

16.1.91

Nationaler Energie-Forschungs-Fonds

NEFF

Bäumleingasse 22

4001 Basel

Tel: 061 23 30 60

An den
Nationalen Energie-Forschungs-Fonds
Bäumleingasse 22
4001 BASEL

Schlussbericht

Gesuch-Nr. 378

Zwischenbericht Phase 2 a

Bitte leer lassen!

Bericht und Abrechnung

1. **Projekt-Träger:** AFIF Arbeitsgemeinschaft für industrielle Forschung
der GFF an der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich
ETH Höggerberg (HPT), 8093 Zürich

Berichtersteller:

PD Dr. H. Zogg / Dr. A. Tiwari

Titel des Projektes:

Einkristalline Kadmitellurid Dünnschicht-Solarzellen

Datum der Gesuchsbewilligung
durch Stiftungsrat: 28.1.1988

Beginn der Projektarbeiten: 31.1.1988

Datum bereits erstatteter
Zwischenberichte: 1.2.1989, 8.3.1990

Ende der Berichtsperiode: 31.12.1990

Bewilligter Beitrag	Fr.	686'000.--
Hiervon bezogen	Fr.	686'000.--
Beanspruchte Restzahlung	Fr.	--
Definitiv nicht beanspruchte Restzahlung	Fr.	--

INHALT

Zusammenfassung	2
1. Einleitung	3
2. Dotieren von epitaktischen CdTe Schichten	3
2.1 Uebersicht über Dotiermöglichkeiten	3
2.2 eigene Versuche	4
a) intrinsische Dotierung	5
b) extrinsische Dotierung durch Koevaporation	5
b1) n-Dotierung mit In	5
b2) p-Dotierung mit Sb	6
b3) p-Dotierung mit As	7
3. Herstellung von Solarzellen	8
4. Vergleich mit publizierten Werten von CdTe Solarzellen	12
5. Kadmium und die Umweltverträglichkeit	14
6. Kosten von Dünnschichtzellen	15
7. Interesse aus der Industrie	17
8. Weiteres Vorgehen	17
9. Finanzielles	18
Literatur	19

Anhang 1: Umweltverträglichkeit: Stellungnahme des BUWAL

Anhang 2: im Rahmen dieses Projektes neu publizierte Arbeiten

Zusammenfassung

Dünnschicht-Solarzellen aus Verbindungshalbleitern haben noch ein grosses Entwicklungspotential vor sich. Ziel sind hohe Wirkungsgrade bei konkurrenzfähigen Kosten. Im vorliegenden Projekt wird die Eignung von einkristallinen CdTe-Schichten für solche Zellen untersucht.

Die CdTe Schichten wurden mit Hilfe von epitaktischen $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ Pufferschichten auf Si-Substrate gewachsen. Nachdem im Projektverlauf bisher zwar gute undotierte, aber noch keine dotierten Schichten hergestellt werden konnten, wurde eine Projektphase ("Phase 2a") eingeschoben, welche speziell dem Problem der Dotierung gewidmet ist. Ueber diese Phase wird hier berichtet.

Nach diversen Versuchsserien mit verschiedenen Dotierstoffen und Prozeduren konnten durch Koevaporation von drei Materialien, -nämlich CdTe, Cd und As-, niederohmige ($\rho = 20 \Omega\text{cm}$) p-leitende Schichten erhalten werden. Die Erarbeitung der dazu nötigen Abscheidebedingungen war aufwendig. Die Flussraten der 3 Quellen sind jedoch wenig kritisch. Es wird keine aufwendige Steuerung benötigt.

Mit diesen Schichten wurden erste CdS/CdTe Solarzellen hergestellt. Die Schichten wurden dazu vom Si-Substrat abgelöst, einfachheitshalber wurde der Heteroübergang auf der "schlechteren" Schichtseite (d.h. an der ursprünglichen nichtgitterangepassten CdTe/ BaF_2 Grenzfläche) angebracht. Die besten erhaltenen Parameter der Zellen sind:

Klemmenspannung	690 mV
Kurzschlussstromdichte	18 mA/cm ²
Füllfaktor	0.47.

Der gemessene **Wirkungsgrad** ohne Antireflexionsschicht beträgt 7%, mit aufgebrachtener Antireflexionsschicht würde er sich auf mindestens **8.4%** erhöhen.

Die derzeitige Fabrikationstechnik der Zellen ist noch unvollkommen, die Weiterentwicklung nun aber klar vorgegeben. Durch Optimieren der CdS-Schicht, der Temperbedingungen zur Formierung des Heteroüberganges, sowie Anbringen des Heteroüberganges auf der "guten" Schichtseite liegt eine Erhöhung des Wirkungsgrades auf mindestens 10-13% in Reichweite selbst wenn auf eine Feinoptimierung verzichtet wird.

Damit ist gezeigt, dass mit einkristallinen CdTe-Zellen hohe Wirkungsgrade effektiv erzielbar sind. Die Herstellungskosten bei einer optimierten Produktion werden mit denen von CuInSe_2 -Zellen vergleichbar sein (die besten CuInSe_2 -Zellen stellt man ebenfalls mit Vakuumabscheidetechniken her). Die durch Cd hervorgerufenen Umweltprobleme sind dank der geringen involvierten Mengen lösbar, die Umweltverträglichkeit unserer Technik wurde vom BUWAL bestätigt.

Die bisher erzielten Resultate sowie Abklärungen bezüglich Wirtschaftlichkeit und Umweltproblematik lassen somit eine positive Beurteilung für die Weiterverfolgung der Technik zu.

1. Einleitung

Wie bereits im letzten Zwischenbericht erwähnt (2. Zwischenbericht vom Jan. 1990 für die Periode Jan. 1989 bis Jan. 1990, "Phase 2") waren wir in der Lage, epitaktische CdTe Schichten in guter Qualität mittels Vakuumverdampfung (Molekularstrahlepitaxie) herzustellen. Als Substrate dienten (100)-orientierte Silizium-Scheiben, die vorgängig mit einer epitaktischen Fluorid-Pufferschicht versehen wurden. Die Pufferschicht ist zur Erzielung hochqualitativer Epitaxie nötig, zudem können die CdTe Schichten durch Aetzen der Pufferschicht vom Substrat gelöst werden. Mit dieser Ablösetechnik können die dünnen CdTe-Schichten auf eine billigere Unterlage transferiert und das teurere einkristalline Si-Substrat wiederverwendet werden. Beide Seiten der Schicht können mit Kontakten versehen werden, was die Fabrikation der Solarzellen vereinfacht.

Die *Dotierung* der CdTe Schichten erwies sich als wesentlich schwieriger als erwartet. Deshalb konnten wir in der Phase 2 des Projektes noch keine Solarzellen mit vernünftigem Wirkungsgrad herstellen, um das prinzipielle Funktionieren unserer Idee zu verifizieren. Auf Anregung des Projektpaten wurde deshalb eine Zwischenphase ("Phase 2a") eingeschoben, in der vorwiegend die Dotierung der Schichten entwickelt werden sollte. Ueber diese Arbeit, nämlich Entwicklung einer brauchbaren Dotiertechnik sowie die Demonstration von mit solchen Schichten hergestellten Solarzellen soll im folgenden berichtet werden.

2. Dotieren von epitaktischen CdTe Schichten

2.1 Uebersicht über Dotiermöglichkeiten:

Prinzipiell kann CdTe, im Gegensatz zu vielen anderen II-VI Verbindungshalbleitern, sowohl n als auch p dotiert werden. Allerdings ist die Dotierung schwieriger als in Silizium oder III-V Halbleitern. Bei Halbleitern der II-VI Gruppen tritt Selbstkompensation auf, die Dotieratome sind zwar im Material eingebaut, aber elektrisch nicht aktiv. Selbstkompensation ist umso schwieriger zu umgehen, je höher die Bandlücke ist. Die Bandlücke von CdTe ist mit 1.6 eV jedoch genügend klein, dass verschiedene Dotiertechniken mindestens in massivem Material funktionieren und auch angewendet wurden.

In der Literatur beschriebene Dotiertechniken umfassen:

a) intrinsische Dotierung:

Durch Wärmebehandeln im Cd- bzw. Te-Dampf erhält man n- oder p-Leitung über einen weiten Konzentrationsbereich.

b) extrinsische Dotierung:

Geeignete Dotierelemente sind In für n-Leitung, und Sb, As, Cl, oder I für p-Leitung.

Für Kristallzucht von massiven CdTe-Einkristallen können diese Materialien der

Schmelze beigegeben werden. Ebenfalls sind Diffusionstechniken möglich, während Ionenimplantation weniger gut funktioniert und aufwendig ist.

Bei *dünnen Schichten* die mit Vakuumabscheidetechniken aufgebracht werden, wäre Koevaporation eine brauchbare und einfache Alternative. Für die Dotierelemente müssen allerdings separate Quellen verwendet werden, da die Dampfdrucke von CdTe und der Dotiermaterialien im allgemeinen stark voneinander verschieden sind. Leider sind durch Koevaporation dotierte CdTe Schichten meist kompensiert, d.h. die Dotieratome elektrisch nicht aktiv. Die Schichten bleiben hochohmig und sind für elektronische Anwendungen nicht brauchbar.

In der Gruppe von Prof. Schetzina, Raleigh NC, USA, wurde vor wenigen Jahren eine neue Methode propagiert, "photo assisted molecular beam epitaxy" (PAMBE), mit der durch Koevaporation CdTe dotiert werden könne. N- und p-dotierte, niederohmige Schichten wurden beschrieben, wobei In bzw. Sb als Dotierstoffe verwendet wurden. Die Schicht wird während des Wachstums mit Photonen (Ar-Ionen Laser) beleuchtet. Die Intensität des verwendeten Laserstrahls ist so klein dass thermische Effekte ausgeschlossen werden können. Die physikalische Grundlage dieser Methode ist allerdings unklar geblieben. Die Laserbeleuchtung ändert die Oberflächenrekonstruktion und hat damit möglicherweise Einfluss auf den Wachstumsmodus. Die Energie der Photonen des Ar-Lasers ist allerdings zu gering, als dass irgendwelche chemischen Bindungen aufgebrochen werden könnten. Es ist wahrscheinlich, dass durch die Beleuchtung die Oberflächendiffusion erhöht wird, sodass es den auftreffenden Dotieratomen leichter fällt, an einen "richtigen" Gitterplatz zu gelangen und dort "richtig", d.h. elektrisch aktiv, ins Wirtsgitter eingebaut zu werden.

2.2 eigene Versuche:

Alle Schichten wurden auf 3" Si-Wafer gewachsen, die vorgängig in der zweiten Kammer unserer Apparatur mit einer etwa 0.2 μm dünnen epitaktischen Fluorid-Pufferschicht versehen wurden. Verdampft wurde aus einer widerstandsbeheizten CdTe-Zelle bei Hintergrunddrucken im tiefen 10^{-8} Torr Bereich. Die Probertemperaturen bei der CdTe Aufdampfung lagen zwischen 200-350 $^{\circ}\text{C}$, und die Aufdampfpraten betragen ca. 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. Die dazu aufgebaute Apparatur wurde im letzten Bericht beschrieben.

Mit Hilfe des eingebauten RHEED-Systems (reflection high energy electron diffraction) wurde die sich bildende Schicht bezüglich Wachstumsmodus und Epitaxie optimiert: Die Wachstumsparameter konnten so eingestellt werden, dass zweidimensionales Wachstum mit der "richtigen" Oberflächenrekonstruktion resultierte. Ebenfalls wurde der Einfluss des Laserstrahls auf den Wachstumsmodus untersucht.

Ex-situ Untersuchungen der fertigen Proben umfassten Licht- und Rasterelektronenmikroskopie zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie, Röntgendiffraktion, Leitfähigkeitsmessungen sowie Tieftemperatur-Photolumineszenz. Letztere Messungen konnten an der EPFL Lausanne (Dr. M.J. Proctor, Gruppe Prof. Reinhart) durchgeführt werden.

Für die elektrischen Widerstandsmessungen wurde eine 4-Pol Methode mit aufgedampften Au-Kontakten verwendet. Es war wesentlich, die Probenoberflächen vor der Au-Bedampfung mit Brommethanol (0.5% Br₂ in Methanol) zu behandeln, sowie die Proben nach der Aufdampfung zu tempern (200°C, 45 min in N₂), um brauchbare Kontakte zu erhalten.

Die Details der Wachstumsprozedur sowie physikalische Interpretationen dazu wurden teilweise bereits im letzten Bericht (für undotierte Schichten) sowie in den beigelegten Publikationen beschrieben.

a) intrinsische Dotierung

Hier wurde versucht, durch Wärmebehandlung im Cd-Dampf Schichten n- bzw. p-leitend und damit niederohmig zu machen. Die Proben wurden dazu in Quarzampullen unter Vakuum zusammen mit etwas Cd eingeschmolzen. Die Wärmebehandlungen umfassten Versuche über 1-6 h bei Temperaturen zwischen 500 und 800 °C.

Alle Proben blieben jedoch hochohmig. Bei 800 °C platzten die Schichten zudem z.T. von den Substraten ab. Diese Dotiermethode erwies sich damit als kaum erfolgsversprechend.

b) extrinsische Dotierung durch Koevaporation

Dazu wurde aus einer weiteren, ebenfalls widerstandsbeheizten Quelle das Dotierelement, sowie teilweise zusätzliches Cd oder Te aus einer dritten Zelle verdampft (vgl. unten).

b1) n-Dotierung mit In

Da n-Dotierung mit In einfacher ist als p-Dotierung, wurden die nächsten Versuchsreihen mit In-Koevaporation durchgeführt. Eine In-Quelle zusätzlich zur CdTe-Quelle wurde eingebaut, und Versuche mit und ohne Ar-Laser-Beleuchtung gefahren.

Es zeigte sich, dass keine der hergestellten Schichten niederohmig wurde, typische spezifische Widerstände waren mit Größenordnung 10⁶ Ωcm ebenso hoch wie in undotierten Schichten. Die Laser-Beleuchtung verbesserte zwar die strukturelle Qualität der Schichten, nicht aber deren Dotiereigenschaften.

Die Resultate stehen damit im krassen Gegensatz zu den publizierten Ergebnissen der Gruppe von Schetzina. Hier wurden niederohmige Schichten (mit spezifischen Widerständen unterhalb von 0.5 Ωcm) mit PAMBE erhalten. Im Gegensatz zu

unseren Schichten wurde in dieser Gruppe allerdings nur auf CdTe Substrate gewachsen, welche natürlich die gleiche Gitterkonstante wie die (dotierten) Schichten aufweisen. Die strukturelle Qualität dieser homoepitaktischen Schichten ist perfekter, als wenn auf Substrate mit nicht genau angepassten Gitterkonstanten wie in unserem Fall gewachsen wird. Wachstum auf nicht-gitterangepasste Substrate wurde von dieser Gruppe nicht publiziert.

Die In-Dotierung wurde von uns nicht weiter verfolgt, sondern wir wechselten zu p-Dotierungsversuchen. Zusätzlicher wichtiger Grund für diesen Entscheid war, dass p-dotierte Schichten für p-CdTe/CdS Heterostruktur Solarzellen verwendet werden können, während n-dotierten Schichten nur für Schottky- oder Homostruktur-Solarzellen geeignet sind.

Im Lichte von Informationen, welche wir erst später erhalten hatten, scheint jedoch eine echte n-Dotierung möglich zu sein, falls zusätzlich elementares Cd mitverdampft wird (vgl. unten).

b2) p-Dotierung mit Sb

Gemäss den Resultaten der Gruppe von Schetzina können mit PAMBE ebenfalls niederohmige Sb dotierte CdTe-Schichten erhalten werden. (Wieder wurde in dieser Gruppe ausschliesslich Homoepitaxie auf CdTe Substrate mit (100)-Orientierung durchgeführt.

Unsere ersten Dotierungsversuche mit Sb ergaben allerdings wieder meist gar keine oder nur geringe Aktivierung der Dotieratome. Dies trotzdem während des Wachstums die "korrekte" (d.h. dieselbe wie von Schetzina et al. sowie auch von einer anderen Gruppe berichtete) Oberflächenrekonstruktion für Sb-dotierte Schichten festgestellt wurde, und die Tieftemperatur-Photolumineszenz-Spektren vernünftig aussahen (d.h. die für p-Dotierung charakteristischen Linien aufwiesen). Die Laser-Illumination verbesserte wieder die strukturelle Qualität, nicht aber die elektrische Leitfähigkeit.

Abhilfe aus dieser Situation brachten erst private Diskussionen mit einigen II-VI Forschern in den USA, mit denen wir dank unseren Infrarot-Sensoren Arbeiten gut bekannt sind. Das Ergebnis dieser Diskussionen ist folgendes:
Chemische Dotierung von CdTe mit Koevaporation ist nur möglich, falls gleichzeitig mit dem entsprechenden unterstöchiometrischen Element kompensiert wird. D.h., für p-Dotierung muss zusätzlich zur CdTe-Quelle (CdTe verdampft kongruent) und dem p-Dotierelement auch etwas Cd mitverdampft werden. Für n-Dotierung wird analog eine CdTe, In und Te Quelle benötigt. Werden die Flussraten optimal eingestellt, kann auf die Laser-Beleuchtung verzichtet werden, die Beleuchtung scheint jedoch den guten Parameterbereich auszudehnen und die strukturelle Qualität zu verbessern.

Ebenfalls lernten wir bei dieser Gelegenheit, dass die von Schetzina beschriebene PAMBE Methode (er benutzt wahrscheinlich nur 2 Verdampferquellen) eben doch nicht so reproduzierbar funktionieren würde, wie aus den Publikationen

hervorzugehen scheint. Wichtiger ist die Wahl der richtigen Verdampferquellen und Flussverhältnisse."

Nach Installation einer zusätzlichen Cd-Quelle in unsere Apparatur und aufwendiger Optimierung der Aufdampfbedingungen konnten schliesslich Sb-dotierte Schichten mit spezifischen Widerständen von $10^3 \Omega\text{cm}$ erhalten werden. Die Resultate sind im Anhang (Publikationen B und C) beschrieben.

Weitere Erhöhung des Sb (und Cd Kompensations-) Flusses ergab zwar eine weitere Verminderung des spezifischen Widerstandes, doch wurde dieser durch unerwünschte Metall-Ausscheidungen verursacht.

b3) p-Dotierung mit As

In den privaten Diskussionen in den USA wurde ebenfalls darauf hingewiesen, dass As sich zur Dotierung besser eigne als Sb. Zur Verdampfung des As soll eine "Cracker-Zelle" verwendet werden. Diese spaltet das bei der As-Verdampfungstemperatur ($\approx 250 \text{ }^\circ\text{C}$) im Dampf vorherrschende Tetramer As_4 in das Dimer As_2 . Das Dimer As_2 kann an der Substratoberfläche leichter in einzelne Atome spalten, welche an Te-Gitterplätzen anlagern. Der Cracker-Zusatz besteht aus einer optisch dichten Anordnung von auf mindestens $900 \text{ }^\circ\text{C}$ geheiztem Bornitrid, und wird über der Oeffnung der As-Zelle angeordnet.

Mit einer improvisiert aufgebauten Cracker-Zelle konnten erste Versuche gefahren werden. Allerdings konnten wir bisher aus technischen Gründen nicht verifizieren, ob tatsächlich vorwiegend Dimere As_2 die Zelle verlassen.

Nach längerer Optimierung konnten nun kürzlich mehrere Schichten mit *spezifischen Widerständen von nur $20 \Omega\text{cm}$* erhalten werden. Das Verfahren ist reproduzierbar.

Die Herstellungsparameter für diese Schichten sind:

Temperatur CdTe-Quelle/CdTe Flussrate:	600 $^\circ\text{C}$, $1 \cdot 10^{-6}$ Torr
Temperatur Cd-Quelle/Cd-Flussrate:	150 $^\circ\text{C}$, $5 \cdot 10^{-8}$ Torr
Temperatur As-Quelle/As-Flussrate:	250 $^\circ\text{C}$, 10^{-8} Torr
	(Crackerteil ca. 1000°C)

Probentemperatur: 310°C / 200°C
Aufdampfrate: $0.8 \mu\text{m/h}$
Laserbeleuchtung: ca. 150 mW/cm^2

" Diese USA-Reisen und Diskussionen fanden ausserhalb des vom NEFF finanzierten Rahmens statt, alle Leute, von denen wir brauchbare Informationen erhielten, sind nicht in der Solarzellen-Forschung, sondern in II-VI Heteroepitaxie für Schmalbandhalbleiter involviert. Die Resultate wurden erstmals am "US-workshop on the physics and chemistry of $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ and related compounds" im Sept. 1989 präsentiert, an dem wir aus finanziellen Gründen nicht teilnehmen konnten. Die entsprechenden Publikationen sind erst im Sommer 1990 erschienen.

Prozedur: Start bei 310°C mit CdTe Quelle allein
CdTe Shutter schliessen
Probentemperatur auf 200°C absenken
CdTe-, Cd- und As- Shutter öffnen

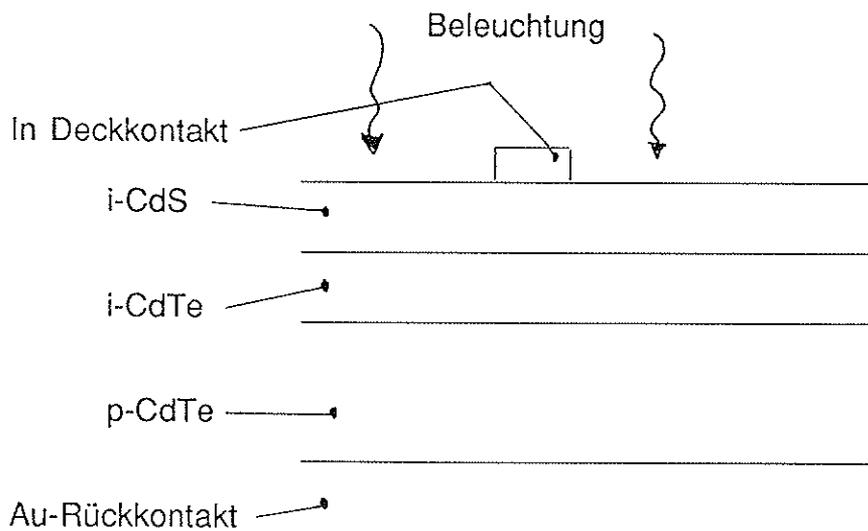
Die Flussraten werden durch den gemessenen Partialdruck des entsprechenden Molekularstrahls bestimmt, indem eine Ionisationsmessröhre in den Strahlengang eingeschwenkt wird. Die Flussverhältnisse der drei Quellen bedürfen keiner genauen Regelung.

Damit haben wir nun ein Verfahren in der Hand, p-dotierte epitaktische CdTe Schichten auf gitterfehlgepassten BaF₂/CaF₂/Silizium(100)-Substraten herzustellen. Offenbar sind wir die welterste Gruppe, die auf gitterfehlgepassten Substraten erfolgreich mit Koverdampfung dotieren kann. Auf die Laserillumination kann wahrscheinlich bei weiterer Optimierung der Flussraten verzichtet werden.

3. Herstellung von Solarzellen

Während unsere CdTe Epitaxie nun als "state of the art" betrachtet werden kann, ist unsere Herstellungsprozedur für Solarzellen noch weit davon entfernt. Innerhalb der laufenden Projektphase sollte ja lediglich demonstriert werden, dass Solarzellen guter Effizienz grundsätzlich herstellbar sind.

Mit p-dotierten und intrinsischen CdTe-Schichten bietet sich die Fabrikation von Heterostruktur CdTe/CdS Zellen an. Das CdS Fenstermaterial kann polykristallin aufgebracht werden. Die schematische Struktur der Zelle ist die folgende:



Herstellungsprozedur:

a) Wachstum des epitaktischen CdTe Schichtstapels auf das Fluorid-bedeckte Si-Substrat:

ca. 1.5 μm i-CdTe *ohne* Dotierung, gefolgt von ca. 3 μm p-CdTe wie oben beschrieben

b) Aufdampfen einer dünnen Au-Schicht als ohmscher Rückseitenkontakt in einem separaten Aufdampfsystem. Vor der Au-Bedampfung muss die Oberfläche mit Br-Methanol behandelt werden, um gute Kontakte zu erhalten.

c) Au-bedeckten Schichtstapel inklusive Si-Substrat mit Leitsilber-Paste auf Unterlage kleben (Glas oder Metall)

d) Entfernen des Si durch Auflösen der Fluorid-Pufferschicht. Lösungsmittel: Heißes Wasser oder schwache Säure

e) Aufdampfen von CdS. Für die Demonstrationszellen wurde eine Schattenmaske verwendet, die mehrere unabhängige Zellen auf dem gleichen Substrat definierte (vgl. Fig. 1). Die aktive Fläche der einzelnen Zellen beträgt etwa 0.02 cm^2 .

f) Aufdampfen von In als ohmscher Deckkontakt. Es genügen kleine Flächen, sodass der lichtundurchlässige Kontakt nur wenig der Zellenoberfläche schattiert.

g) Tempern an Luft

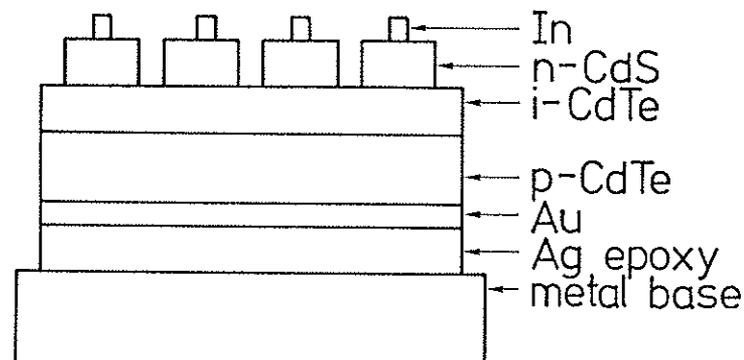


Fig. 1. Schematischer Querschnitt einer Zelle

Die Temperung ist wesentlich, um einen guten Heteroübergang zu erzeugen. Tempern an Luft ergab bessere Resultate als Tempern in N_2 . Temperatur war 250 $^{\circ}\text{C}$, die Temperzeiten sind kritisch: Bei zu langer Wärmebehandlung verschlechtern sich die Zelleigenschaften wieder.

Fig. 2 zeigt die I-V Charakteristik einer Zelle vor der Wärmebehandlung und nach 30 min und 60 min Temperung. Die I-V Charakteristik einer anderen Zelle ist in Fig. 3 dargestellt.

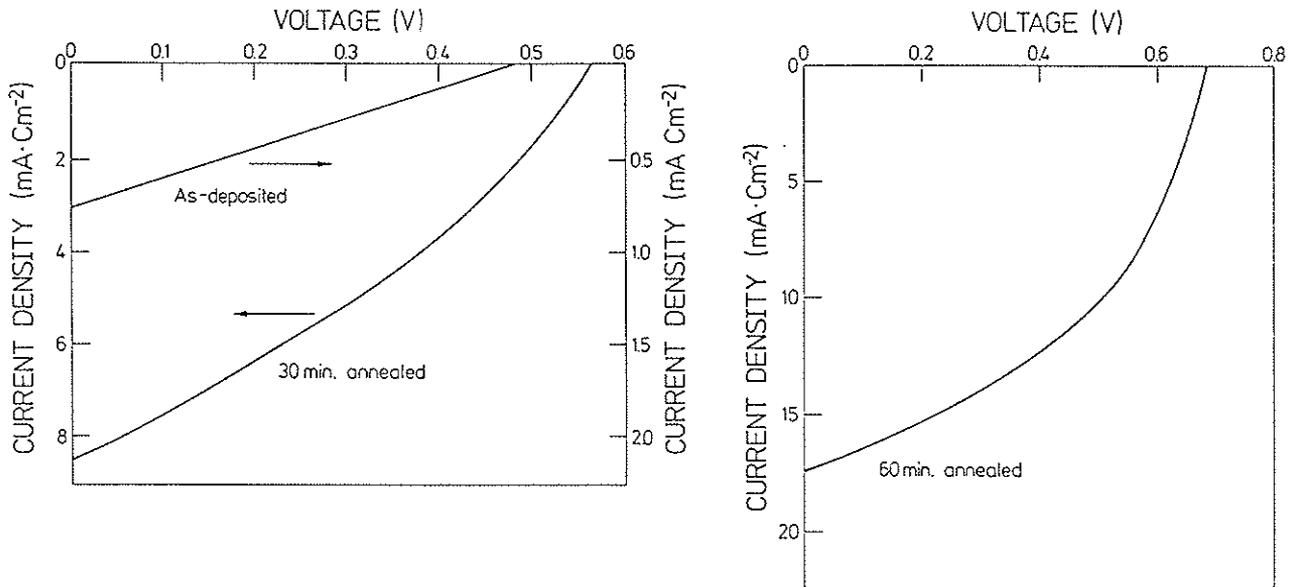


Fig. 2. I-V Charakteristiken einer Zelle ohne und nach 30 bzw. 60 min. Temperung.

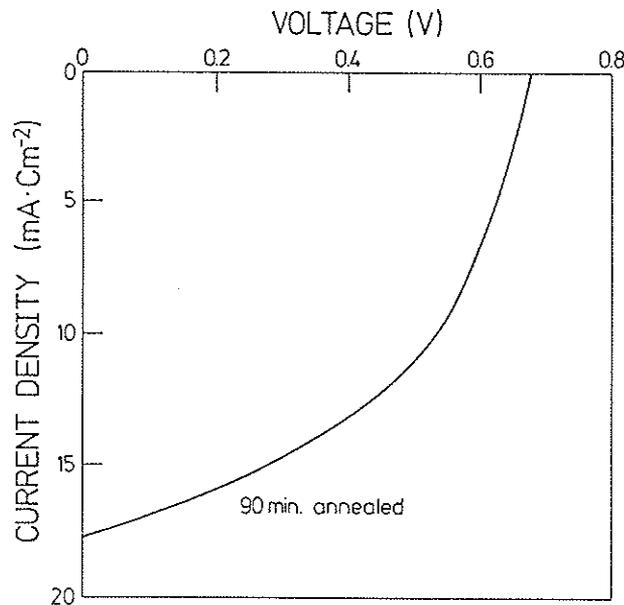


Fig. 3. I-V Charakteristiken einer anderen Zelle nach 90 min. Temperung.

Die gemessenen Parameter sind:

	Zelle Fig. 2	Zelle Fig. 3
offene Klemmenspannung V_{oc}	690 mV	675 mV
Kurzschlussstromdichte I_{sc}	17.4 mA/cm ²	17.7 mA/cm ²
Füllfaktor ff	0.44	0.47
<hr/>		
Wirkungsgrad (ohne AR-Schicht)	6.6%	7 %

Die Werte wurden bei einer Beleuchtung von ca. 80 mW/cm² gemessen, wobei die Lichtintensität mit Hilfe einer kommerziellen Si-Solarzelle bekannter Effizienz geeicht wurde.

Die angegebenen Wirkungsgrade wurden *ohne* Antireflexionsschicht gemessen. Mit aufgedampfter AR-Schicht würden sie sich um ca. 20% erhöhen, sodass wir zum Vergleich mit Literaturdaten als höchste von uns erreichte Effizienz

$$\text{korrigierter Wirkungsgrad } \eta = 0.07 \times 1.2 = 8.4 \%$$

angeben können.

Die gemessenen V_{oc} und I_{sc} sind vernünftig, doch die Füllfaktoren ff sind noch zu verbessern (Die Füllfaktoren werden durch die Form der I-V Kurven bestimmt, je "rechteckiger" die Kurven, desto näher liegen sie bei 1.). Der Seriewiderstand ist etwas zu hoch, während der offenbar zu kleine Shunt-Widerstand ebenfalls den Füllfaktor verkleinert. Wenn diese Widerstände etwas verbessert werden, erhöht sich der Füllfaktor bereits signifikant, gekoppelt mit einer Erhöhung von V_{oc} und I_{sc} . Der Wirkungsgrad, der ja proportional zu allen diesen 3 Größen ist, $\eta = ff V_{oc} I_{sc}$, erhöht sich dann noch mehr.

Die weitere Optimierung der Zellen ist damit klar vorgegeben. Aus Zeitgründen konnte bis jetzt im wesentlichen lediglich die Hauptvoraussetzung, -Wachstum dotierter CdTe-Schichten-, optimiert werden. Die weiteren Optimierschritte können nun nach Vorliegen brauchbarer Schichten in Angriff genommen werden. Am meisten Verbesserung (d.h. Erhöhung der Wirkungsgrade auf mindestens 10-13%) erwarten wir durch:

- * Optimierung der CdS Schicht. Diese Schicht ist noch zu hochohmig, der oberste Teil der Schicht muss durch die wohlbekanntere CdS/In Koevaporation niederohmig gemacht werden. Dies wird vor allem Einfluss auf den Seriewiderstand haben.
- * Optimierte Temperbedingungen zur Verbesserung des Heteroüberganges: Temperatur, Zeit, Temper-Atmosphäre.

- * Formation des Heteroüberganges auf der "besseren" Seite der CdTe Schicht. Der Heteroübergang wurde bis jetzt auf der "schlechteren" Oberfläche, d.h. auf die vorherige CdTe-BaF₂ Grenzfläche, aufgebracht. Diese enthält wesentlich mehr Gitterfehler als die gegenüberliegende, erst nach dem Wachstum der CdTe Schicht gebildete Oberfläche. Dazu muss die Fabrikationsprozedur geändert werden: Die Schichten werden vorzugsweise vor dem Ablösen auf der CdS-Seite auf ein Glassubstrat geklebt, wobei eine vorgängig aufgebraute transparente ITO Schicht den Deckkontakt bildet.

Weitere Untersuchungen und Optimierungen umfassen:

- * Abklären, ob Mikrorisse vorhanden sind, gegebenenfalls Lift-off Technik modifizieren
- * Verbesserte chemische Oberflächenbehandlungen für den Au-Kontakt und ev. chemische Behandlung vor der CdS Bedampfung
- * Verbesserung der Lift-off und Aufklebe-Prozedur
- * Vergleich zwischen (111)- und (100)-Orientierung
- * Optimierung (Verkleinerung) der Schichtdicken
- * Elektrische und optische Analysen des Heteroüberganges und der Fensterschicht.
- * Genaue Ausmessung der spektralen Empfindlichkeit und des Wirkungsgrades. Diese Messungen werden demnächst in Neuenburg bzw. Konstanz durchgeführt.

4. Vergleich mit publizierten Werten von CdTe Solarzellen

In Tabelle 1 sind neuere Daten von kleinflächigen, im Labor hergestellten poly- und einkristallinen CdTe Solarzellen zusammengestellt.

Man beachte, dass mehrere der angegebenen höchsten Wirkungsgrade kaum typische, sondern eher erratische Bestwerte präsentieren und oft erst nach wenig durchschaubaren Fabrikationsprozeduren erreicht wurden. Beispielsweise wurde der angegebene hohe Wirkungsgrad (13.4%) für die In₂O₃/CdTe Zellen [Ref. 5] nur bei einer einzigen aus einer Vielzahl von ausgemessenen Zellen erreicht (gemäss Mitteilung von Prof. Ito, einem Autor der Arbeit, anlässlich eines auf seine Initiative hin zustande gekommenen Besuches bei uns). Die Au/CdTe Zelle mit angegebenen 15% Wirkungsgrad basiert auf einer "modifizierten Oberfläche", welche durch kurzes Ausheizen in Luft gebildet würde. Ueber eine Wiederholung der Experimente oder Weiterentwicklung ist uns nichts bekannt geworden.

Die glaubwürdigen besten Wirkungsgrade reichen bis etwa 12%. Alle diese Resultate wurden jedoch an Zellen mit meist weniger als 1 cm² Fläche erhalten.

Tabelle 1. Parameter von Labor CdTe-Solarzellen mit kleinen Flächen

Struktur	Hersteller	Fläche cm ²	V _{oc} mV	I _{sc} mA/cm ²	f.f.	η (%)	Ref., Bemerkungen
CdS/CdTe	berechnet: "		950	30	0.80	22.8	[1] ideal device
			850	27	0.75	17.2	[1] optimized device
CdS/CdTe	Photon Energy Inc.	0.3	780	25	0.63	12.3	[1] Spray-Pyrolyse
CdS/CdTe	Ametec USA	1	700	23.9	0.70	11	[2] Elektrodeposition
CdS/CdTe/ZnTe	Georgia Inst.	0.08	730	22.2	0.59	9.7	[3] poly MBE, MOCVD
CdS/CdZnTe/ZnTe	Techn. USA	0.08	511	14.4	0.48	3.6	"
CdS/CdMnTe/ZnTe	"	0.08	609	12.5	0.43	3.6	"
CdS/CdTe	Univ. of Delaware USA ?		730	19	0.69	9.6	[4] poly, Vakuumdeposit.
In ₂ O ₃ /CdTe	Shinshu Univ. Japan	0.02	892	20.1	0.74	13.4	[5] bulk single
Au/CdTe	Kodak Res. Lab. USA	0.1	807	20.9	0.67	15	[6] bulk single
CdS/CdTe	S.M. Univ. Dallas & SERI	1.2	748	22.2	0.64	10.5	[7] large grain poly closed space vap subl
CdS/CdTe	Matshushita Japan	0.78	750	28.2	0.61	12.8	[8] screen printing
CdS/CdHgTe	ISET Inglewood USA	1.5	620	27	0.63	10.6	[9] electrodeposition
CdS/CdTe	Univ. Durham UK	?	640	?	0.38	6	[10] bulk single
CdS/CdTe	Stanford Univ., USA	?	600	16.7	0.64	6.2	[11] CdTe homoepitaxy + ion assisted doping

Bei grössere Flächen werden die Wirkungsgrade kleiner. Einige neuere Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt, der Bestwert der angegebenen Wirkungsgrade liegt erst bei 8.8% für eine Fläche von 13 cm² und noch tiefer bei grösseren Flächen.

Tabelle 2. Parameter von polykristallinen CdS/CdTe Solarzellen-Moduln

Hersteller	Fläche	η (%)	Ref., Methode
Photon Energy Inc. USA	1 ft ²	7.3	[1], Spray-Pyrolyse
Ametek USA	13 cm ²	8.79	[2], Elektrodeposition
"	116 cm ²	5.89	"
Sunshine Proj. Japan	853 cm ²	6.08	[12], Siebdruck

5. Kadmium und die Umweltverträglichkeit

Die Verwendung von Cd-haltigen Verbindungen ist sicher ein Nachteil für solche Zellen. Glücklicherweise sind die benötigten Mengen für aufgedampfte Dünnschicht solarzellen klein. Sie betragen nur wenige Gramm pro m² Zellenfläche, d.h. pro ca. 100W installierte Leistung (unter Annahme von ca. 10% Effizienz). Der Cd Gehalt beträgt pro μm Schichtdicke 3 g/m², nach einer vollständigen Entwicklung und Optimierung dürften totale Schichtdicken von nur 1-2 μm , d.h. 3-6 g Cd/m², genügen, selbst wenn weiterhin CdS für die Fensterschicht verwendet wird. (Man beachte dass *aufgedampfte* CdTe Schichten wesentlich dünner sein dürfen als mit screen-printing Technik hergestellte).

Im Normalfall gelangt sowohl bei der Zellherstellung wie auch bei der Entsorgung kein Cd in die Umwelt. Bei der *Herstellung* werden keine problematischen Cd-haltigen Gase benötigt (vgl. z.B. die Problematik mit Silan, Phosphin und Diboran bei der Fabrikation von amorphen Si-Solarzellen). In der Aufdampfapparatur an den Wänden niedergeschlagenes Material kann problemlos wiederverwendet werden. Bei der *Entsorgung* der Zellen am Ende ihrer Lebensdauer, die ja voraussichtlich durch Fachpersonal vorgenommen wird, ist Recycling des CdTe einfach vorzunehmen und dürfte sich auch finanziell in jedem Fall lohnen.

Die Verbindung CdTe ist stabil und hat einen hohen Schmelzpunkt. Wird das Material zwischen z.B. Glasplatten eingeschlossen, würde auch bei einem allfälligen Brand kein Material in eventuelle leichtflüchtige Verbindungen zersetzt, das in die Atmosphäre gelangen könnte.

Jedoch auch unter ungünstigsten Umständen, wenn z.B. das Material einer kommerziellen 500 kWp Solarzellenanlage bei einem Grossbrand vollständig in die Atmosphäre abgegeben würde, besteht bereits bei kleinem Abstand zum Brandherd wegen der Verdünnung kein Gesundheitsrisiko für den Menschen, da es sich ja um keine Langzeiteinwirkung handelt [13].

Die flüchtigen oder niedergeschlagenen Cd-Verbindungen würden dann allerdings in die Gesamt-Cd Belastung der Umwelt eingehen. Für einen solchen Brand unter ungünstigsten Umständen einer 500 kW Anlage wären dies 15-30 kg. Diese Menge ist vernachlässigbar im Vergleich zum gesamten Cd-Abfall in der Schweiz [14].

Nimmt man an, dass die Solarzellen 20 Jahre lang Strom produzieren bei 10% Wirkungsgrad, wird vergleichbar viel Cd für die Zellenherstellung benötigt (das unter normalen Umständen nie in die Umwelt gelangt) wie in der Flugasche bei der Verbrennung von Kohle zur Erzeugung der selben Menge elektrischer Energie enthalten ist.

Cd ist damit zwar ein unschöner Bestandteil der Zellen, aus der Sicht der Autoren infolge der geringen Menge jedoch unbedenklich, falls die CdTe Zellen am Ende ihrer Lebensdauer fachgerecht entsorgt werden.

CdTe Solarzellen sind damit für die Umwelt tolerierbar.

Diese Ansicht wurde uns auf unsere Anfrage hin auch schriftlich vom Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) bestätigt (vgl. Anhang 1).

6. Kosten von Dünnschichtzellen

Eine Abschätzung der Herstellungskosten von Zellen bei einer optimierten vollen Produktion ist im gegenwärtigen Zeitpunkt mit zu grossen Unsicherheiten belastet, als dass wir fixe Zahlen angeben möchten. Mit der jetzigen Herstellungsmethode mittels Laborapparaturen sind die Kosten sicher noch hoch, werden jedoch drastisch abfallen, falls bis zur Produktionsreife entwickelt wird.

Auf den ersten Blick erscheinen die Investitionskosten für MBE Anlagen so hoch, dass allein aus diesem Grunde keine konkurrenzfähigen Zellen hergestellt werden können.

Man beachte jedoch, dass Vakuumabscheidetechniken in jedem Fall teuer sind, aber bei praktisch allen Herstellungstechniken für die bekannten Solarzellenmaterialien mindestens bei einigen Schritten gebraucht werden. Selbst grossflächige Beschichtungen von Fensterscheiben (3 x 6 m²!) lassen sich ökonomisch realisieren.

Die Vakuumbedingungen für unsere Technik (Hintergrunddruck im 10⁻⁸ Torr Bereich, möglicherweise noch schlechter) gehören bald zum Standard für industrielle Vakuumbedampfungssysteme. Unsere MBE Bedingungen sind wesentlich weniger extrem als beispielsweise für GaAs-MBE für die Optoelektronik. Die für das Schichtwachstum nötigen Bedingungen können durchaus mit einem gegenüber GaAs-MBE stark vereinfachten Aufbau erfüllt werden.

Vernünftige Zykluszeiten sind machbar durch Erhöhung der Abscheiderate und Verminderung der Schichtdicke. Minimale Schichtdicke für genügend Absorption ist ca. 1 μm . Die Wachstumsrate kann auf einige $\mu\text{m}/\text{h}$ gesteigert werden, bevor die Epitaxie verloren geht (Extrem hohe Abscheideraten wie sie z.B. für optische Schichten auf Glasfenstern oder für Al-Metallisierung von Folien für Kondensatoren üblich sind, sind leider aus physikalischen Gründen nicht möglich.)

Für einen Kostenvergleich mit Konkurrenzzellen gehen wir von folgenden Voraussetzungen bzw. Tatsachen aus:

- i) Für hocheffiziente Solarzellen in CIS-Technik (polykristallines CuInSe_2 Zellen) bestehen gute Chancen für eine Markteinführungen. Die bestgeeignetsten Schichten werden ebenfalls mit Vakuumabscheidetechniken hergestellt.
- ii) Die Kosten für die Zellenfabrikation nach erfolgter Schichtherstellung sind für alle Dünnschichtzellen aus Verbindungshalbleiternmaterialien vergleichbar.

Wir vergleichen daher den nötigen technischen Aufwand für die Herstellung unserer CdTe-Zellen mit der von CIS-Zellen.

Bereits befinden sich grosse und komplexe Anlagen für Vakuumdeposition von CIS in Erprobung. Die Herstellungsprozedur für diese Schichten ist vergleichbar komplex oder selbst noch aufwendiger als die unseres dotierten CdTe in einer Pilotanlage sein könnte:

a) Für CIS müssen ebenfalls drei Quellen verwendet werden, nämlich Cu, In und Se (Für unser CdTe sind es CdTe, As und Cd).

b) Die Flussraten der drei Quellen müssen für CIS kontinuierlich auf wenige Prozent genau geregelt werden um die richtige intrinsische Dotierung einzustellen bzw. keine Ausscheidungen zu erhalten.

Im Gegensatz dazu verdampft CdTe kongruent, d.h. die Stöchiometrie der CdTe Schicht ist bereits ohne jede Regelung gewährleistet. Für die nötige Koevaporation von As und Cd sind die einzuhaltenden Flussratenbereiche unkritischer, lediglich die Grössenordnung muss stimmen (Die genauen tolerierbaren Grenzen sind noch zu erarbeiten).

c) Die Aufdampftrate liegt auch bei CIS im Bereich $\mu\text{m}/\text{h}$, also nicht besonders hoch.

d) Probertemperaturen sind bei CIS ca. 450°C , während sie bei unserem Verfahren $200 - 310^\circ\text{C}$ betragen.

Das Wachstum der Fluorid-Pufferschicht ist gegenüber der dotierten CdTe Schicht weit weniger aufwendig, sodass dieser Teil nicht der kostenbestimmende Faktor ist.

Unbekannt in unserem Fall ist allerdings noch, wie aufwendig das grossflächige und automatisierte Ablösen der CdTe Schichten ausfällt. Wir glauben jedoch nicht, dass dieser Schritt besondere technische Probleme bietet.

Eine ähnliche Methode, um einkristalline Si-Dünnschichten mit texturierter Oberfläche herzustellen, wurde kürzlich vorgeschlagen [15]. Die Si-Schicht soll mit Hilfe einer CaF_2 Pufferschicht auf Si-Substrate gewachsen und dann durch Ätzen des CaF_2 abgelöst werden, eine mögliche Ablöseprozedur wurde angegeben.

Wir folgern somit, dass unsere Zellen mit vergleichbaren Kosten wie CIS-Zellen hergestellt werden könnten.

Eine weitere Möglichkeit ist, von unserer MBE Technik abzukommen und die Schichten mit MOCVD (metal organic vapor deposition) herzustellen. Dazu sind allerdings toxische Gase nötig. MOCVD kann jedoch billiger sein als MBE.

7. Interesse aus der Industrie

Interesse wurde von 2 Firmen in der Schweiz (Glas-Trösch und Alusuisse) sowie von der PTT an unserer Technik gezeigt.

An einer finanziellen Beteiligung an Solarzellenentwicklung bestehen von Seiten der PTT gute Chancen. Glas-Trösch will noch abwarten, während bei Alusuisse die Entscheidung noch offen ist.

8. Weiteres Vorgehen

Bei der Bewilligung des vorliegenden Projektes wurden die Freigabe der Mittel für die letzte Phase ("Phase 3") gemäss Brief vom 28. Jan. 1988 an folgende Bedingungen geknüpft:

- (i) Es muss gezeigt werden, dass hohe Wirkungsgrade auch effektiv erreicht werden können,
- (ii) kostengünstige Techniken müssen grundsätzlich möglich sein, und
- (iii) die Problematik mit Cd muss gelöst sein.

Punkt (iii) ist mit der schriftlichen Stellungnahme des BUWAL befriedigend erfüllt.

Punkt (ii) kann als problematisch oder als erfüllt betrachtet werden, je nachdem, ob man bereits nach nur ca. 4 Mannjahren Entwicklung eine produktionsfertige Lösung präsentiert bekommen will, oder ob nur die Grundsatzfrage geklärt sein muss. Im letzteren Falle können wir den Punkt als erfüllt betrachten, falls vakuum-abgeschiedenes CIS als Vergleichsbasis akzeptiert wird.

Punkt (i) können wir ebenfalls als erfüllt betrachten, da die Grundsatzfrage nun experimentell geklärt ist.

790
+ 50

1100

950

250

214 kFV

Die oben erwähnte Phase 3 soll gemäss dem Forschungsplan (S. 2.1-4 im "Gesuch um Entrichtung eines Forschungsbeitrags" vom 18. Juni 1987) die Verbesserung der Zellen und ihre detaillierte Ausmessung umfassen. Ebenfalls soll darin das Problem von Mehrfachzellen angegangen werden.

Wir glauben, dass wir die obigen Bedingungen genügend erfüllt haben, und die bisherigen Ergebnisse nun genügend positiv sind, dieses Thema kompetent anzugehen. Der Schwerpunkt soll allerdings auf Grund der gemachten Erfahrungen und dem erzielten Projektfortschritt hauptsächlich in der effektiven Verbesserung der Schichtherstellung und Zellenfabrikation liegen. Mehrfachzellen sollen höchstens als elektrisch voneinander unabhängige Einheiten hergestellt werden, falls sich die Dotierung dieser ternären Verbindungen als problemlos erweist.

9. Finanzielles

Beitrag für	Phase 1 und Phase 2: Fr. 576'000 (1.2 1988 - 31. 1. 1990) Abgerechnet in Bericht für Phase 2 Kreditrest per 31. 1. 1990	Fr. 320.-
Beitrag für	Phase 2a:	Fr. 110'000.-
	Verbrauch Phase 2a gemäss Rechnungsführung von S. Güntensberger per 31. 12. 1990:	
	Personalkosten Fr. 103'558	
	Materialkosten Fr. 10'022	
	<hr/>	
	total Fr. 113'580	Fr. 110'320.-
	=====	=====

Der Mehrverbrauch von Fr. 3'260.- gegenüber dem bewilligten Kredit wird von der AFIF getragen.

Literatur

- [1] S.P. Albright et al., "Progress on polycrystalline thin film CdTe modules", Proc. of the polycrystalline thin film program meeting, Lakwood, Colorado, Aug. 16-17, 1989; p. 17
- [2] P.V. Meyers et al., "Polycrystalline CdTe n-i-p solar cell and module development", *ibid.* p. 27.
- [3] A. Rohatgi et al., "Current status and future directions of Cd(Zn,Mn)Te/CdS solar cells", *ibid.* p. 45
- [4] R.W. Birkmire et al., "Post processing treatments and contacts for thin film CdS/CdTe devices", *ibid.* p. 77
- [5] T. Nakazawa, K. Takamizawa, K. Ito, "High efficiency indium oxide/Cadmium telluride solar cell", *Appl. Phys. Lett.* 50, 279, 1987.
- [6] P.K. Raychaudhury, "High efficiency Au/CdTe photovoltaic cells", *J. Appl. Phys.* 62, 3025, 1987.
- [7] T.L. Chu et al., "High efficiency thin film CdTe solar cells", 19th IEEE photovoltaic specialists conf., 1987, p. 1466.
- [8] S. Ikegami, "CdS/CdTe solar cells by the screen-printing/sintering technique: fabrication, photovoltaic properties and applications", *Solar Cells* 23, 89, 1988.
- [9] B. M. Basol, "Electrodeposited CdTe and HgCdTe solar cells", *Solar Cells* 23, 69, 1988.
- [10] C. Ercelebi et al., "Current transport mechanisms in epitaxial CdS/CdTe heterojunctions", *J. Crystal Growth* 101, 162, 1990.
- [11] A.L. Fahrenbuch et al., "Ion assisted doping of CdTe", *Solar Cells* 27, 137, 1989.
- [12] K. Sato, T. Kobayashi, "Japanese Polycrystalline thin film activity under the sunshine project", in ref. [1], p. 53.
- [13] P.D. Moskowitz, V.M. Fthenakis (Brookhaven), "Toxic materials released from photovoltaic modules during fires: health risks", *Solar Cells* 29, 1990, 63.
- [14] Cd in der Schweiz, Schriftenreihe Umweltschutz Nr. 32, Bundesamt für Umweltschutz 1984; vgl. auch W. Floeder, "Einkristalline CdTe Dünnschicht-Solarzellen", NEFF Projekt 378, 2. Bericht März 1990
- [15] G.A. Landis (NASA Lewis Research Center), "A process sequence for manufacture of ultra-thin light-trapping silicon solar cells", *Solar Cells* 29, 1990, 257.

Anhang 1: Umweltverträglichkeit: Stellungnahme des BUWAL

EINGEGANGEN 27. Sep. 1990



Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage
Ufficio federale dell'ambiente, delle foreste e del paesaggio
Uffizi federal d'Ambient, Gaud e Cuntrada

3003 Bern, 26. September 1990

Ø 031/61 93 64

Ihr Zeichen
V. référence
V. riferimento
Voss segn

WJB/gt

AFIF

Dr. W. J. Borer

ETH Hönggerberg (HPT)

8093 z ü r i c h

Ihre Nachricht vom
V. communication du
V. comunicazione del
V. comunicaziun dals

17.9.1990

Unser Zeichen
N. référence
N. riferimento
Noss segn

Re/283

Gegenstand
Objet
Oggetto
Object

Cd-Te-Solarzellen

Sehr geehrter Herr Dr. Borer

Anlässlich Ihres Besuches vom 17. August 1990 bei unserem Herrn Rentsch und mit Ihrem Schreiben vom 17. September 1990 haben Sie uns ein bei Ihnen bearbeitetes Projekt zur Entwicklung cadmiumhaltiger Solarzellen erläutert. Im Hinblick auf ein Weiterführen der Arbeiten bitten Sie uns um eine Stellungnahme zur Umweltverträglichkeit solcher Zellen.

Wie Sie wissen, arbeiten wir darauf hin, das Schwermetall Cadmium möglichst aus allen Bereichen zu eliminieren. Trotzdem sind auch neue Anwendungen von Cadmium denkbar, falls deren Gesamtbeurteilung für die Umwelt positiv ausfällt. Aus unserer Sicht sind bezogen auf Ihr Projekt die folgenden Punkte für eine Beurteilung hauptsächlich in Betracht zu ziehen:

- a. die Gefährdung der Umwelt durch das in den Zellen enthaltene Cadmium während der Installation, des Betriebes und bei der Entsorgung;
- b. die potentiell eingesetzte Menge Cadmium;
- c. Vorteile der cadmiumhaltigen Zellen aus der Sicht der Umwelt.

zu a.: Da das Cadmium in der fertigen Zelle zwischen zwei Glasplatten fixiert ist, besteht eine Umweltgefährdung in erster Linie bei einer unsachgemässen Entsorgung gebrauchter Zellen. Gleichzeitig mit der Entwicklung des Produktes ist deshalb ein Konzept für eine einwandfreie Entsorgung zu erarbeiten. Da Solarzellen in der Regel über das Gewerbe installiert und später entsorgt werden, dürfte dies keine allzu grosse organisatorische Schwierigkeiten bieten.

zu b.: Nach Ihren Schätzungen besteht für diese Solarzellen

ein Anwendungspotential in der Schweiz, das zu einem Cadmi-
umeinsatz von etwa 150 kg pro Jahr führt. Diese Menge ist im
Verhältnis zu den insgesamt umgesetzten rund 20 Tonnen Cadmi-
um (ohne den Bereich Batterien) nicht sehr gross.

zu c.: Die Erhöhung der Energieausbeute von Solarzellen ist
aus Umweltgründen sehr zu begrüßen. Wird eine solche Verbes-
serung zumindest für einige Zeit nur durch cadmiumhaltige
Produkte erreicht, ist dies ein starkes Argument für deren
Einsatz.

Auf Grund Ihrer Ausführungen ist heute keine Alternative in
Sicht, mit der eine mindestens vergleichbare Effizienzsteige-
rung auf anderem Wege und mit Hilfe von deutlich weniger
umweltgefährdenden Stoffen erreicht werden kann. Wir meinen
deshalb, dass sich gesamthaft gesehen eine Weiterführung
Ihres Projektes rechtfertigen lässt. Eine abschliessende
Beurteilung lässt sich allerdings erst zum Zeitpunkt der
Markteinführung durchführen.

Wir möchten Sie bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, dass
nach den Vorschriften der Stoffverordnung ein Hersteller
einen Gegenstand nur abgeben darf, wenn er eine sogenannte
Selbstkontrolle durchgeführt hat. Wir legen Ihnen deshalb zu
Ihrer Information ein Exemplar der genannten Verordnung sowie
die von uns verfasste Broschüre "Anleitung zur Selbstkontrol-
le" bei.

Mit freundlichen Grüßen

Abteilung Stoffe und
Bodenschutz
Der Chef

s.A. F. Hochbach

G.Karlaganis

Beilagen erwähnt

Anhang 2: im Rahmen dieses Projektes neu publizierte Arbeiten:

- A) A.N. Tiwari, W. Floeder, S. Blunier, H. Zogg, H. Weibel
Molecular beam epitaxial growth of (100) oriented CdTe on Si(100) using
CaF₂-BaF₂ as a buffer
Appl. Phys. Lett. **57**, Sept. 1990, 1108-1110.
- B) A.N. Tiwari, W. Floeder, S. Blunier, H. Zogg, H. Weibel,
Heteroepitaxy of CdTe(100) on Si(100) with BaF₂-CaF₂(100) buffer layers
MBE-VI, Sixth Int. Conf. on Molecular Beam Epitaxy, San Diego CA,
Aug 26-31, 1990;
J. Cryst. Growth .., 1991, to be published.
- C) W. Floeder, A. N. Tiwari, S. Blunier, H. Zogg
Properties of epitaxial CdTe on Si(100) with intermediate CaF₂-BaF₂ buffer
Mat. Res. Soc. Meeting, Boston, Nov 26- Dec 1, 1990,
Mat. Res. Soc. Extended Abstracts EA21, 1990, pp. 145-149

Molecular beam epitaxial growth of (100) oriented CdTe on Si (100) using BaF₂-CaF₂ as a buffer

A. N. Tiwari, W. Floeder, S. Blunier, H. Zogg, and H. Weibel
AFIF (Arbeitsgemeinschaft für industrielle Forschung) at Swiss Federal Institute of Technology,
ETH-Hönggerberg, CH-8093 Zürich, Switzerland

(Received 29 March 1990; accepted for publication 26 June 1990)

Epitaxial CdTe (100) has been grown on (100) oriented Si by molecular beam epitaxy using BaF₂-CaF₂ as a buffer. Two-dimensional (2-D) growth of BaF₂(100) is obtained using low-temperature thermal cycles during growth. CdTe growth is also 2-D above 270 °C substrate temperature and a 2×1 surface reconstruction indicating a Te-stabilized surface is obtained. The growth is 3-D at lower substrate temperatures. Good structural quality films showing sharp electron channeling patterns and pronounced photoluminescence at 77 K are obtained. The full width at half maximum of the band-edge peak is 12 meV at 77 K.

In recent years, heteroepitaxial growth of CdTe has received considerable attention for many optoelectronic device applications, in particular for its use as buffer layer for the growth of CdHgTe for infrared sensors. Using molecular beam epitaxy (MBE) good quality CdTe layers have been grown on a variety of substrates such as sapphire, InSb, and GaAs. However, very little work has been done on the growth of CdTe on Si, which is technologically the more important substrate. The preference for growing CdTe on Si stems from the possibility of making true monolithic optoelectronic devices. With the use of selected area epitaxy, the novel approach would allow the fabrication of active devices and support signal processing circuitry on the same wafer.

There are only few published reports on the epitaxial growth of CdTe on Si. MBE¹ was used to grow (111) and (100) oriented CdTe on Si but the layers were of nominal quality and did not show photoluminescence (PL) at 77 K. Chou *et al.*² have grown CdTe layers on Si(100) using low pressure metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) but obtained only (111) oriented layers. MOCVD³ and congruent evaporation⁴ have been used to grow CdTe films on GaAs/Si. Very recently, Sporken *et al.*⁵ have grown CdTe(111) on Si(100) using MBE, but to obtain CdTe(100) an intermediate layer of ZnTe was used. Earlier, we have reported⁶ MBE growth of good quality (111) oriented CdTe on Si(111) using BaF₂-CaF₂ buffer layers. However, for some device configurations (100) oriented CdTe is preferred. Also it appears, though still to be proved conclusively, that for substitutional doping of CdTe using the newly developed photo-assisted MBE technique,⁷ only (100) orientation is suitable.⁸

In this letter we report the growth of (100) oriented CdTe on Si(100) with the aid of a BaF₂-CaF₂ buffer. Stacked fluorides have been essentially used to overcome the large (≈19%) lattice mismatch between CdTe and Si. Another important property is their capability to relieve mechanical strains caused by thermal expansion mismatch.⁹ We have already used these II-a fluorides as buffers to grow high quality epitaxial layers of IV-VI based narrow-gap semiconductors on Si and have fabricated infrared sensor arrays with cutoff wavelengths up to 12 μm.¹⁰

Furthermore, using a lift-off technique for the removal of CdTe(111) layers from Si, we have shown the possibility of making thin-film single-crystal CdTe solar cells on reusable substrates.¹¹

MBE was used to grow the epitaxial II-a fluoride buffers and CdTe layers. In our earlier publication⁹ we have described that epitaxial films of CaF₂(100) and BaF₂(100) can be grown on Si(100) provided CaF₂ is first deposited at ≈550 °C and a rapid thermal annealing (RTA) cycle of ≈1000 °C is used. This RTA cycle was also needed for BaF₂ growth. Spotty reflection high-energy electron diffraction (RHEED) patterns indicating a 3-D growth mode were observed for these films. However, with reduced RTA temperature to as low as 700 °C streaky RHEED patterns indicating 2-D growth mode are now obtained.

Si(100) wafers were cleaned using a Shiraki procedure and the protective oxide was removed by *in situ* annealing at ≈900 °C for a few minutes just before starting the fluoride growth. Oxygen desorption was monitored using Auger electron spectroscopy. Substrate temperature was lowered to 550 °C and about 10 nm near lattice matched CaF₂ (0.6% mismatch with Si at room temperature) was deposited. As found earlier,⁹ the RHEED pattern was spotty at this stage. However, in contrast to our earlier work, no RTA was used at this stage. The BaF₂ growth was immediately started on CaF₂ at 550 °C, and after growing about 100 nm thickness the substrate temperature was raised to 700 °C. At this stage the spotty RHEED pattern turned to streaks. Figure 1 shows the RHEED pattern for a 200-nm-thick BaF₂ layer on CaF₂/Si(100). The lattice has now widened by another 14% to the higher lattice constant value of BaF₂. About 4.5% lattice mismatch still remains between CdTe and BaF₂. For the growth of CdTe the fluoride-covered Si wafers were transferred to another MBE chamber without breaking the vacuum. The substrate temperature was varied in the range of 200–350 °C and a typical growth rate was ≈0.2 nm/s. The pressure in the chamber during growth was below 10⁻⁸ mbar.

RHEED was used *in situ* to optimize and study the CdTe growth mechanism. For the films deposited at and above 270 °C streaky RHEED patterns were observed from

native defects and complex impurity transitions.^{14,15} The intensity ratio of the defect-related band to the band-edge peak along with the FWHM value of band-edge peak are used to measure the material quality. However, these values depend on the measurement conditions, therefore a quantitative comparison with other reports is difficult. For CdTe epilayers deposited on Si-based substrates, intensity ratios of ≈ 1 ,⁶ 0.5,⁵ and 0.2 (Ref. 2) have been reported. However, PL spectra showing a very high ratio with an insignificantly small band-edge peak have also been reported.³

The FWHM of the band-edge peak is 12 meV. This value compares well with the values reported by other groups^{2,5,6,13} under almost similar conditions.

In conclusion, we have obtained BaF₂(100) epitaxy in 2-D growth mode using proper thermal cycles during growth. Smooth mirror-like CdTe(100) epilayers have been obtained on Si(100) using BaF₂-CaF₂ as a buffer. For substrate temperatures at and above 270 °C the mode of CdTe growth is 2-D and a 2×1 surface reconstruction is obtained. At lower temperature growth is 3-D. Sharp electron channeling patterns and PL spectra indicate a good crystal quality of CdTe(100) epilayers. Further work is carried out to still improve the quality of these layers and to substitutionally dope them.

We would like to thank Professor F. K. Reinhart and Dr. J. D. Ganiere, EPFL-Lausanne, Switzerland for the permission and help to use their photoluminescence sys-

tem. We also acknowledge the help of P. Waegli, ETH-Zürich for scanning electron microscopy. The work is sponsored by the National Energy Research Foundation and the Swiss National Science Foundation.

- ¹R. N. Bicknell, T. H. Myers, and J. F. Schetzina, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 423 (1984).
- ²R. L. Chou, M. S. Lin, and K. S. Chou, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 523 (1986); *J. Cryst. Growth* **94**, 551 (1989).
- ³A. Nouhi, G. Radhakrishnan, J. Katz, and K. Koliwad, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2028 (1988).
- ⁴R. Bean, K. Zanio, and J. Ziegler, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 343 (1989).
- ⁵R. Sporcken, S. Sivananthan, K. K. Mahavadi, G. Monfroy, M. Boukerche, and J. P. Faurie, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1879 (1989).
- ⁶H. Zogg and S. Blunier, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1531 (1986).
- ⁷R. N. Bicknell, N. C. Giles, J. F. Schetzina, and C. Hitzman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 3059 (1987).
- ⁸J. D. Benson and C. J. Summers, *J. Cryst. Growth* **86**, 354 (1988).
- ⁹S. Blunier, H. Zogg, and H. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1512 (1988).
- ¹⁰H. Zogg, C. Maissen, J. Masek, S. Blunier, A. Lambrecht, and M. Tacke, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 969 (1989).
- ¹¹W. Floeder, A. N. Tiwari, S. Blunier, H. Zogg, and H. Weibel, *Proceedings of the 9th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Freiburg, FRG (Kluwer, Dordrecht, Netherlands, 1989), p. 157.
- ¹²J. D. Benson, B. K. Wagner, A. Torabi, and C. J. Summers, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1034 (1986).
- ¹³N. C. Giles, R. N. Bicknell, D. K. Blanks, T. H. Myers, and J. F. Schetzina, *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 76 (1985).
- ¹⁴W. Uchida, H. Sitter, K. Lischka, and H. Heinrich, *Thin Solid Films* **171**, 271 (1989).
- ¹⁵T. Taguchi and M. Suita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1889 (1989).

Heteroepitaxy of CdTe(100) on Si(100) using BaF₂-CaF₂(100) buffer layers

A.N. Tiwari, W. Floeder, S. Blunier, H. Zogg

AFIF (Arbeitsgemeinschaft für industrielle Forschung), Swiss Federal Institute of Technology, ETH-Hönggerberg, CH-8093 Zürich, Switzerland

and

M.J. Proctor

Institute of Micro- and Optoelectronics, EPFL, CH-1015 Lausanne, Switzerland

Epitaxial CdTe(100) layers have been grown on Si(100) by conventional molecular beam epitaxy (MBE) and photo-assisted MBE (PAMBE) using stacked BaF₂-CaF₂ as a buffer layer. Two-dimensional (2D) growth of BaF₂(100) is obtained using a two-temperature growth method. In conventional MBE, CdTe grows 2D for substrate temperatures above 270 °C with a 2×1 surface reconstruction indicating a Te-stabilized surface. In PAMBE, 2D growth of CdTe is obtained at lower substrate temperatures (≈ 200 °C) with 1×1 RHEED patterns indicating that Ar laser illumination induces Te desorption. PAMBE grown layers have superior structural quality than layers grown by conventional MBE. Sb doped CdTe layers grown by PAMBE exhibit a 2×2 surface reconstruction, their 10 K photoluminescence spectra show a single dominant (A⁰, X) peak at 1.588 eV, and resistivities of 10³ Ω cm are measured.

1. Introduction

Heteroepitaxial growth of CdTe has received considerable attention for many optoelectronic devices, in particular for applications as a buffer layer for further growth of CdHgTe infrared sensors. High quality CdTe layers have been grown by MBE on sapphire, InSb and GaAs. However, much less work has been done on the growth of CdTe on Si, which is technologically a more important substrate. CdTe on Si would allow fabrication of monolithic active devices with the signal processing performed in the substrate.

There are only few published works on the epitaxial growth of CdTe on Si [1-5]. We have reported [6] MBE growth of good quality (111) oriented CdTe on Si(111) and recently [7] that of CdTe(100) on Si(100) by using BaF₂-CaF₂ as

buffer layers. The stacked fluoride buffer helps to overcome the large (≈ 19%) lattice mismatch between CdTe and Si and relieves mechanical strain caused by thermal expansion mismatch [8]. We have also used these II-a fluorides as buffers to grow high quality epitaxial IV-VI based narrow gap semiconductors on Si and have fabricated infrared sensor arrays with cut-off wavelengths up to 12 μm [9]. Further, using a lift-off technique for the removal of CdTe layers from Si, we have shown the possibility of making thin film single crystal CdTe solar cells on reusable substrates [10].

The problem of substitutional doping in CdTe caused by self-compensation has been overcome by using a photo-assisted MBE (PAMBE) technique [11,12]. Here, illumination of the substrate by an Ar laser beam during MBE growth en-

REQUEST

- Author, please indicate
- printer's errors in BLUE
- author's changes in RED

IMPORTANT

1. Please correct the proofs carefully; the responsibility for detecting errors rests with the author.
2. Restrict corrections to instances in which the proof is at variance with the manuscript
3. Recheck all reference data
4. A charge will be made for extensive alterations
5. Return proofs by airmail within 3 days of receipt

Thank you.

hances the doping efficiency. However, all these works were confined to CdTe layers grown on lattice matched substrates. To our knowledge, there is no report on the doping in heteroepitaxial CdTe grown on lattice mismatched substrates (like Si) using PAMBE. This paper presents a comparative study of heteroepitaxial CdTe(100) grown by conventional MBE and PAMBE on Si(100) with intermediate fluoride buffer layers. Results on Sb doping of CdTe will also be discussed.

2. Experimental details

The MBE growth procedure of epitaxial CaF₂-BaF₂(100) on Si(100) has been described elsewhere [8]. Briefly, Si(100) wafers are cleaned using a Shiraki procedure and the protective oxide is removed by in-situ annealing at $\approx 900^\circ\text{C}$ for a few minutes just before starting fluoride growth. The substrate temperature is then lowered to 550°C and about 10 nm CaF₂ (0.6% lattice mismatch with Si at room temperature) is deposited. The RHEED patterns are spotty at this stage. The BaF₂ growth is then started without interruption at 550°C . After ~ 100 nm growth, the substrate temperature is raised to 700°C and the initial spotty RHEED patterns develop into streaks, indicating 2D growth. The lattice has now widened by 14% to the higher lattice constant value of BaF₂, but is still 4.5% below that of CdTe [8].

For the growth of CdTe the fluoride covered Si wafers were transferred to another MBE chamber without breaking the vacuum. The substrate temperature was varied in the range of 200 to 350°C and a typical growth rate was 0.2 nm/s. The pressure in the chamber during CdTe growth was below 10^{-8} mbar. For PAMBE growth of CdTe, the substrate was illuminated with an Ar ion laser with ≈ 150 mW/cm² power density at the substrate. Photoluminescence (PL) measurements at 10 K were made using an Oxford Instruments continuous flow cryostat and a double grating spectrometer. Ar ion laser (514.5 nm) was used as an excitation source. Resistivity was measured using Van der Pauw technique and evaporated Au on CdTe was used for making ohmic contacts.

3. Results and discussion

3.1. Undoped CdTe layers

For CdTe films grown without Ar laser illumination above 270°C , streaky RHEED patterns are observed from the beginning of growth. The streaks become more intense with growing thickness. Fig. 1a shows the RHEED patterns of a ≈ 1.3 μm thick CdTe layer deposited at 300°C . The streaky patterns indicate 2D growth and the sharp Kikuchi bands illustrate a good crystal quality. Also a 2×1 surface reconstruction is observed which is has been attributed to a Te-stabilized surface [13]. For the films deposited at lower temperature ($\approx 220^\circ\text{C}$), spotty RHEED patterns indicate 3D growth. These patterns transform into streaks showing a 2×1 reconstruction when annealed at $\approx 350^\circ\text{C}$ for ≈ 5 min.

Remarkable changes in the RHEED patterns occur when the substrate is illuminated with the Ar laser beam. The 2×1 surface reconstruction transforms to 1×1 when the sample is illuminated. This indicates that laser illumination induces Te desorption [14]. For PAMBE grown CdTe, streaky RHEED 1×1 patterns indicating 2D growth are obtained down to substrate temperatures of 200°C (fig. 1b). The RHEED patterns of PAMBE grown CdTe are sharper and the Kikuchi bands more intense compared to layers grown without illumination.

Layers grown by both MBE and PAMBE are crack-free and have specular surfaces. However, scanning electron microscopy reveals a smoother surface morphology and sharper electron channelling patterns for PAMBE layers. X-ray rocking curve widths of PAMBE grown CdTe are always smaller as compared to conventional MBE grown layers, but still as high as 580 arc sec (for 5 μm thick layers) due to some mosaicity. In contrast, much lower rocking curve values ~ 200 arc sec were obtained for (111) oriented CdTe on BaF₂-CaF₂/Si(111) [6,7]. We expect that CdTe(100) with smaller X-ray rocking curve widths can be obtained using misoriented Si substrates, by increasing the thickness of CdTe, and optimizing deposition parameters. A detailed comparative study of structure and morphology of conventional MBE

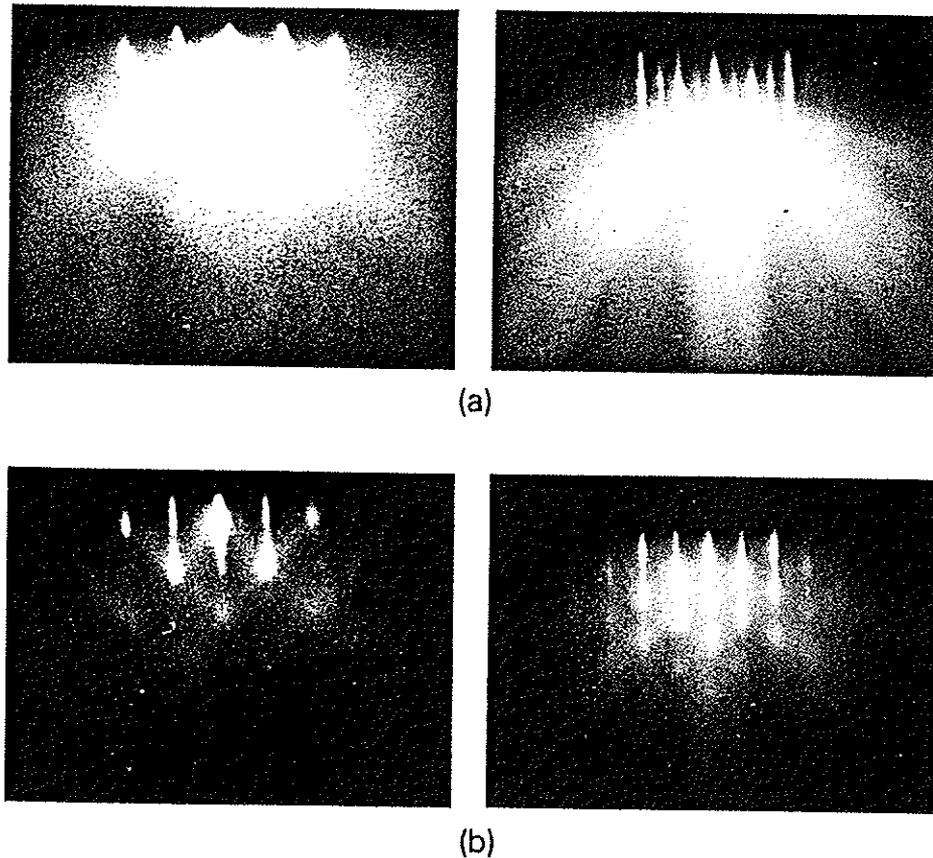


Fig. 1. 15 keV RHEED pattern of CdTe(100) on BaF₂-CaF₂/Si(100): (a) MBE growth without Ar laser illumination, 2×1 Te-stabilized surface reconstruction; (b) photoassisted growth (PAMBE), 1×1 reconstruction. The electron beam is along the [001] (left) and [011] (right) direction.

and PAMBE grown CdTe epilayers will be published elsewhere.

The photoluminescence spectra of PAMBE and conventional MBE grown CdTe are significantly different. Fig. 2 shows the 10 K PL spectra of 5 μm thick layers deposited at 300 °C. The spectrum for conventional MBE grown CdTe shows a peak due to combination of bound excitonic (BE) transitions which are not well resolved. On the low energy side, an intense broad band centered around 1.47 eV and originating from crystalline defects [15,16] is observed. The full width at half maximum (FWHM) value of the BE peak is 7 meV. The spectrum of PAMBE grown CdTe shows well resolved peaks at 1.590 and 1.583 eV in the excitonic region and a doublet band with peaks at

1.546 and 1.541 eV. The native defect related band at 1.463 eV has a low intensity. The (D⁰, X) peak at 1.590 eV with 5.3 meV FWHM has been assigned to excitons bound to shallow donors and the (A⁰, X) peak at 1.583 eV is due to recombination of acceptor bound excitons [11,16,17]. The doublet band at about 1.54 eV is due to recombination of an electron bound on a donor with a hole bound on an acceptor (DAP) with pairing effects [17].

The PL measurements clearly show that PAMBE grown layers are of superior quality, consistent with our other structural measurements. Similar changes in the PL spectra have been observed for homoepitaxial CdTe layers grown by conventional and photo-assisted MBE [11,12].

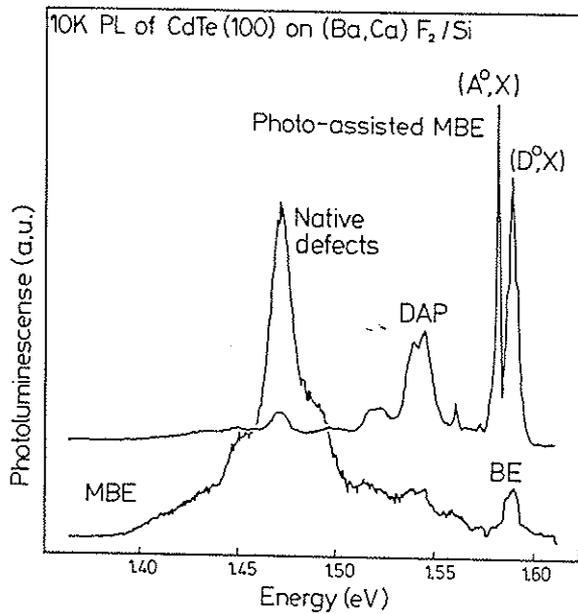


Fig. 2. 10 K photoluminescence spectra of MBE and PAMBE grown undoped CdTe(100) on BaF₂-CaF₂/Si(100). The 5 μm thick layers were deposited at 300 °C.

3.2. Sb doped CdTe

The PAMBE technique has been successfully used for p- and n-type doping of homoepitaxial CdTe layers [11,12]. However, we were not able to reproduce the high doping activations reported in these works in our lattice mismatched heteroepitaxial CdTe layers. For the doping experiments, first about 1.5 μm thick undoped CdTe was de-

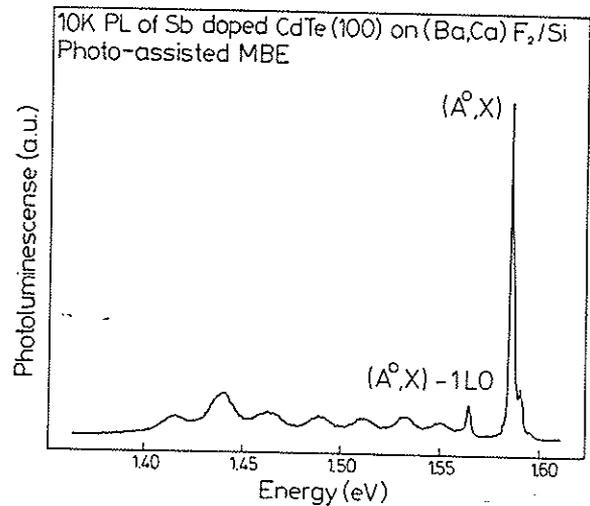


Fig. 4. 10 K photoluminescence spectrum of a 3.5 μm thick PAMBE grown Sb doped CdTe(100) on BaF₂-CaF₂/Si(100). The (A⁰, X) peak is dominant. The resistivity of the p-type layer is ≈ 10³ Ω cm.

posited on BaF₂-CaF₂/Si(100) at 300 °C with laser illumination. As described above, streaky 1 × 1 RHEED patterns are observed. Sb--doped CdTe layers were subsequently grown at an optimum substrate temperature of 260 °C and an Sb cell temperature of 400 °C. With the Sb shutter open, half order streaks in the RHEED patterns appear as shown in fig. 3; the surface reconstruction changes to 2 × 2. Such a 2 × 2 reconstruction has already been observed in homoepitaxial CdTe, and it was suggested that the laser illumination

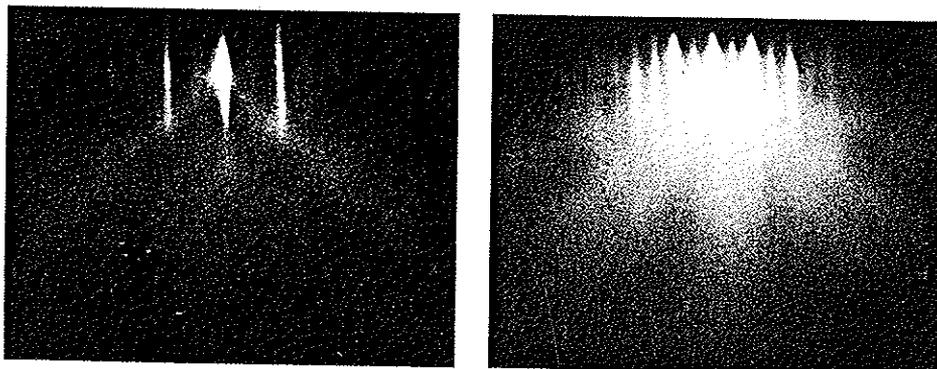


Fig. 3. 15 kV RHEED pattern of PAMBE grown Sb doped CdTe layer showing a 2 × 2 surface reconstruction. Electron beam parallel [001] (left) and [011] (right) direction. Sb effusion cell and substrate temperatures were 400 and 260 °C, respectively.

causes Te desorption and Sb gets incorporated into the Te vacancy sites [14].

The PL spectrum of a 3.5 μm thick Sb doped CdTe layer is shown in fig. 4. A strong luminescence peak with 2.3 meV FWHM value is observed at 1.588 eV and is assigned to an exciton bound to a neutral acceptor (A⁰, X). Its phonon replica, (A⁰, X)-1 LO is observed at 1.566 eV. On the high energy side of the dominant peak a well resolved shoulder at 1.593 eV and a small peak at 1.597 eV are also present. Bicknell et al. [11,18] have obtained (A⁰, X) and its replica at 1.5896 and 1.5687 eV, respectively, in 1.6 K PL spectra of heavily doped CdTe: Sb on CdTe substrates. On the high energy side they observed peaks at 1.5950 and 1.597 eV. Our values are about 2 meV higher. The (A⁰, X) transition is due to the acceptor level introduced by Sb and the peaks at 1.593 and 1.597 eV are due to the excited states of the excitons bound to the (A⁰, X) level [18]. We do not observe any DAP or native defect related deep level luminescence.

The resistivity of our layers decreases from ≈ 10⁶ Ω cm for undoped CdTe to ≈ 10³ Ω cm for p-type CdTe: Sb layers. Lower resistivities, previously reported for CdTe grown on lattice matched substrates [11,18], were not obtained. Larger Sb flux or lower substrate temperature yielded poor RHEED patterns indicating segregation or polycrystalline growth in these experiments.

4. Conclusions

According to the structural and photoluminescence data presented, illumination of the substrate with an Ar laser beam improves the quality of CdTe layers on fluoride covered Si-substrates and allows 2D growth at even lower substrate temperatures than conventional MBE. The different surface reconstructions observed with and without laser beam or Sb flux agree with the results reported for homoepitaxial growth. Ar laser illumination, which provides low energy photons, influences surface reconstructions which have low activation energies. However, we found that X-ray line widths remain still much larger compared to homoepitaxial growth, and dopant activation is

much less pronounced in our case. The lowest resistivities we achieved are three orders of magnitude higher than in Sb doped CdTe homoepitaxial layers. Thus, a convincing explanation why self-compensation can be suppressed drastically by PAMBE for lattice matched epitaxy only and not for mismatched heteroepitaxy must take into account the difference in structural qualities of CdTe layers achieved with homoepitaxy and lattice mismatched heteroepitaxy.

Acknowledgements

We would like to thank Professor F.K. Reinhart, EPFL-Lausanne, Switzerland, for the permission to use the photoluminescence system. The work is sponsored by the National Energy Research Foundation and the Swiss National Science Foundation.

References

- [1] R.N. Bicknell, T.H. Myers and J.F. Schetzina, *J. Vacuum Sci. Technol.* A2 (1984) 423.
- [2] R.L. Chou, M.S. Lin and K.S. Chou, *Appl. Phys. Letters* 48 (1986) 523; *J. Crystal Growth* 94 (1989) 551.
- [3] A. Nouhi, G. Radhakrishnan, J. Katz and K. Koliwad, *Appl. Phys. Letters* 52 (1988) 2028.
- [4] R. Bean, K. Zanio and J. Ziegler, *J. Vacuum Sci. Technol.* A7 (1989) 343.
- [5] R. Sporken, S. Sivananthan, K.K. Mahavadi, G. Monfroy, M. Boukerche and J.P. Faurie, *Appl. Phys. Letters* 55 (1989) 1879.
- [6] H. Zogg and S. Blunier, *Appl. Phys. Letters* 49 (1986) 1531.
- [7] A.N. Tiwari, W. Floeder, S. Blunier, H. Zogg and H. Weibel, *Appl. Phys. Letters* 57 (1990) 1108.
- [8] S. Blunier, H. Zogg and H. Weibel, *Appl. Phys. Letters* 53 (1988) 1512.
- [9] H. Zogg, C. Maissen, J. Masek, S. Blunier, A. Lambrecht and M. Tacke, *Appl. Phys. Letters* 55 (1989) 969.
- [10] W. Floeder, A.N. Tiwari, S. Blunier, H. Zogg and H. Weibel, in: *Proc. 9th European photovoltaic Solar Energy Conf.*, Freiburg, 1989, p. 157.
- [11] R.N. Bicknell, N.C. Giles and J.F. Schetzina, *J. Vacuum Sci. Technol.* B5 (1987) 701.
- [12] J.M. Arias, S.H. Shin, D.E. Cooper, M. Zandian, J.G. Pasko, E.R. Gertner, R.E. DeWames and J. Singh, *J. Vacuum Sci. Technol.* A8 (1990) 1025.

- [13] J.D. Benson, B.K. Wagner, A. Torabi and C.J. Summers, *Appl. Phys. Letters* 49 (1986) 1034.
- [14] J.D. Benson and C.J. Summers, *J. Crystal Growth* 86 (1988) 354.
- [15] D.J. Leopold, J.M. Ballingall and M.L. Wroge, *Appl. Phys. Letters* 49 (1986) 1473.
- [16] T. Taguchi and M. Suita, *Japan. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L1889.
- [17] J.M. Francou, K. Saminadayer, J.L. Pautrat, J.P. Gaillard, A. Million and C. Fontaine, *J. Crystal Growth* 72 (1985) 220.
- [18] R.N. Bicknell, N.C. Giles and J.F. Schetzina, *Appl. Phys. Letters* 49 (1986) 1735.

PROPERTIES OF EPITAXIAL CdTe(100) on Si(100) WITH INTERMEDIATE BaF₂-CaF₂(100) BUFFER

W. Floeder, A.N. Tiwari, H. Zogg, S. Blunier, and M.J. Proctor.
*AFIF (Arbeitsgemeinschaft für industrielle Forschung) at Swiss Federal Institute of
Technology, ETH-Hönggerberg, CH-8093 Zürich, Switzerland.
Institute of Micro and Optoelectronics, EPFL, CH-1015 Lausanne, Switzerland*

1. Introduction

Heteroepitaxial growth of CdTe has received considerable attention for many optoelectronic devices, in particular for applications as buffer layer for further growth of CdHgTe for infrared sensors. High quality CdTe layers have been grown homoepitaxially by MBE on a variety of substrates such as sapphire, InSb and GaAs. However, much less work has been done on the growth of CdTe on Si, which is technologically the most important substrate. CdTe on Si would allow fabrication of monolithic active devices with the signal processing performed in the substrate.

We have reported [1] MBE growth of good quality (111) oriented CdTe on Si(111) and recently [2] that of CdTe(100) on Si(100) by using BaF₂-CaF₂ as buffer layers. The stacked fluoride buffers help to overcome the large ($\approx 19\%$) lattice mismatch between CdTe and Si and to relieve mechanical strains caused by thermal expansion mismatch [3]. We have also used these II-a fluorides as buffers to grow high quality epitaxial IV-VI based narrow gap semiconductors on Si and have fabricated infrared sensor arrays with cut-off wavelengths up to 12 μm [4] in the layers. Furthermore, using a lift-off technique for the removal of CdTe layers from Si, we have shown the possibility of making thin film single crystal CdTe solar cells on reusable substrates.

The problem of substitutional doping in CdTe caused by self compensation has been overcome by using a photo-assisted MBE (PAMBE) technique [5,6]. Here illumination of the substrate by an Ar laser beam during MBE growth causes enhancement in doping efficiency. However, these works were confined to CdTe(100) layers grown on lattice matched substrates. To our knowledge, there is no report on self compensation effects in heteroepitaxial CdTe grown on lattice mismatched substrates (like Si) using PAMBE. This paper presents a comparative study on growth of undoped and Sb-doped heteroepitaxial CdTe(100) on fluoride covered Si(100) by conventional MBE and PAMBE.

2. Experimental details

Details of our MBE growth procedure of stacked epitaxial CaF₂-BaF₂(100) on Si(100) were described elsewhere [3]. The BaF₂-lattice constant is 14% larger than that of Si, but still 4.5% below CdTe. Deposition is started at 550°C with CaF₂, followed by BaF₂. This leads to good epitaxy, but 3-D growth. The substrate temperature is then raised to 700°C after growing $\approx 100\text{nm}$, this temperature increase causes the RHEED pattern to transform to streaks, indicating 2-D growth.

For the growth of CdTe the fluoride covered Si wafers were transferred to another MBE chamber without breaking the vacuum. The substrate temperature was varied in the range of 200°C to 350°C and a typical growth rate was 0.2 nm/s. The pressure in the chamber during CdTe growth was below 10^{-8} mbar. For PAMBE growth of CdTe the substrate was illuminated with the beam of an Ar ion laser with $\approx 150\text{ mW/cm}^2$ power density at the substrate.

3. Undoped CdTe layers

Without laser illumination, the CdTe films grow 2-D above 270°C substrate temperature from the beginning of growth as indicated by streaky RHEED patterns (Fig. 1). The streaks become more intense with growing thickness and sharp Kikuchi bands illustrate a good crystal quality. Also a 2x1 surface reconstruction is observed which is a manifestation of a Te-stabilized surface [7]. For the films deposited at lower temperature ($\approx 220^\circ\text{C}$) spotty RHEED patterns indicate 3-D growth. These patterns transform to streaks showing a 2x1 reconstruction when annealed at $\approx 350^\circ\text{C}$ for ≈ 5 minutes.

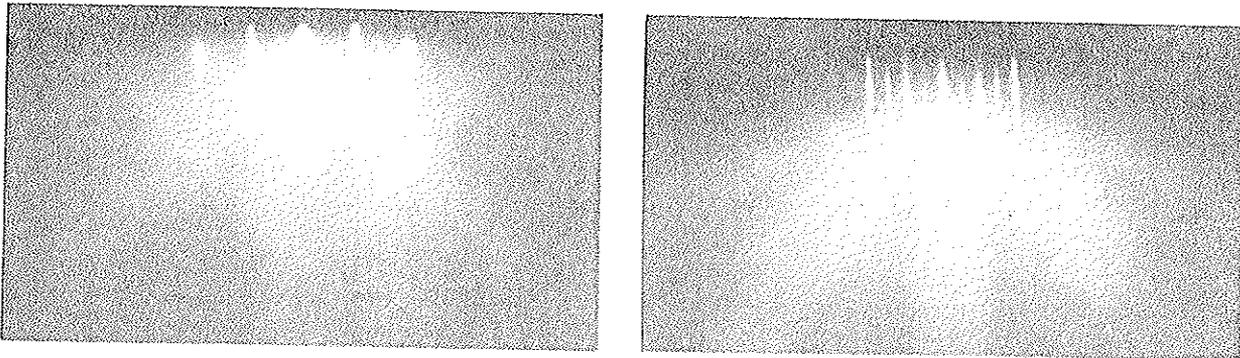


Fig. 1. RHEED pattern of 1.3 μm thick CdTe(100) on BaF₂-CaF₂/Si(100) grown at 300°C without Ar laser illumination; 2x1 Te-stabilized surface reconstruction. The electron beam is along the [001] (left) and [011] (right) direction.

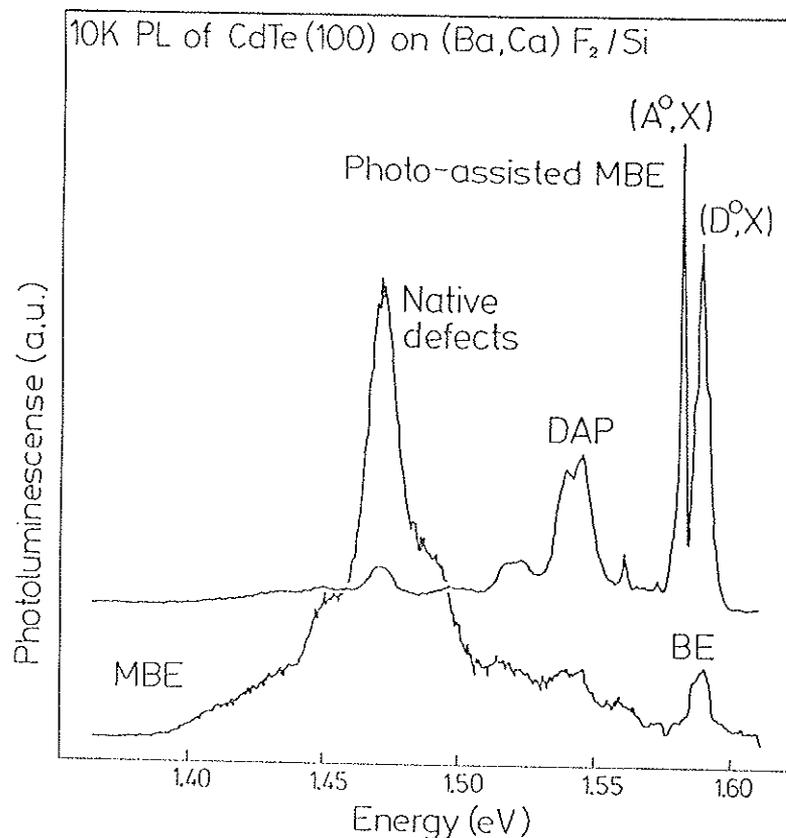


Fig. 2. 10 K photoluminescence spectra of MBE and PAMBE grown undoped CdTe(100) on BaF₂-CaF₂/Si(100). The 5 μm thick layers were deposited at 300°C.

When the substrate is illuminated with the Ar laser beam, the 2x1 surface reconstruction transforms to 1x1. This indicates that laser illumination induces Te desorption as has been already observed [8]. We obtain streaky RHEED 1x1 patterns indicating 2-D growth down to substrate temperatures of 200°C. The patterns are sharper and the Kikuchi bands more intense compared to layers grown without illumination.

The surfaces of all layers are specular, however, scanning electron microscopy reveals smoother surface morphologies and sharper electron channelling patterns for PAMBE layers. X-ray rocking curve widths of PAMBE grown CdTe are always smaller as compared to layers grown without illumination, but are still as high as 580 arc s (for 5 μm thick layers) due to some mosaicity (We obtained lower values for (111) oriented CdTe on BaF₂-CaF₂/Si(111) [1,2]). We expect that CdTe(100) with smaller X-ray rocking curve widths can be obtained using misoriented Si substrates, by increasing the thickness of CdTe, and further optimization of deposition parameters.

The PL spectrum at 10K for CdTe grown without illumination shows a peak due to combination of bound excitonic (BE) transitions which are not well resolved here. On the low energy side an intense broad band centred around 1.47 eV originating from

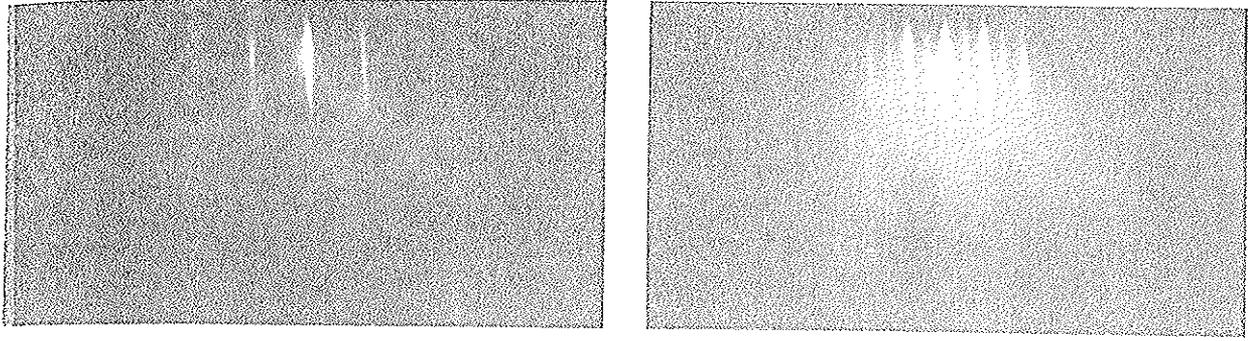


Fig.3. RHEED pattern of PAMBE grown Sb doped CdTe layer showing a 2x2 surface reconstruction. Electron beam parallel [001] (left) and [011] (right) direction.

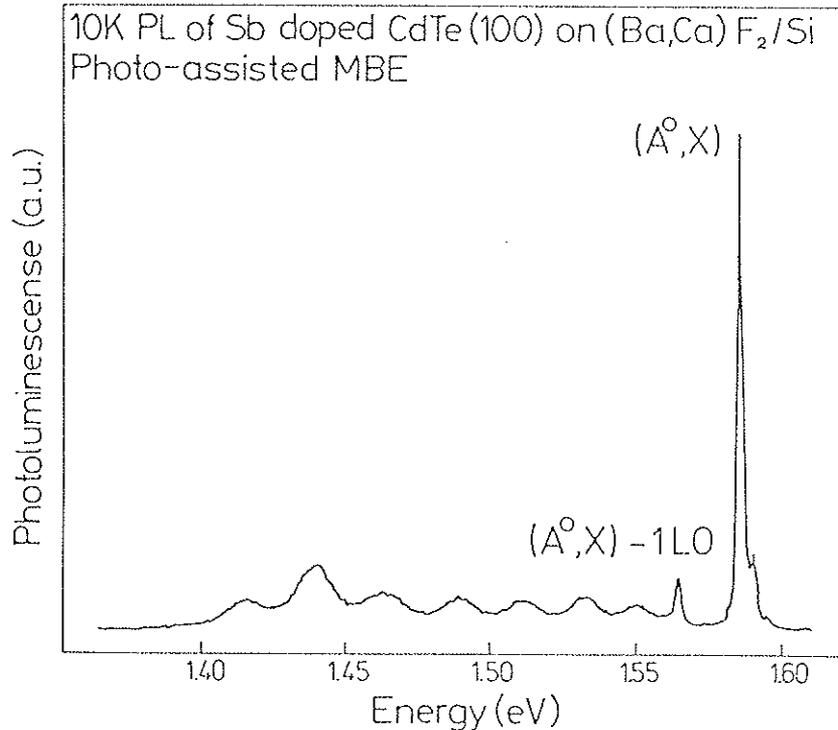


Fig. 4. 10 K photoluminescence spectrum of a 3.5 μm thick PAMBE grown Sb doped CdTe(100) on $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2/\text{Si}(100)$. The (A°, X) peak is dominant. The resistivity of the p-type layer is $\approx 10^9$ ohm.cm.

crystalline defects [9,10] is observed. In contrast, the spectrum of PAMBE grown CdTe shows well resolved peaks at 1.590 and 1.583 eV in the excitonic region and a doublet band with peaks at 1.546 and 1.541 eV. The native defect related band at 1.463 eV has a low intensity. The (D°, X) peak at 1.590 eV with 5.3 meV FWHM has been assigned to excitons bound to shallow donors and the (A°, X) peak at 1.583 eV is due to recombination of acceptor bound excitons [5,10,11]. The doublet band at about 1.54 eV is due to recombination of an electron bound on a donor with a hole bound on an acceptor (DAP) with pairing effects [11].

The PL measurements clearly show that PAMBE grown layers are of superior quality. This is consistent with our other structural measurements. Similar changes in the PL spectra have been observed for homoepitaxial CdTe layers grown by conventional and photo-assisted MBE [5,6].

4. Sb doped CdTe

The PAMBE technique has been successfully used for p- and n- type doping of homoepitaxial CdTe layers [5,6]. However, we were not able to reproduce the high doping activations reported in these works in our lattice mismatched heteroepitaxial CdTe layers. For the doping experiments, first about 1.5 μm thick undoped CdTe was deposited on $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2/\text{Si}(100)$ at 300°C with laser illumination. As described above, streaky 1x1 RHEED patterns are observed. Sb-doped CdTe layers were subsequently

grown at an optimum substrate temperature of 260°C and an Sb cell temperature of 400°C. After switching on the Sb beam, half order streaks in the RHEED pattern appear as shown in Fig. 3; the surface reconstruction changes to 2x2. Such a 2x2 reconstruction has already been observed in homoepitaxial CdTe, and it was suggested that the laser illumination causes Te desorption and Sb gets incorporated into the Te vacancy sites [8].

The PL spectrum of an Sb doped CdTe layer (Fig.4) shows a strong (A°,X) peak with 2.3 meV FWHM at 1.588 eV. Its phonon replica, (A°,X)-1 LO is observed at 1.566 eV. On the high energy side of the dominant peak a well resolved shoulder at 1.593 eV and a small peak at 1.597 eV are also present. Bicknell et al. [5,12] have observed similar spectra (at 1.6K) for heavily doped CdTe:Sb on CdTe substrates; our values are 2 meV higher. The (A°,X) transition is due to the acceptor level introduced by Sb and the smaller high energy peaks are due to the excited states of the excitons bound to the (A°,X) level [12]. Similar to ref. [12] we also do not observe any DAP or native defect related deep level luminescence.

The resistivity of our layers decreases from $\approx 10^6 \Omega\text{cm}$ for undoped CdTe down to $\approx 10^3 \Omega\text{cm}$ for p-type CdTe:Sb layers. We were not able to obtain still lower resistivities, as has been reported for CdTe homoepitaxy [5,12]. Further enhancement in Sb flux or lowering of substrate temperature yielded poor RHEED patterns indicating segregation or polycrystalline growth in our case.

5. Conclusions

Illumination with an Ar laser beam during MBE growth improves the quality of undoped and Sb doped epitaxial CdTe(100) layers on fluoride covered Si-substrates and allows 2-D growth at even lower substrate temperatures. However, dopant activation is 2-3 orders of magnitude less effective compared to reported values for layers grown on CdTe substrates. The different surface reconstructions we observed with and without laser beam or Sb-flux agree with the behaviour for homoepitaxial growth.

It can be understood easily that Ar laser illumination which provides low energy photons only influences surface reconstructions which have low activation energies. However, a convincing explanation why self compensation can be suppressed drastically by PAMBE for lattice matched epitaxy only and not for mismatched heteroepitaxy must take into account the difference in structural qualities of CdTe layers achieved with homoepitaxy and lattice mismatched heteroepitaxy.

REFERENCES

- [1] H. Zogg and S. Blunier, Appl. Phys. Lett. 49, 1531 (1986)
- [2] A.N. Tiwari, W. Floeder, S. Blunier, H. Zogg, and H. Weibel, Appl. Phys. Lett. 57, ..., (1990).
- [3] S. Blunier, H. Zogg, and H. Weibel, Appl. Phys. Lett. 53, 1512 (1988).
- [4] H. Zogg, C. Maissen, J. Masek, S. Blunier, A. Lambrecht, and M. Tacke, Appl. Phys. Lett. 55, 969 (1989).
- [5] R.N. Bicknell, N.C. Giles, and J.F. Schetzina, J. Vac. Sci. Technol. B5, 701 (1987).
- [6] J.M. Arias, S.H. Shin, D.E. Cooper, M. Zandian, J.G. Pasko, E.R. Gertner, R.E. DeWames, and J. Singh, J. Vac. Sci. Technol. A8, 1025 (1990).
- [7] J.D. Benson, B.K. Wagner, A. Torabi, and C.J. Summers, Appl. Phys. Lett. 49, 1034 (1986).
- [8] J.D. Benson and C.J. Summers, J. Cryst. Growth. 86, 354 (1988).
- [9] D.J. Leopold, J.M. Ballingall, M.L. Wroge, Appl. Phys. Lett. 49, 1473 (1986).
- [10] T. Taguchi and M. Suita, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L1889 (1989).
- [11] J.M. Francou, K. Saminadayar, J.L. Pautrat, J.P. Gaillard, A. Million, and C. Fontaine, J. Crystal Growth. 72, 220 (1985).
- [12] R.N. Bicknell, N.C. Giles, and J.F. Schetzina, Appl. Phys. Lett. 49, 1735 (1986).