werden. Der Reaktordruck spielt bei diesen

Prozessen eine entscheidene Rolle, sowie er auch die Diffusion der vorzerlegten Edukte zum Substrat beeinflusst. Bei der Zerlegung und dem Einbau auf dem Substrat bzw. auf der aufgewachsenen Schicht spielen oberflächenkatalytische Effekte eine Rolle. Die Analyse der mikroskopischen Prozesse während des Wachstums war nicht Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit. Für eine detaillierte Beschreibung des MOCVD-Prozesses siehe beispielsweise [77, 78].

Die Wachstumsrate r wird durch die Zeitkonstante der Zerlegung der Moleküle und durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Elemente zum Substrat bestimmt. Je nach Temperaturbereich dominieren diese verschiedenen Prozesse die Wachstumsrate. Bei niedrigen Temperaturen ist sie durch die thermische Zerlegung der Edukte bestimmt. Sie zeigt dann ein exponentielles Temperaturverhalten und kann durch

$$r \sim \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (2.1)$$

beschrieben werden. E_A wird dabei im wesentlichen durch die Aktivierungsenergie des Zerlegungsprozesses der metallorganischen Verbindung, die die höchste Dissoziationsenergie besitzt, bestimmt. Bei höheren Temperaturen ist der Diffusionsprozess die limitierende Größe, die Wachstumsrate bleibt mit wachsender Temperatur konstant. Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Wachstumsrate wieder ab, da es zu Vorausfällungen und zu einer erhöhten Desorption von der Wachstumsoberfläche kommt.

Neben der Temperatur sind der Druck im Reaktor und der Grad der Verdünnung bzw. die Strömungsgeschwindigkeit, weitere wichtige Parameter des Prozesses. Bei höherem Reaktordruck ist die thermische Zerlegung in der Gasphase erhöht, aber die Diffusion zum Substrat verringert. Eine hohe Strömungsgeschwindigkeit verringert parasitäre Reaktionen in der Gasphase und führt zu einem laminaren Fluß über dem Substrat, was für die Homogenität der Schichten notwendig ist. Sie reduziert aber auch die Effizienz des Wachstums, also das Verhältnis von eingesetztem Material zur Menge des deponierten Materials.

Die wichtigste Größe für das Wachstum der gewünschten Verbindung ist die Einstellung des Partialdruckes der verschiedenen metallorganischen Verbindungen im Reaktor. Durch ihn wird die Komposition bestimmt, sowie die Konzentration der intrinsischen Defekte.

2.1.2 MOCVD-Quellen

Für das Wachstum von CuGaSe_2 wurde als Cu-Quelle die Verbindung Cyclopentadienyl-Cu-Tertiärbutylisozyanid (CpCuCNtB) verwendet. Zur Zeit ist die Auswahl von geeigneten Cu-Quellen für das Wachstum von CuGaSe_2 noch sehr beschränkt, so daß vor allem eine zu niedrige Wachstumsrate in Kauf genommen werden mußte. Die hier verwendete Quelle besitzt einen niedrigen Dampfdruck und im Verhältnis zu den beiden andern Quellmaterialien eine niedrige Zerlegungstemperatur. Das bedeutet, daß es zu Vorausfällungen kommt und der niedrige Dampfdruck verhindert, daß genügend Material aus der Quelle in den Reaktor gelangt. Als Ga-Quelle wurde Triethylgallium (TE-Ga) und für die Se-Quelle wurde Ditertiärbutylselenid (DTBSe) verwendet. Für das Wachstum von ZnSe wurde neben dem Ditertiärbutylselenid für die Se-Quelle Dimethyl-Zn-Triethylamin (DMZn-TEN) verwendet. Die chemischen Strukturformeln der Quellmaterialien sind in Abb. 2.1 dargestellt. Die wichtigsten Eigenschaften der Quellen sind in Tab. 2.1 zusammengefaßt.

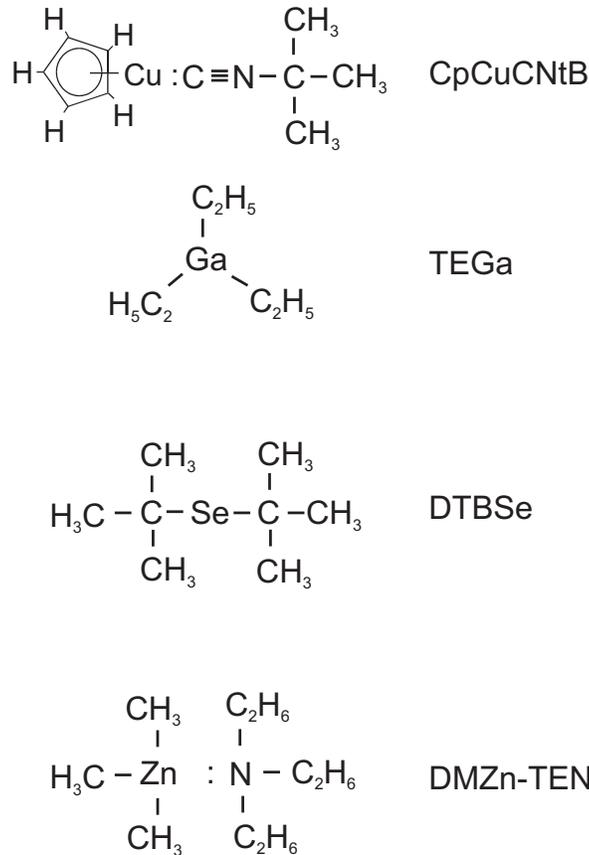


Abbildung 2.1: Chemische Strukturformeln der verwendeten Precursor

Tabelle 2.1: In der Tabelle aufgeführt ist der Dampfdruck $p(T_Q)$ der verwendeten metallorganischen Verbindungen bei der Betriebstemperatur der Quelle T_Q , außerdem ihre Zerlegungstemperatur T_D bzw. ihre Siedetemperatur T_S . (Quelle: Herstellerangaben: a Epichem Ltd., UK; b aus eigenen Verbrauchsdaten)

Quelle	CpCuCNtB	TEGa	DTBSe	DMZn-TEN
Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_5\text{CuCNC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{Se}$	$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
T_Q [$^\circ\text{C}$]	60	-5	17	17
$p(T_Q)$ [mbar]	0,13 ^a	0,71 ^a	2,3 ^b	10,6 ^a
T_D [$^\circ\text{C}$]	140	-	-	-
T_S [$^\circ\text{C}$]	-	143	123	95 ^a
Agregatzustand bei 300K	fest	flüssig	flüssig	flüssig

2.1.3 Aufbau der MOCVD-Anlage

Der schematische Aufbau der MOCVD-Anlage ist in Abb. 2.2 dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine kommerzielle Anlage der Firma Aixtron (AIX 200 SC) für die Epitaxie von III-V- und II-

VI-Halbleitern, welche für das Wachstum von I-III-VI₂-Verbindungen um eine beheizbare Quelle für Cu erweitert wurde. Die Anlage kann in vier Funktionsbereiche unterteilt werden: Gasmischsystem, Reaktorsystem, Abgasreinigung und Anlagensteuerung.

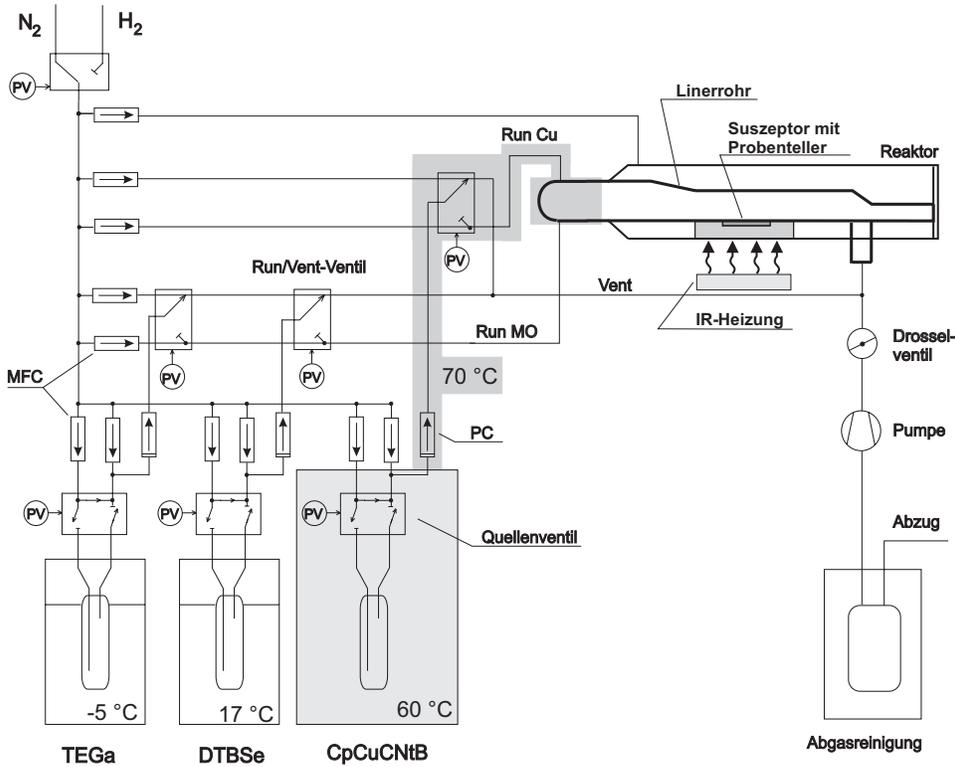


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der verwendeten MOCVD-Anlage. Mit MFC sind die Massenflußregler bezeichnet, mit PV die pneumatischen Ventile und mit PC die Druckregler.

Mit dem Gasmischsystem werden die Gasflüsse mittels Massenflußregler (MFC, Mass Flow Controller), Druckreglern (PC, Pressure Controller) und pneumatischen Ventilen (PV) geregelt. Als Transportgas für den Wachstumsprozess wird in einer beheizten Palladiumzelle gereinigtes H₂ verwendet, zum Spülen der Anlage im Ruhebetrieb wird N₂ benutzt. Die metallorganischen Quellen für Zn, Se, und Ga befinden sich in einem Wasserbad, dessen Temperatur auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ geregelt werden kann. Damit wird gewährleistet, daß der Dampfdruck genau eingestellt werden kann und während des Prozesses konstant bleibt. Die Cu-Quelle wird auf 60°C geheizt, um den Dampfdruck im Quellbehälter (Bubbler) zu erhöhen. Eine höhere Quelltemperatur für einen größeren Materialabtransport aus dem Quellbehälter konnte nicht gewählt werden, da es sonst zur Vorausfällung von Cu kommt. Um zu verhindern, daß sich die Cu-haltige metallorganische Verbindung auf dem Weg zum Reaktor an den Leitungen niederschlägt, werden diese auf 70°C geheizt.

Der Reaktor besteht aus einem rechtwinkligen Quarzrohr (Liner), einem Probenhalter (Suszeptor) aus Graphit und der Substratheizung. Die Form des Quarzrohres ergibt sich aus der Anforderung, einen laminaren Fluß über der Probe zu erhalten, um eine möglichst hohe Homogenität der Schicht

zu erreichen. Um die Homogenität weiter zu erhöhen, kann die Probe während des Prozesses rotiert werden. Die Substratheizung ist eine Infrarotstrahlungsheizung, mit der Temperaturen bis $850^{\circ}C$ eingestellt werden können.

Das Abgassystem besteht aus einer Drehschieberpumpe und der Abgasreinigung. Mit dem Drosselventil kann der Reaktordruck von $5 - 1000\text{mbar}$ geregelt werden. Die Abgase werden in einem Partikelfilter vorgereinigt und in einer 9%igen NaOCl-Lösung durch Berieselung gewaschen (Scrubber-System).

Die Anlage wird über eine WINDOWS-Oberfläche am Personalcomputer gesteuert. Die Wachstumsprozesse werden über Programme gesteuert, die vor Prozessbeginn in den Rechner eingelesen werden. Sie enthalten alle für die Prozessführung relevanten Einstellungen.

2.1.4 Prozeßparameter des Wachstums von CuGaSe_2 und ZnSe

Die wesentlichen Prozeßparameter sind: Depositionstemperatur, Druck im Reaktor, Partialdruckverhältnisse der metallorganischen Verbindungen im Reaktor, der Gesamtfluß im Reaktor und die Wachstumszeit, vgl. Abschnitt 2.1.1.

Die Prozeßparameter für das Wachstum von CuGaSe_2 auf GaAs wurden von A. Bauknecht in Zusammenarbeit mit S. Chichibu optimiert. Die Prozeßparameter für das Wachstum von CuGaSe_2 auf Glas wurde im Rahmen dieser Arbeit optimiert. Der Druck sowie der Gesamtfluß im Reaktor wurden vom Wachstumsprozeß auf GaAs übernommen. Die Wachstumstemperatur für polykristallines CuGaSe_2 auf Glassubstraten wurde zwischen $570^{\circ}C$ und $450^{\circ}C$ variiert, während alle epitaktischen Schichten bei $570^{\circ}C$ gewachsen wurden.

Zur Einstellung der Komposition wurde das Cu/Ga-Verhältnis über die Partialdruckverhältnisse $p_{\text{Cu}}/p_{\text{Ga}}$ (auch I/III) im Reaktor variiert, während das Partialdruckverhältnis $p_{\text{Se}}/(p_{\text{Cu}} + p_{\text{Ga}})$ (auch VI/(II+III)) konstant gehalten wurde. Das Se wird bei dem Wachstum von CuGaSe_2 in einem 100-fachem Überschuß im Verhältnis zu den Metallen angeboten. Aufgrund der niedrigen Dissociationstemperatur des Cu-Precursors, muß in einem 10 fachen Überschuß gegenüber Ga angeboten werden.

Für das Wachstum auf Molybdän beschichteten Glassubstraten war ein geringerer Cu-Überschuß nötig als für das Wachstum auf GaAs, um die gleiche Komposition der Schicht zu erreichen. Für den Standard-Prozeß wurde für Glassubstrate ein Partialdruckverhältnis im Reaktor von I/III = 9,6 eingestellt, während für GaAs-Substrate ein Verhältnis von I/III = 12,8 nötig war, um das gleiche integrale Cu/Ga-Verhältnis des CuGaSe_2 zu erreichen.

Die Wachstumsparameter für die Standard-Prozesse für GaAs-Substrate und Molybdän beschichteten Glassubstrate sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt. Wegen der niedrigen Zerlegungstemperatur des Cu-Precursors kommt es zu Voraussfällungen, so daß der Prozeß mit einem hohen Cu-Fluß in den Reaktor betrieben wird. Das Se-Überangebot spiegelt sich daher besser in dem Partialdruckverhältnis $p_{\text{Se}}/p_{\text{Ga}}$ wieder. Aus diesem Grund ist dieser auch in Tabelle 2.2 mitaufgeführt.

Aufgrund der niedrigen Zerlegungstemperatur des Cu-Precursors bildet sich ohne Verwendung der Substratrotation ein integraler Kompositionsgradient der gewachsenen CuGaSe_2 -Schicht entlang der

Tabelle 2.2: Die wichtigsten Prozeßparameter für das Wachstum von CuGaSe_2 auf Mo-beschichtetem Glas und auf GaAs für den Standard-Prozeß. Mit den römischen Zahlen sind die Partialdruckverhältnisse der Precursor bezeichnet, mit I=Druck des Cu-Precursors, II=Druck des Ga-Precursors und VI=Druck des Se-Precursors. T ist die Wachstumstemperatur, P_R der Druck im Reaktor, Q_{tot} der Gesamtfluß durch den Reaktor, und mit "Dauer" ist die Wachstumszeit bezeichnet.

Substrat	I/III	VI/(III)	VI/(I+III)	$T [^\circ C]$	$P_R [mbar]$	$Q_{tot} [ml/h]$	Dauer[<i>min</i>]
Glas	9,6	72,1	6,8	450	50	5000	480
GaAs	12,8	94,1	6,8	570	50	5000	240

Flußrichtung aus. Diese Inhomogenität wurde für die in Kap. 5 vorgestellten Untersuchungen verwendet, um an einer Probe den Einfluß verschiedener Behandlungen in Abhängigkeit der Komposition des CuGaSe_2 untersuchen zu können.

Für das Wachstum von ZnSe wurden sowohl für die Abscheidung auf eptaktischen als auch für die auf polykristallinem CuGaSe_2 eine Prozeßführung verwendet, die von Kampschulte für eine Wachstumstemperatur von $340^\circ C$ optimiert wurde [79]. Die Parameter dieses Prozesses sind in Tab. 2.3 aufgeführt.

Tabelle 2.3: Die wichtigsten Prozeßparameter des Standard-Prozesses für das Wachstum von ZnSe auf GaAs bzw. CuGaSe_2 . Mit den römischen Zahlen sind die Partialdruckverhältnisse der Precursor bezeichnet, mit II=Druck des Zn-Precursors und VI=Druck des Se-Precursors. T ist die Wachstumstemperatur, P_R der Druck im Reaktor, Q_{tot} der Gesamtfluß durch den Reaktor, und mit "Dauer" ist die Wachstumszeit bezeichnet.

II/VI	$T [^\circ C]$	$P_R [mbar]$	$Q_{tot} [ml/h]$	Dauer[<i>min</i>]
1,2	340	300	3500	3

Substrate

Als Substrate wurden für das epitaktische Wachstum GaAs-Wafer der Firma Freiberger Compound Materials GmbH mit [001]-Orientierung verwendet. Die in dieser Arbeit vorgestellten Proben sind auf Zn-dotiertem GaAs gewachsen mit einer Ladungsträgerkonzentration von $p = (1 - 8) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Die Beweglichkeit bei Raumtemperatur beträgt $\mu_p = 90 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$.

Die Substratvorbehandlung bestand aus einem Ätzschritt von zwei Minuten in 95%iger H_2SO_4 -Lösung bei Raumtemperatur und einem anschließenden Spülgang in deionisiertem Wasser (18 M Ω). Mit Stickstoff wurden die Substrate anschließend trockengeblasen. Diese Reinigung erfolgte unmittelbar vor dem Einbau in die MOCVD-Anlage.

Für die polykristallinen Schichten wurden gereinigte Float-Glasssubstrate verwendet. Vor dem Wachstum des CuGaSe_2 in der MOCVD-Anlage wurden sie mit 30 nm Cr bedampft und anschließend mittels Sputter-Technik mit $1 \mu\text{m}$ Mo beschichtet. Die Cr-Schicht dient als Diffusionsbarriere gegen Verunreinigungen aus dem Glas.

2.2 Konventionelle Solarzellenprozessierung

Nach der Abscheidung des Absorbers wurden die Proben mit den im Folgenden kurz beschriebenen Standard-Prozessen (Baseline-Prozeß) zu Solarzellen weiterverarbeitet.

Um die Cu_xSe -Phase von der CuGaSe_2 -Oberfläche zu entfernen, wird vor der Beschichtung mit dem CdS die Cu-reichen Proben mit 5%iger Kaliumcyanid-Lösung (KCN) 3min geätzt und mit deionisiertem Wasser gespült.

Anschließend wird der Puffer im chemischen Bad abgeschieden. Die chemische Lösung für die Badabscheidung des CdS besteht aus einer Mischung von in Ammoniak gelöstem Kadmiumacetat und in Wasser gelöstem Thioharnstoff. Die Abscheidetemperatur beträgt 60°C , die Abscheidedauer beträgt 7min . Anschließend werden die Proben mit deionisiertem Wasser abgespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Mit diesem Prozeß erhält man eine 50nm dicke CdS-Schicht.

Das ZnO für den n-Halbleiter der Solarzelle wird mittels Sputter-Technik aufgebracht. Die Schicht setzt sich zusammen aus einer 100nm dicken undotierten i-ZnO-Schicht und anschließend einer 400nm dicken Ga-dotierten ZnO-Schicht. Das undotierte ZnO hat eine Ladungsträgerkonzentration von $n = 5 \cdot 10^{17}$, während das Ga-dotierte ZnO eine Ladungsträgerkonzentration von $n = 1 \cdot 10^{20}$ besitzt.

Für die Kontaktierung des ZnO wird ein Gitter aus Ni/Al aufgedampft. Die Ni-Schicht ist 10nm dick und verhindert die Oxidation des Al auf dem ZnO. Die Al-Schicht ist $1\mu\text{m}$ dick und dient zum verlustarmen Abtransport der gesammelten Ladungsträger.

Für die Vergleichsexperimente mit ZnSe-Puffern wurde neben dem ZnSe, welches mittels MOCVD abgeschieden wurde auch ZnSe untersucht, welches durch chemische Badabscheidung auf den Absorber aufgewachsen wurde.

Der Abscheideprozeß findet in zwei Schritten statt. Die Probe wird zuerst einige Minuten in wässriger alkalischer Lösung bestehend aus ZnSO_4 , $(\text{NH}_2)_2$ und NH_3 getaucht. Die eigentliche ZnSe Abscheidung beginnt erst, nachdem Selenharnstoff zugegeben wird. Der Prozess findet bei einer Temperatur von 70°C statt. Auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ wächst mit diesem Prozess eine $8 - 10\text{nm}$ dicke ZnSe-Schicht. Eine detaillierte Charakterisierung der ZnSe-Schicht, sowie eine genauere Beschreibung des Abscheideprozesses ist bei Eisele et al. zu finden [80]. Der erste Schritt der ZnSe-Abscheidung wird als Zn-Vorbehandlung bezeichnet.