

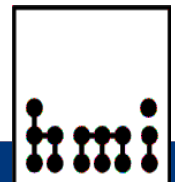
Nickel-induzierte schnelle Kristallisation reaktiv gesputterter Wolframdисульфид-Schichten

Stephan Brunken, Rainald Mientus, Klaus Ellmer

Hahn-Meitner-Institut Berlin

Abteilung Solare Energetik (SE 5)

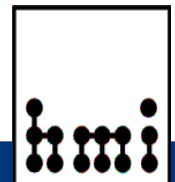
Arbeitsgruppe Magnetron-Sputtern



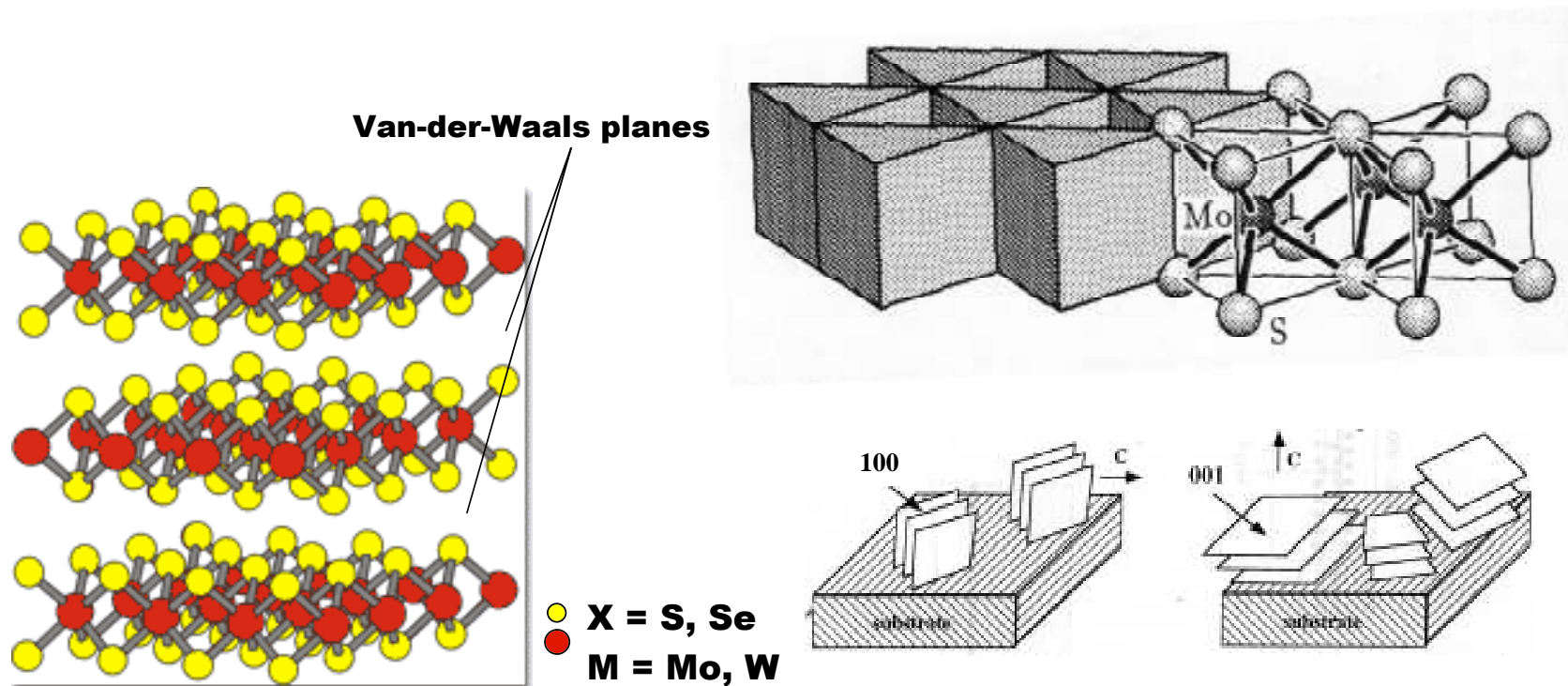
Überblick

Nickel-induzierte schnelle Kristallisation reaktiv gesputterter Wolframdisulfid-Schichten.

- Schichtgitterhalbleiter (WS_2 , MoS_2 , WSe_2 , $MoSe_2$)
- Echtzeit-in-situ-Energie-Dispersive-Röntgenbeugungsmessungen (EDXRD).
- TEM/REM/EDX – Untersuchungen Nickel-unterstützt gewachsener WS_2 -Schichten.
- Modell des schnellen Kristallisationsprozesses



Struktur des Schichtgitterhalbleiters WS₂

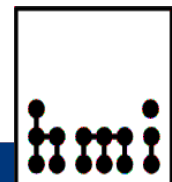


- Keine offenen Bindungen an der van-der-Waals-Oberfläche, niedrige Dichte von Oberflächenzuständen.
 - Hoher Absorptionskoeffizient: 10^5 cm^{-1} .
 - Bandlücke 1.8 eV
- => WS₂ Kandidat als Absorbermaterial in Dünnschichtsolarzellen.

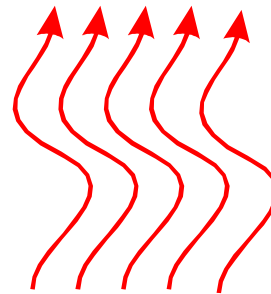
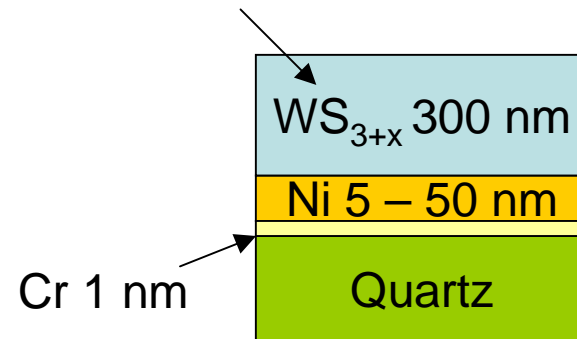


Herstellungsmethoden von dünnen WS₂-Schichten

- Chemische Gasphasenabscheidung
- Sulfurisierung von WO₃-Schichten
- Direktes reaktives Magnetronspütern
 - Reaktiv Sputtern (HF) bei T = 450 °C, p = 2 Pa, P=1 00W, Ar:H₂S = 1:3
 - Wachstum mit hoher Defektdichte durch hohe Teilchenenergie beim Sputtern
 - Wachstum von (100)-orientierten-Kristalliten
 - Kleine Kristallite (~ 50 nm)
- Ni-unterstützte Kristallisation amorpher WS_{3+x}-Schichten

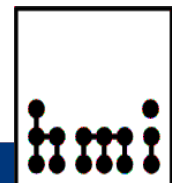


Amorphe schwefelreiche Wolframsulfid-Schicht, gesputtert bei $\text{Ar}:\text{H}_2\text{S}=1:3$, $p=2\text{ Pa}$, $T<100\text{ }^\circ\text{C}$, $P=100\text{ W}$, 27 MHz



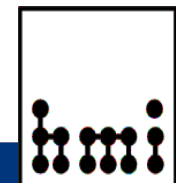
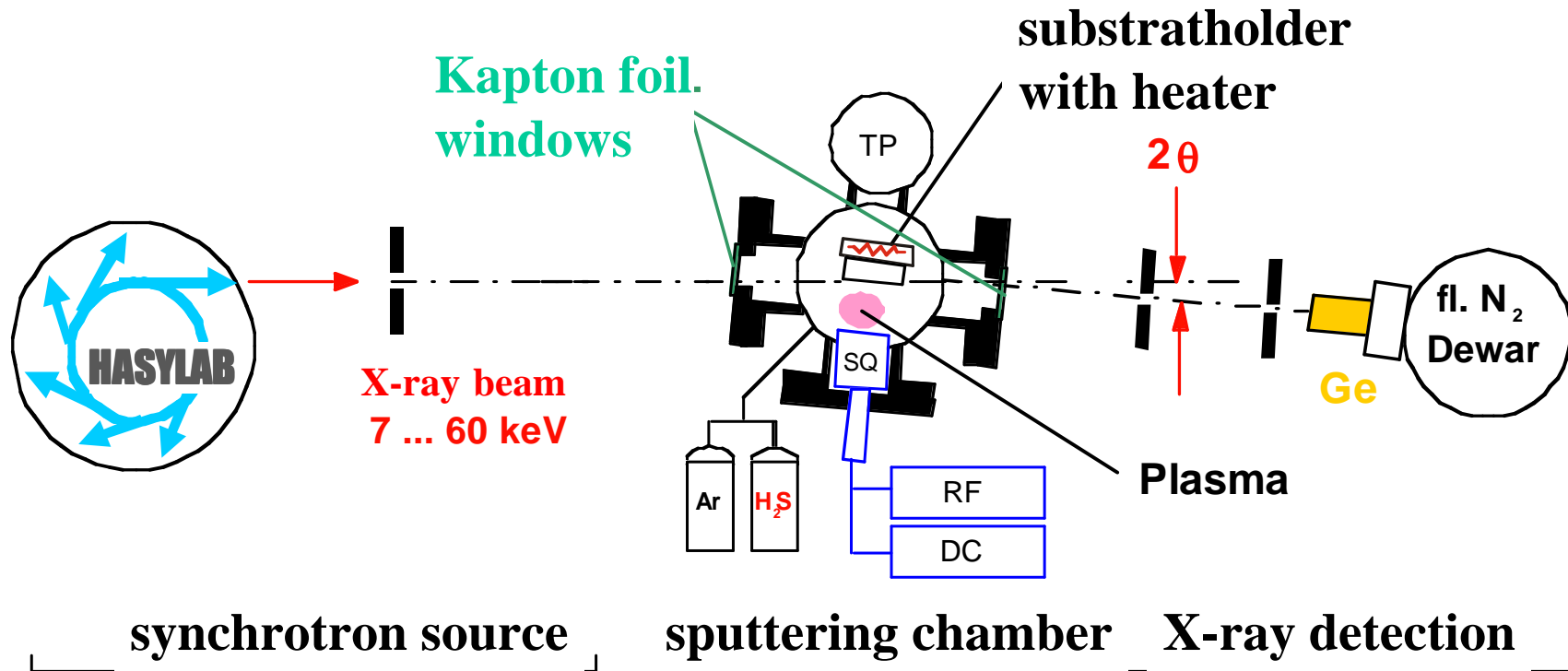
$T = 700\text{ }^\circ\text{C}$

glühen in H_2S -Atmosphäre, $p = 10\text{ Pa}$

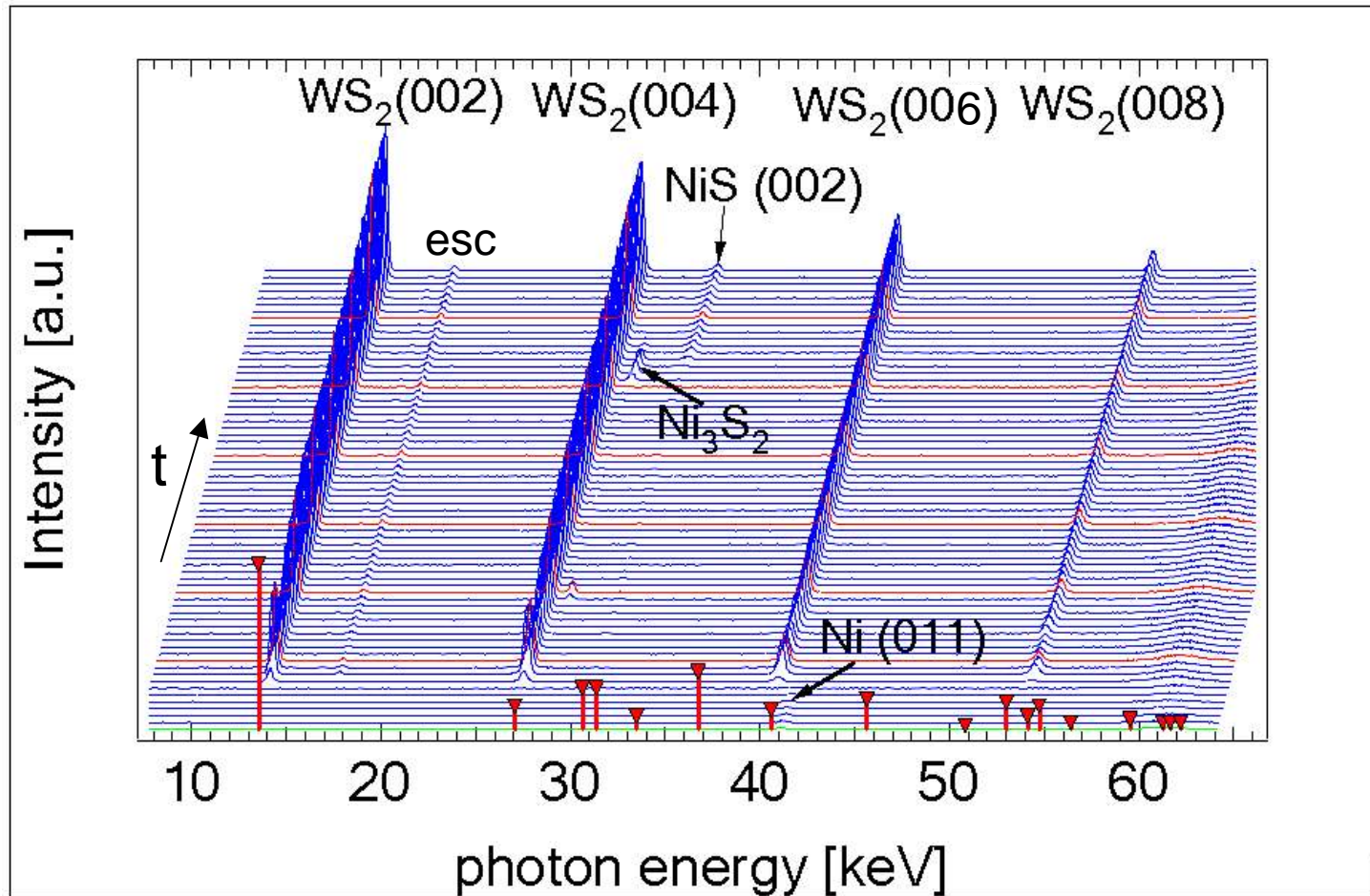


Sputterkammer und Energie-dispersive Röntgenbeugung (EDXRD)

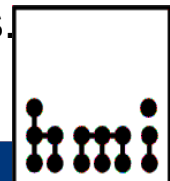
Bragg-Bedingung:
$$E = \frac{hc}{2d \sin \theta}$$



Echtzeit-in-situ-EDXRD

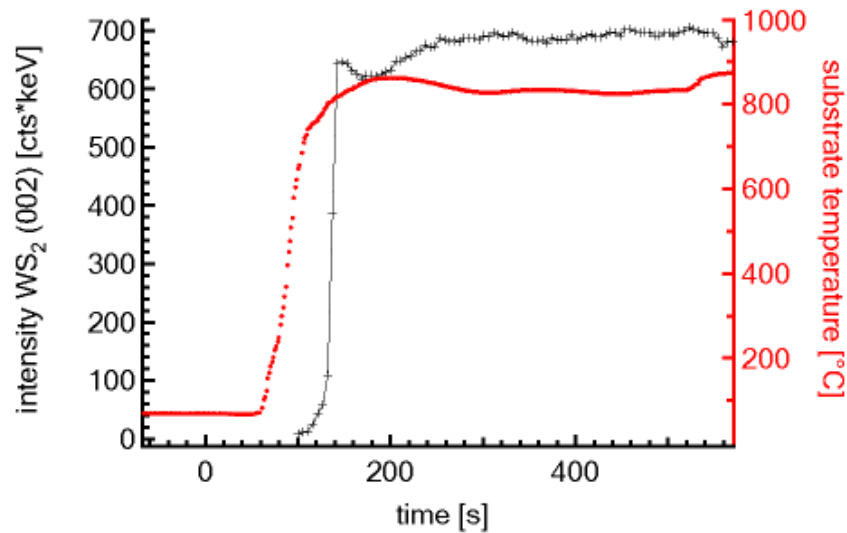


Ni_3S_2 erscheint zwischen 600 °C und 400 °C während des Abkühlens.
 NiS von 400 °C bis Raumtemperatur.



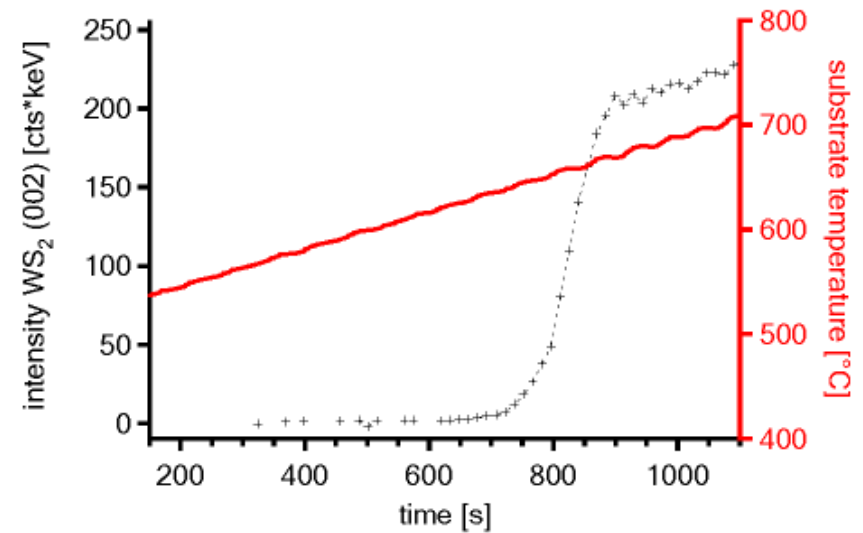
Echtzeit in-situ-EDXRD

Temperaturanstieg: 400 K/min

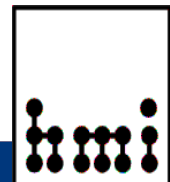


- Kristallisation ab 650 °C
- 20 nm/s

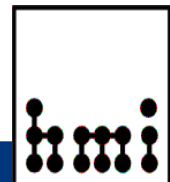
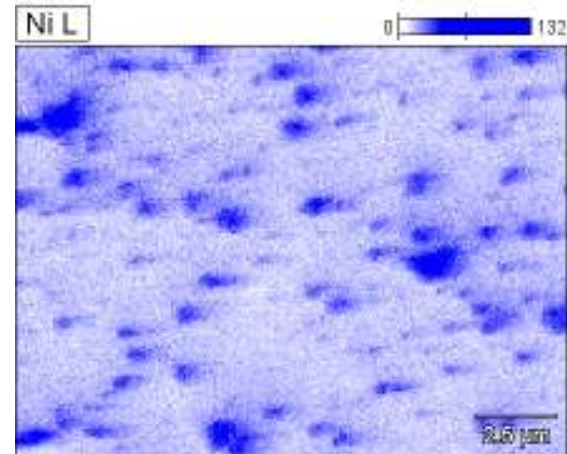
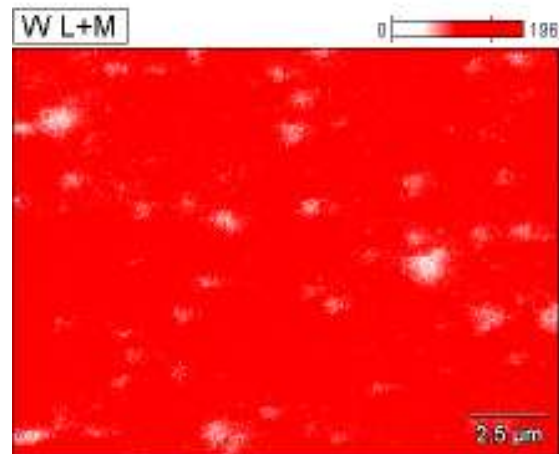
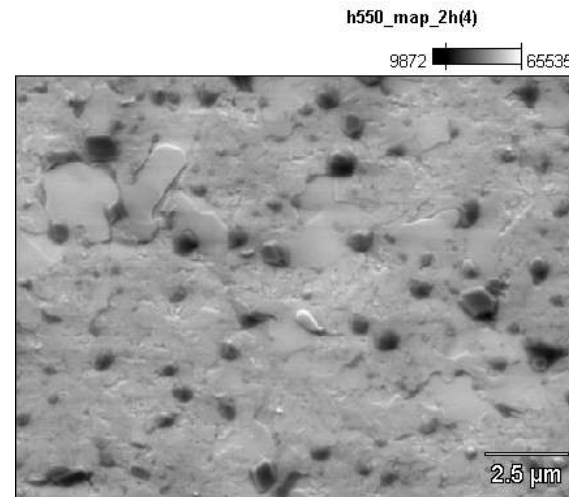
Temperaturanstieg: 15 K/min



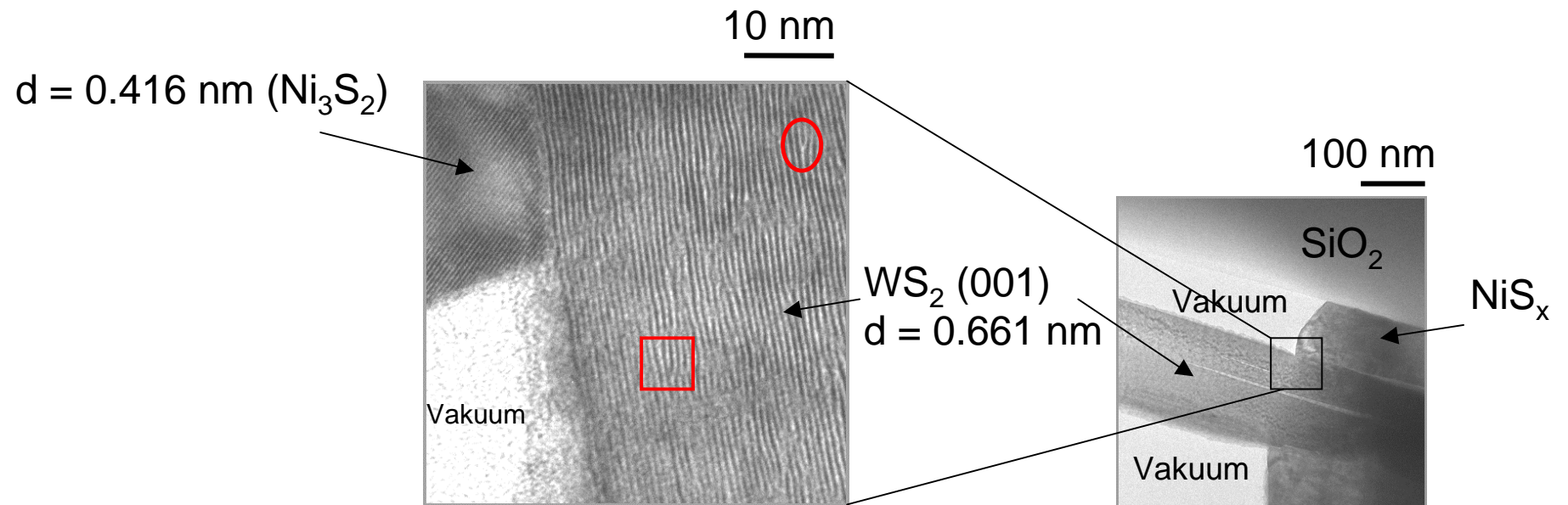
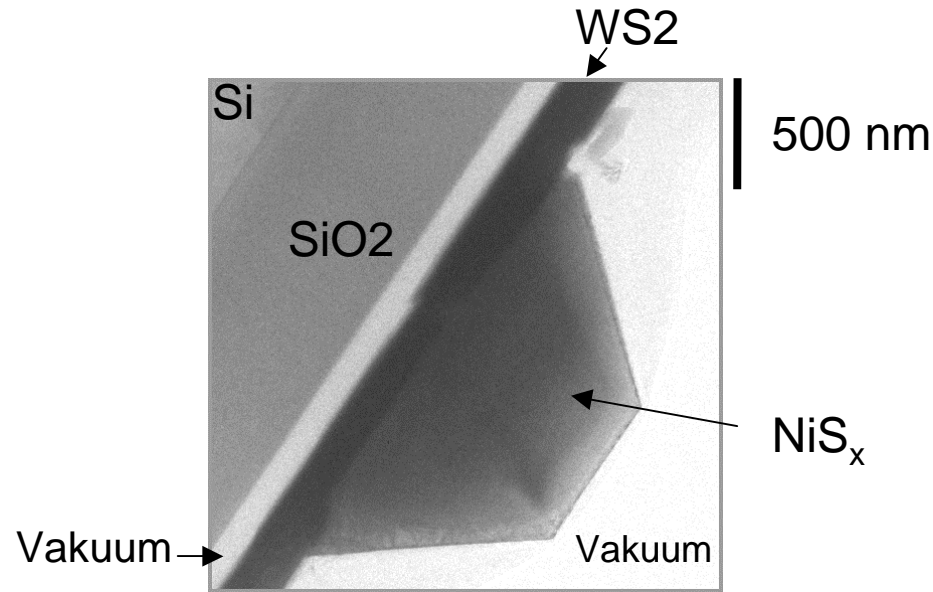
- erstes (002)-Signal bei 580 °C
- Schnelles Wachstum bei 650 °C (2 nm/s)



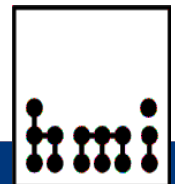
REM und EDX-
Elementverteilung,
U = 5 kV
Mittlerer Abstand der NiS_x-
Kristallite: 2 μm
Größe 100 bis 1000 nm



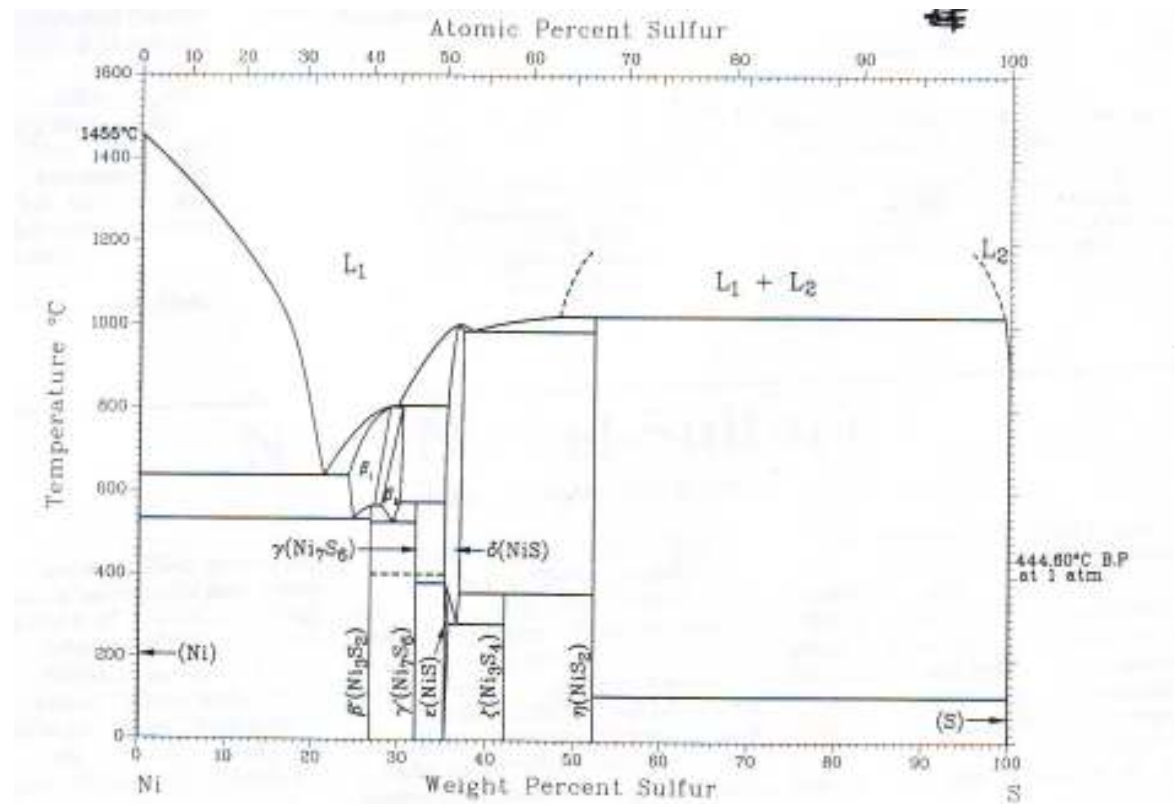
TEM, T29



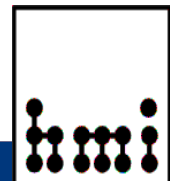
Hohe Defektdichte $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$



Ni – S - Phasendiagramm

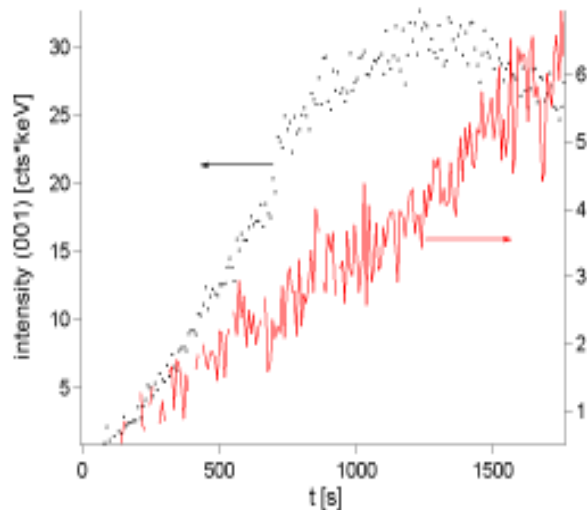


M. Singleton, P. Nash, and K.J. Lee, 1991.

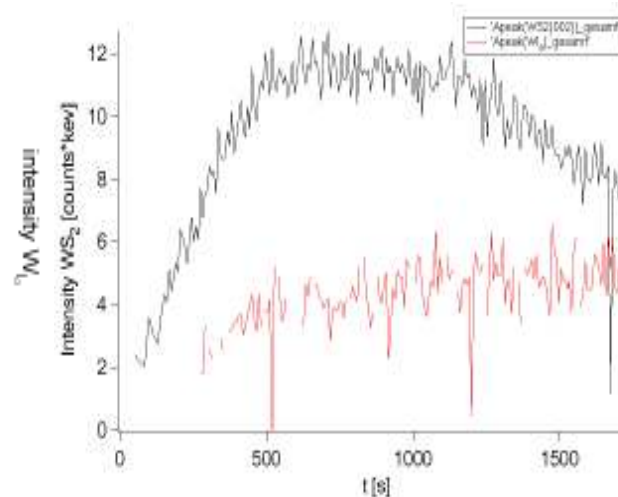


Reaktiv Sputtern bei Temperaturen um das Ni-S-Eutektikum (637 °C) HF, Ar:H₂S 1:3, p=10 Pa

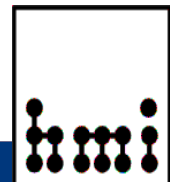
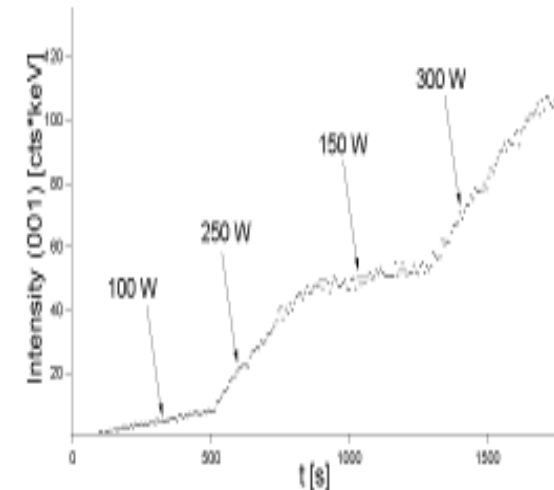
- Beschichtung bei T = 600 °C.
- Abscheidezeit 2000 s
- Wachstum von (100)-Orientierung
- Schichtdicke d=200 nm



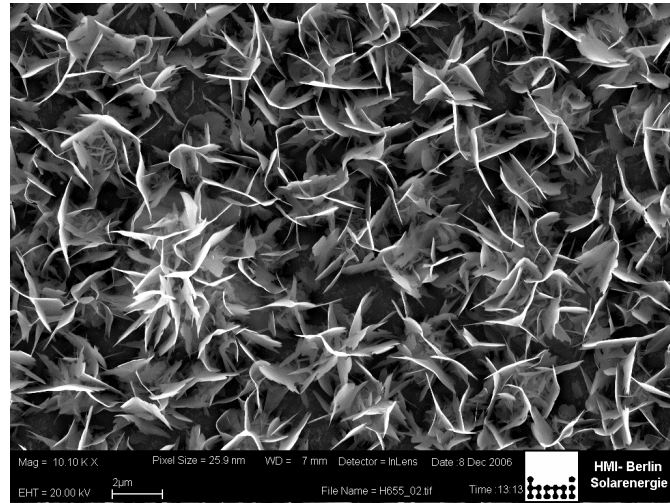
- Beschichtung bei 650 °C auf Substrat ohne Ni-Unterstützung
- Abscheidezeit 2000 s
- Wachstum von (100)-Orientierung
- d = 250 nm



- Beschichtung bei T = 650 °C
- Starkes (001)-Wachstum
- Kaum (100)-Signal
- Abscheidezeit 2000 s
- d = 50 nm - kleinere Abscheiderate!

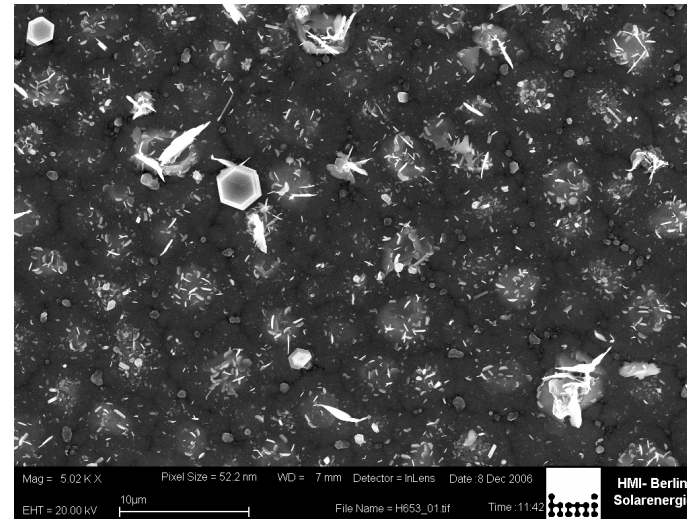


$T_{\text{deposition}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$

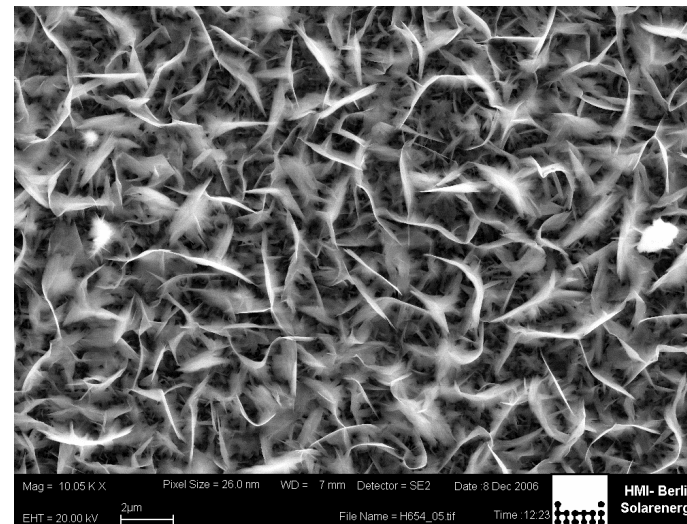


20 nm Ni

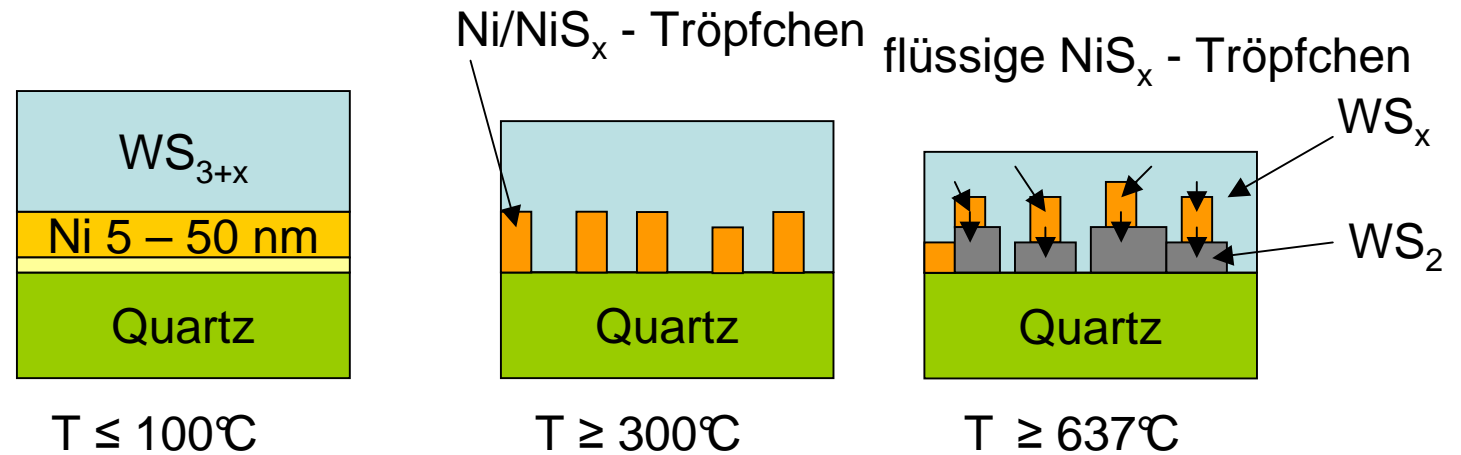
$T_{\text{deposition}} = 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$



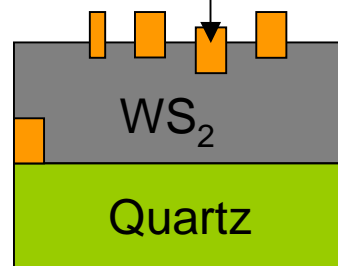
ohne Nickel-
Unterstützung



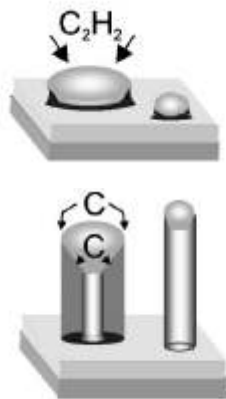
Modell Ni-induziertes Kristallwachstum



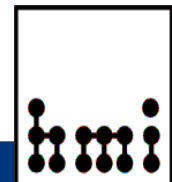
NiS_x-Kristallite



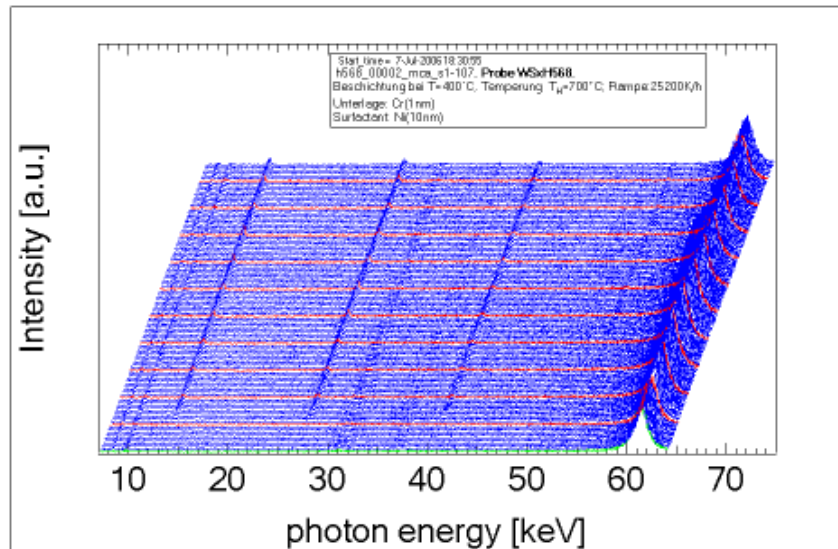
Flüssige NiS_x-Tröpfchen lösen WS_x , sättigen und scheiden WS_2 -Kristallite aus und werden vom kristallisierenden Volumen zur Oberfläche hin bewegt.



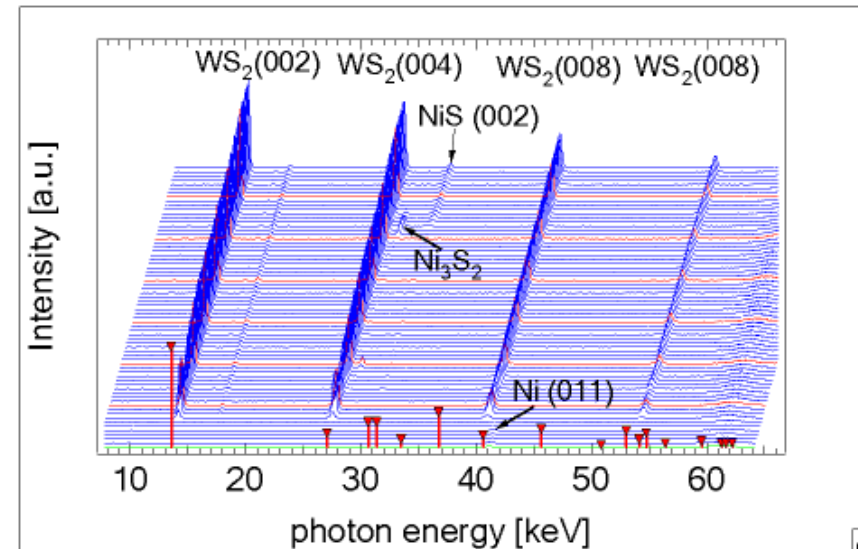
Chhowalla et al. J. Appl. Physics, vol. 90,10, p. 5308 (2001), Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition



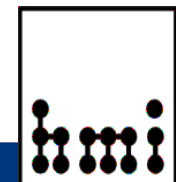
Tempern einer bei $T=300\text{ °C}$ gesputterten Wolframsulfidschicht

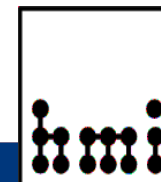
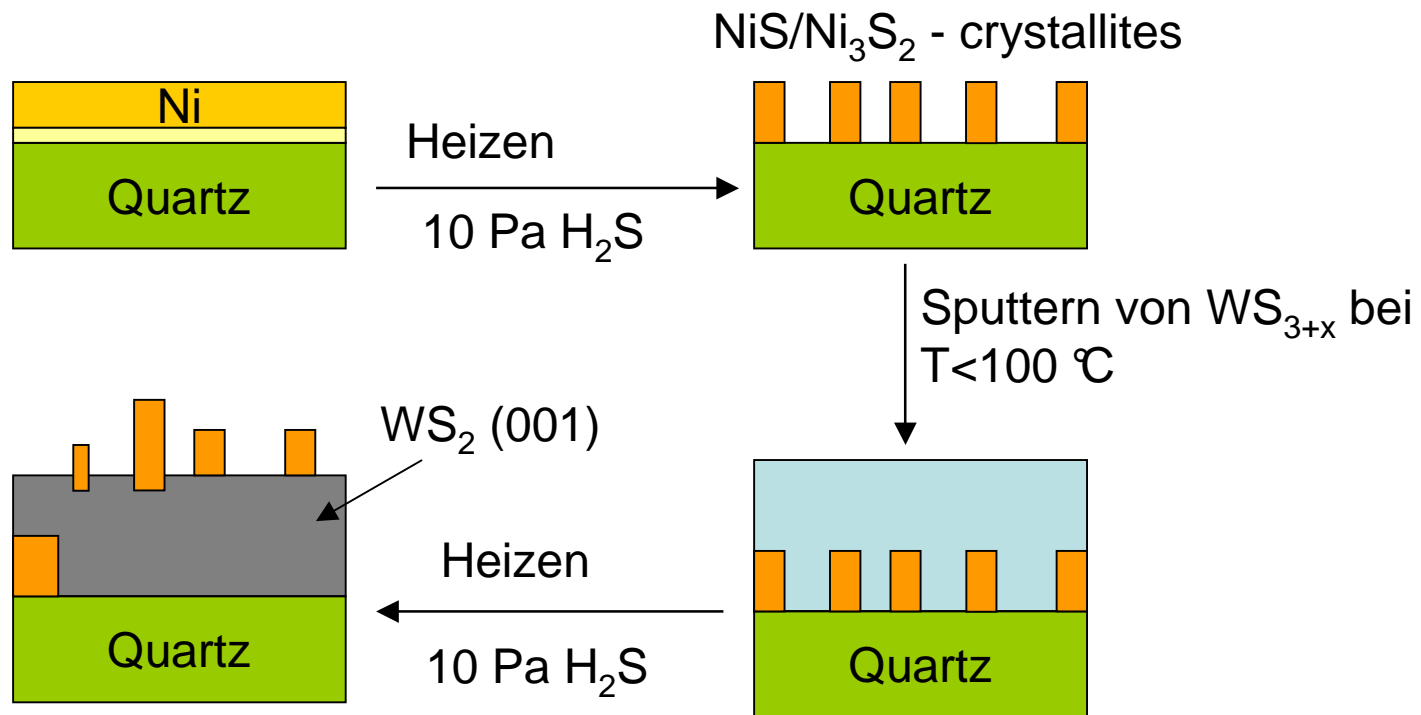


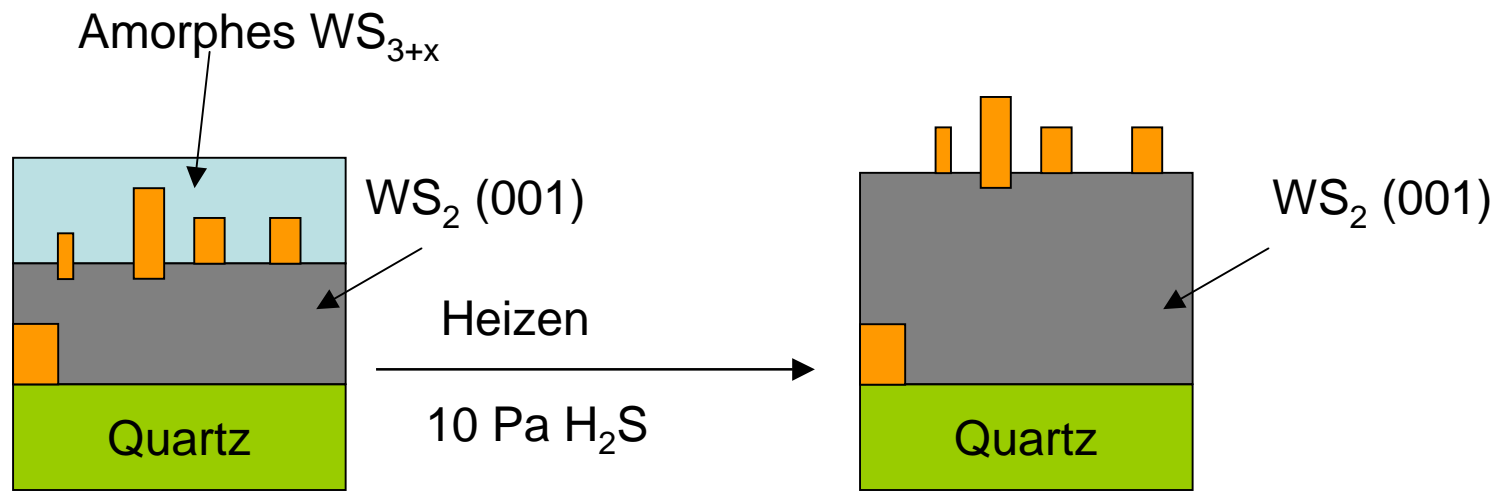
$T_{\text{deposition}} = 300\text{ °C}$



$T_{\text{deposition}} < 100\text{ °C}$

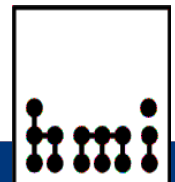






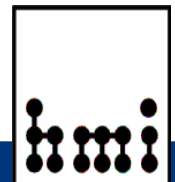
Zusammenfassung

- Schnelles Nickel-induziertes Kristallwachstum erscheint bei Temperaturen um die eutektische Temperatur von Ni-S.
- Qualität der Textur hängt nicht von der Dicke der Ni-Schicht ab.
- Verschiedene Wege zur Herstellung stark (001)-texturierter WS_2 -Schichten.
- Keine schnelle Kristallisation bei Schichten mit schon vielen vorhandenen WS_2 -Kristalliten:
- Modell für die schnelle Ni-induzierte Kristallisation wurde aufgestellt.



Ausblick

- Weitere Untersuchung des Nickel-unterstützten Kristallisationsprozesses.
 - Definierte Größe und Verteilung von Ni-Tröpfchen.
- Optische und elektrische Charakterisierung der Schichten.
- Optimierung der Schichten auf metallischen Rückkontakten.
 - Bau von Solarzellen



Danksagung

- Dr. Klaus Ellmer, Dr. Stefan Seeger, Peter Völz
- Rainald Mientus
(Optotransmitter Umweltschutz eV. Berlin-Köpenick)
- Ulrike Block (Präparation TEM-Proben)

