

Kapitel 3

Chemische Badabscheidung von Zn(Se,OH)-Pufferschichten

Im folgenden Kapitel werden die Eigenschaften von ZnSe und der Abscheideprozeß von Zn(Se,OH)-Pufferschichten vorgestellt. Das Material wird in einem naßchemischen Depositions-prozeß aufgebracht, der bis heute zu den höchsten Wirkungsgraden von Chalkopyritsolarzellen führt. Der Ablauf der Präparation und die im chemischen Bad stattfindenden Reaktionen werden beschrieben.

3.1 Eigenschaften von ZnSe

ZnSe ist ein II-VI-Halbleiter mit einer direkten Bandlücke. Sie beträgt bei Raumtemperatur 2.7 eV. Für naßchemisch präparierte Schichten wurde eine Bandlücke von 2.9 eV gefunden [Lok98]. Aufgrund der direkten Bandlücke besitzt ZnSe ein hohes Absorptionsvermögen mit einem Absorptionskoeffizienten von $\alpha = 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. ZnSe kristallisiert in der kubischen Zinkblendestruktur oder in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Die thermodynamisch stabile Phase ist die kubische [LS91]. Hexagonales ZnSe ist metastabil und wandelt sich unter Wärme-einwirkung in die kubische Modifikation um [Har70, Tak99]. In Abbildung 3.1 ist die dichteste Kugelpackung der hexagonalen Wurtzit- und der kubischen Zinkblendestruktur von ZnSe dargestellt. Für hexagonales ZnSe ergibt sich die dichteste Kugelpackung aus der Reihenfolge A-B-A-B... in [001]-Richtung. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle betragen $a = 3.97 \text{ \AA}$, $c = 6.51 \text{ \AA}$ [Yeh92].

Für die kubische ZnSe-Modifikation besteht die dichteste Kugelpackung in [111]-Richtung aus der Stapelreihenfolge A-B-C-A-B-C-.... Die Gitterkonstante der Elementarzelle beträgt $a = 5.67 \text{ \AA}$ [Yeh92].

Neben der Verwendung in Solarzellen wurde ZnSe auch für die Anwendung in optoelektronischen Bauelementen wie z.B. blauen LED's oder Lasern untersucht. Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, defektarme Schichten herzustellen, da Abweichungen von der Stöchiometrie bevorzugt zur Ausbildung von intrinsischen Defekten führen. Undotiertes ZnSe ist intrinsisch n-leitend,

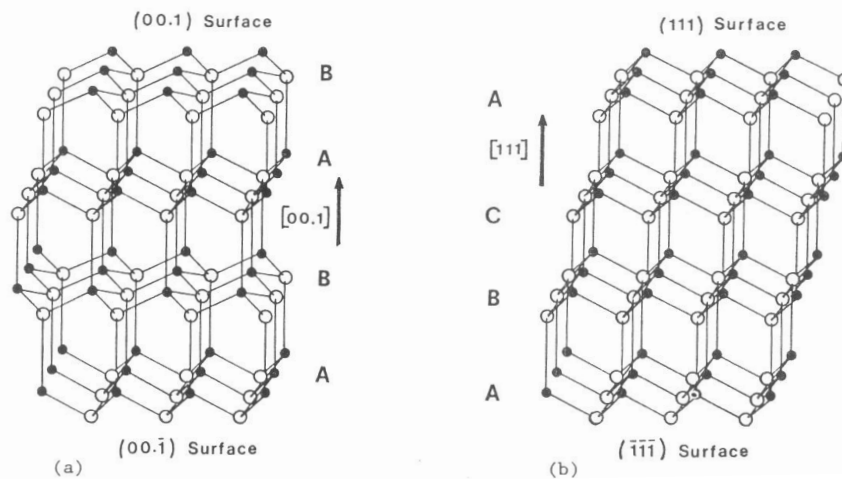


Abbildung 3.1: Darstellung der hexagonal (a) und kubisch (b) dichtesten Kugelpackung von ZnSe.

da sich Selenfehlstellen ausbilden, die als Donatoren wirken [Tya91].

Auch ZnSe neigt zur Selbstkompensation, weshalb eine Dotierung mit Fremdatomen schwierig ist. Dennoch konnte n-leitendes ZnSe mit Hilfe von Ga und Al, p-leitendes ZnSe durch Dotierung mit Stickstoff erzeugt werden [deM88, Par85]. Die Dotierung mit Zinkoxid bzw. die Ionenimplantation von Sauerstoff führt zur Entstehung eines flachen Akzeptorniveaus bei ca. 100 meV [Che95a, Aki92].

Für die Deposition von ZnSe wird eine Vielzahl von Methoden verwendet. Für defektarme epitaktische Schichten wurde die Molekularstrahlepitaxie erfolgreich eingesetzt [Cam90]. Mittels chemischer Gasphasendeposition oder metallorganischer Gasphasendeposition können sowohl epitaktische als auch polykristalline Schichten hergestellt werden [Rum00, Eng99].

In dieser Arbeit wurde als Depositionsmethode die naßchemische Badabscheidung gewählt, da diese Abscheidemethode zur Deposition von Zn(Se,OH) in Chalkopyritsolarzellen bislang sehr erfolgreich eingesetzt wurde und zu sehr guten Wirkungsgraden führt [Enn01].

3.2 Naßchemischer Depositionsprozess

Für die naßchemische Deposition von Zn(Se,OH)-Pufferschichten werden zwei Lösungen präpariert: In Lösung 1 wird Zinksulfat (ZnSO_4) (0.4 M), Hydrazinhydrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (25 %) und Ammoniak ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (25 %) in deionisiertem Wasser gelöst; Lösung 2 enthält Selenharnstoff ($\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$) (0.08 M) und Natriumsulfit (Na_2SO_3) (0.08 M) ebenfalls gelöst in deionisiertem Wasser, wobei Natriumsulfit als Antioxidationsmittel dient, um eine schnelle Selenfreisetzung zu verhindern [Don95]. Bei der Herstellung von Lösung 1 wird zunächst Hydrazinhydrat zu einer wässrigen Zinksulfatlösung hinzugegeben. Dadurch entsteht ein weißer Niederschlag, der sich nach Zugabe von Ammoniak auflöst, so daß die eingetrübte Lösung wieder transparent wird. Lösung 1 wird nun in einem 70°C heißen Wasserbad erhitzt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur werden die CIGSS-Absorber eingetaucht, die auf einem langsam rotierenden Pro-

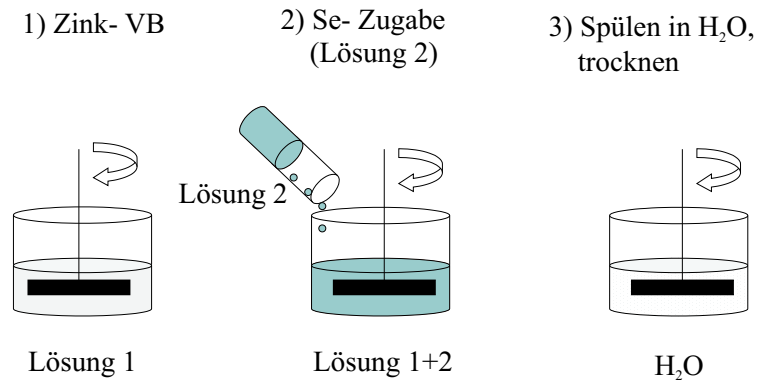


Abbildung 3.2: Darstellung der chemischen Baddeposition von $Zn(Se,OH)$ -Pufferschichten mit einer Zink-Vorbehandlung (Zink-VB) des Absorbersubstrats.

benhalter befestigt sind (Abbildung 3.2). Die Substrate werden also in Lösung 1 vorbehandelt. Nach wenigen Minuten wird Lösung 2 dazugegeben. Das chemische Bad wird nun nach ca. 15 sec milchig. Ist die gewünschte Abscheidedauer der Pufferschicht erreicht, so werden die Absorbersubstrate aus der Lösung genommen, mit destilliertem Wasser gespült und trocken geblasen. Ein schneller Ablauf des Spülschritts ist wichtig, da sich Trockenspuren wie z.B. weiße Schlieren auf dem Absorbersubstrat bzw. der Pufferschicht bilden können.

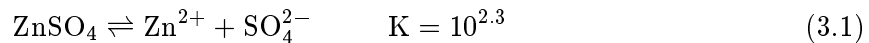
Qualitative Aussagen über die Dicke der aufgewachsenen Pufferschicht lassen sich aus dem Farbton der Probe ziehen, der sich mit zunehmender Schichtdicke von grau über braun zu blau ändert. Meßparameter der Deposition sind Abscheidezeit, pH-Wert und Temperatur der Lösung. Temperatur und pH-Wert werden vor und nach der Deposition gemessen. Der pH-Wert vor Prozeßbeginn liegt bei ungefähr 10 und nimmt in dessen Verlauf nur wenig ab.

Die Vorbehandlung des Absorbers in Lösung 1, die Zinksulfat, Hydrazinhydrat und Ammoniak aber keinen Selenharnstoff enthält, wird im folgenden *Zink-Vorbehandlung (Zink-VB)* genannt. Untersuchungen an Solarzellen, deren Absorber nur einer solchen Zink-Vorbehandlung unterzogen wird, dienen dazu, die verschiedenen Einflüsse des chemischen Bades auf die Solarzeleigenschaften voneinander zu trennen. Darüberhinaus werden ebenfalls Solarzellen untersucht, deren Absorber nur einer Hydrazinhydrat-Ammoniak-Behandlung ausgesetzt waren, ohne Zugabe von Zinksulfat.

Im Standard-Depositionsprozeß, wie er in Abbildung 3.2 dargestellt ist, wird die Zink-Vorbehandlung der eigentlichen Deposition der $Zn(Se,OH)$ -Pufferschicht vorgeschaltet. Dadurch wird gewährleistet, daß die Oberflächeneigenschaften der Solarzellen, deren Absorber nur einer Zink-Vorbehandlung unterzogen wurde, vergleichbar sind mit Solarzellen, die eine $Zn(Se,OH)$ -Pufferschicht inklusive Zink-Vorbehandlung enthalten. Daneben wurden jedoch auch Solarzellen mit $Zn(Se,OH)$ -Pufferschicht hergestellt, für die keine Zink-Vorbehandlung vorgenommen wurde. Dabei wurde Lösung 2 zu Lösung 1 vor dem Eintauchen des Absorbers zugegeben. Die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen werden in Kapitel 8.1.4 besprochen.

3.3 Reaktionen im chemischen Bad

ZnSe-Schichten können durch die Zersetzung von Selenharnstoff in einer alkalischen Lösung hergestellt werden, die ein Zinksalz und einen geeigneten Komplexbildner enthält. Der Depositionsprozess basiert auf der langsamen Freisetzung der Selenionen und der Kontrolle der verfügbaren freien Zinkionen durch den Komplexbildner. Um die Gesamtreaktion dieses Prozesses zu verstehen, werden zunächst einzelne Teilreaktionen betrachtet, die beim Mischen der Lösung ablaufen. Neben den vorgestellten Reaktionen finden weitere Prozesse im chemischen Bad statt, wobei Nebenreaktionsprodukte entstehen können. Es wird z.B. die Bildung von Hydrazin-Amminokomplexen [O'B00] und Hydroxo-Amminokomplexen [Gub68] diskutiert. Das hier vorgestellte Schema soll lediglich das Reaktionsprinzip deutlich machen. Die angegebenen Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen beziehen sich alle auf eine Temperatur von 25°C. Zur Präparation der Abscheidelösung wird zunächst ZnSO_4 in Wasser gegeben. ZnSO_4 ist ein in Wasser sehr gut lösliches Salz [Sil64]:

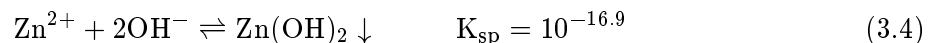


Das thermodynamische Gleichgewicht liegt fast vollständig auf der rechten Seite. Zinksulfat kann somit als Quelle für die zum Schichtwachstum benötigten Zinkionen verwendet werden.

Um die Bildung des in der Lösung beobachteten Niederschlags und dessen Auflösung bei Hydrazin- und nachfolgender Ammoniakzugabe zu verstehen, sind folgende Reaktionsgleichungen nötig:



Hydrazin und Ammoniak sind Basen, die in wässriger Lösung OH^- -Ionen bilden [Aud51, Rie90]. Dadurch ergibt sich ein pH-Wert, der bei 10 liegt. Bei Zugabe von Hydrazin zu einer wässrigen Zinksulfatlösung, wird Zinkhydroxid gebildet, das als weißer Niederschlag ausfällt:

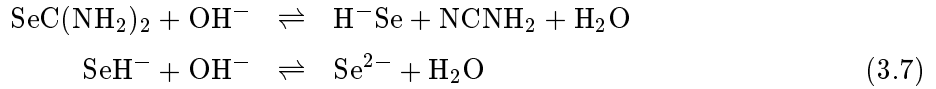


Daneben bildet Zink mit Hydrazin einen Komplex mit drei Liganden (Gleichung 3.5). Wird nun Ammoniak zu der Lösung dazugegeben, löst sich der weiße Hydroxidniederschlag unter Bildung eines Zinkammoniumkomplexes mit vier Liganden auf (Gleichung 3.6):



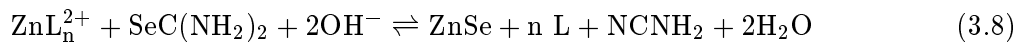
Der Ammoniakkomplex (Gl. 3.6) ist aufgrund der höheren Gleichgewichtskonstante stabiler als der Hydrazinkomplex (Gl. 3.5). Durch die Bildung des Ammoniakkomplexes geht die Konzentration freier Zinkionen zurück. Sie werden durch die Rückreaktion des Zinkhydroxids nach Gleichung (3.4) nachgebildet bis das thermodynamische Gleichgewicht wieder erreicht ist. Der Anteil an ausgefallenem Zinkhydroxid geht dadurch zurück, d.h. der weiße Niederschlag löst sich

auf bis die Lösung transparent wird. Die Zinkionen sind nun in Lösung fast vollständig komplexiert. Wird nun die Selenharnstofflösung dazugegeben, kommt es im alkalischen Medium zu einer Freisetzung der Selenionen durch folgende Reaktion:



Für diese Reaktion sind keine Gleichgewichtskonstanten angegeben. Für die Reaktion von $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ zu H_2Se beträgt $K = 1.6 \cdot 10^{-27}$ [Kit70], so daß auch in Gleichung (3.7) von einer niedrigen Konstante ausgegangen werden kann. Diese sorgt dafür, daß das thermodynamische Gleichgewicht auf der linken Seite liegt.

Die Gesamtreaktion der Pufferschichtdeposition ergibt sich also zu:



L gibt in diesem Fall den Liganden an (N_2H_4 oder NH_3) und n deren Anzahl. Zinkkomplexe bzw. freie Zinkionen reagieren somit nach Gleichung (3.8) in einem alkalischen Medium mit Selenharnstoff zu ZnSe. Wichtig ist dabei, daß diese Reaktion nicht instantan erfolgt und ZnSe als Niederschlag ausfällt, sondern Selenionen möglichst langsam freigesetzt werden und die Konzentration freier Zinkionen durch den Komplexbildner kontrolliert wird. Das thermodynamische Gleichgewicht in Gleichung (3.6) liegt auf der rechten Seite, in Gleichung (3.7) auf der linken Seite, so daß immer nur wenig freie Ionen zur Verfügung stehen. Bei einer Reaktion zu ZnSe werden sie nachgebildet, da sich das Gleichgewicht nach dem Prinzip von Le Chatelier verschiebt.

Das Löslichkeitsprodukt für ZnSe ist mit $K_{sp} = 10^{-31}$ jedoch sehr niedrig, so daß es schon bei geringen Konzentrationen von Se bzw. Zn zu einer Ausfällung von ZnSe und damit Trübung der Lösung kommt. Die Selenionen, die in diesem Fall in geringerer Konzentration als die Zinkionen im Bad vorliegen, sind nach einigen Minuten verbraucht und stellen das limitierende Element der Reaktion dar. Eine weitere Bildung von ZnSe findet dann nicht mehr statt. Um eine neue ZnSe-Bildung zu erreichen, müssen neue Lösungen angesetzt werden.

Auf den Wachstumsprozeß von Zn(Se,OH)-Pufferschichten wird an dieser Stelle nicht eingegangen, sondern auf Kapitel 7.2 verwiesen. Dort werden zunächst verschiedene Wachstumsmodelle aus der Literatur diskutiert und anschließend der Wachstumsprozeß der in dieser Arbeit verwendeten Zn(Se,OH)-Pufferschichten vorgestellt.