

Kapitel 8

Morphologie der CVD–ZnSe–Puffer

Um die Wirkungsweise des CVD–ZnSe–Puffers beurteilen zu können, ist es von entscheidender Bedeutung, dessen Morphologie und chemische Zusammensetzung zu kennen. Wegen der großen Rauigkeit der CIGSS–Substrate im Bereich von ± 50 nm ist jedoch die Interpretation tiefenauflösender Methoden mit geringer lateraler Auflösung erschwert. Für die folgenden Untersuchungen der ZnSe–Puffer auf CIGSS–Absorbern wurden daher lateral hochauflösende Methoden der Elektronenmikroskopie eingesetzt.

8.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Oberflächentopographie eines Standard CVD–ZnSe–Puffers wurde mit einem Feldemissions–Rasterelektronenmikroskop anhand der SE–Elektronen (engl.: secondary electrons) analysiert.

SE–Elektronen sind Elektronen mit kinetischen Energien < 50 eV, die bei inelastischen Stößen des anregenden Elektronenstrahls mit der Probe entstehen. Die Anzahl der erzeugten SE–Elektronen variiert unter anderem mit der Kristallqualität und der Leitfähigkeit des Materials. CVD–ZnSe zeigt daher einen Kontrastunterschied im Vergleich zum CIGSS–Absorber.

Abbildung 8.1 zeigt das SE–Bild eines Standard CVD–ZnSe–Puffers, der mit den in Tabelle 7.4 aufgelisteten Einstellungen auf einem CIGSS–Substrat abgeschieden wurde. Deutlich ist die inhomogene Bedeckung des CIGSS–Absorbers mit CVD–ZnSe–Clustern von ca. 800 nm² Ausdehnung zu erkennen. Die Dichte der Cluster liegt bei ca. 10^6 cm⁻² und ist nicht mit der Rauigkeit des Substrats korreliert. Vermutet wird ein von der Oberflächenchemie beeinflusster Adsorptionsprozess, der mit dem lokalen Na–Gehalt des Absorbers oder Oberflächendefekten korreliert ist.

In der Detailvergrößerung eines ZnSe–Clusters ist die vom CIGSS–Substrat abweichende Struktur aufzulösen. Während die Oberfläche des CIGSS–Substrates eine typische terrassenförmige Pyramidenstruktur zeigt, erscheint die Clusteroberfläche unstrukturiert. Auffallend sind jedoch in der Aufsicht runde Partikel, die auf dieser unstrukturierten Oberfläche angelagert sind. Ähnliche Strukturen wurden auch auf CVD–ZnSe/Floatglas Schichten für $T_{Substrat} \leq 340$ °C nachgewiesen (vergleiche Kapitel 5.2).

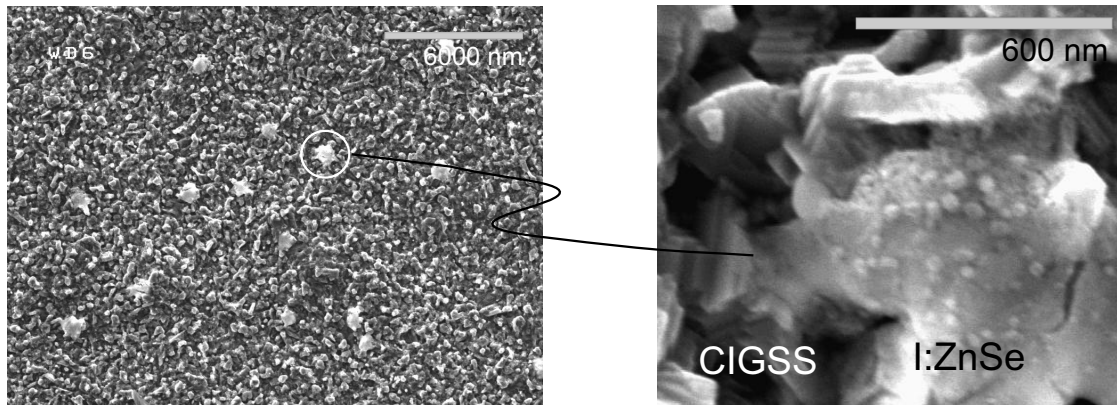


Abbildung 8.1: SE-Bild eines Rasterelektronenmikroskops von der CVD-ZnSe-Puffer/CIGSS-Oberfläche (links) und Detailvergrößerung eines CVD-ZnSe-Clusters (rechts)

Ursache ist der Wachstumsmechanismus bei geringen Substrattemperaturen: in der übersättigten Gasphase bilden sich ZnI_2 -Nanokristallite, die sich auf dem Substrat anlagern und zu ZnSe umgesetzt werden.

Chemische Zusammensetzung des CVD-ZnSe-Puffers Die Zusammensetzung der ZnSe-Cluster wurde mit energiedispersiver Röntgenemissionsanalyse (EDX) im Spot Mode bestimmt. Dabei muss das Informationsvolumen der volumensensitiven Methode berücksichtigt werden. Die maximale Erzeugungstiefe für charakteristische Zn- bzw. Cu-Strahlung hängt von der Energie des anregenden Primärelektronenstrahls ab. Mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV liegt die maximale Erzeugungstiefe bei ca. $0,2 \mu\text{m}$ (siehe Anhang C). Da neben Zn, Se und I auch die im Absorber vorkommenden Elemente Cu, In, Ga und S detektiert wurden, muss die Dicke der ZnSe-Cluster $< 0,2 \mu\text{m}$ sein. Im Bereich zwischen den ZnSe-Clustern konnte dagegen keine Zn-charakteristische Röntgenemission gefunden werden. Für eine sehr dünne ZnSe Bedeckung ist das Auflösungsvermögen der EDX-Methode jedoch nicht ausreichend. Mit einer angenommenen Nachweisgrenze einzelner Elemente von 0,5 % [Gol92] sowie unter Berücksichtigung von Generationsprofil und Absorptionsverlusten ergibt sich eine minimal zu detektierende ZnSe-Schichtdicke von $\approx 10 \text{ nm}$ (siehe Anhang C).

Um die Oberfläche der CIGSS-Substrate in dem Bereich zwischen den ZnSe-Clustern zu charakterisieren, wurde Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) für lokal hochaufgelöste Aufnahmen des ZnSe/CIGSS-Querschnitts eingesetzt.

8.2 Transmissionselektronenspektroskopie

Für die Untersuchungen mit Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) wurden Querschnitte der CVD-ZnSe/CIGSS/Mo/Glas-Proben von 20 – 50 nm Dicke präpariert. Ausgehend von einer Schicht-auf-Schicht Klebung der Probe wird eine 0,5 mm starke Scheibe gesägt. Diese wird mechanisch mit Diamantschleifpapiere auf $5 \mu\text{m}$

poliert, wobei die Korngröße stufenweise von $15\ \mu\text{m}$ auf $0,1\ \mu\text{m}$ reduziert wird. Die weitere Ausdünnung der Probe erfolgt mit Argon Ionen, die mit einer Leistung von $5 - 10\ \text{W}$ im flachen Winkel auf die Probe beschleunigt werden.

Die Aufnahmen wurden mit einem CM12 Philips TEM bei einer Beschleunigungsspannung von $120\ \text{kV}$ angefertigt. Eine Modifikation der Linsen (supertwin) ermöglicht Hochauflösung bereits mit niedrigen Beschleunigungsspannungen. Für Elementanalysen stand ein EDX Analysator zur Verfügung.

Abbildung 8.2a zeigt die Standard CVD-ZnSe/Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Grenzfläche in etwa 100.000 facher Vergrößerung. Hier ist deutlich eine im Kontrast hellere ZnSe-Schicht auf dem CIGSS-Substrat aufzulösen, deren Zusammensetzung mit EDX nachgewiesen wurde. Kristallreflexe konnten für die ZnSe-Schicht nicht gefunden werden, was bedeutet, dass die Schicht einen nanokristallinen oder sogar amorphen Charakter hat.

Neben Bereichen gleichartiger Bedeckung existieren weite Bereiche, in denen keine ZnSe-Schicht mittels TEM aufgelöst werden konnte (Abbildung 8.2b). Im Anschluss an den CIGSS-Kristall ist dort nur das amorphe Epoxitharz der Schicht-auf-Schicht-Klebung zu sehen.

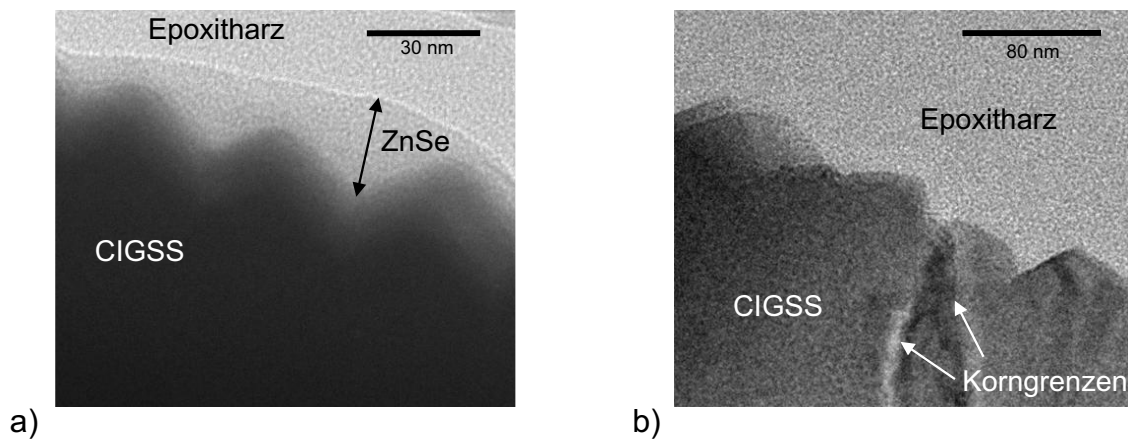


Abbildung 8.2: TEM-Aufnahmen des ZnSe/CIGSS-Querschnitts eines Standard CVD-ZnSe Puffers: Bereiche mit (a) und ohne ZnSe Bedeckung (b)

8.3 Zusammenfassung

Der mit dem CVD-Verfahren hergestellte Standard ZnSe-Puffer bedeckt das Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Substrat nicht vollständig, sondern bildet ZnSe-Cluster mit einer Dichte von $\approx 10^6\ \text{cm}^{-2}$. Die einzelnen ZnSe-Cluster besitzen eine Dicke von $10 - 30\ \text{nm}$ und erstrecken sich über bis zu $1\ \mu\text{m}^2$. Fehlende Kristallreflexe der TEM-Analyse belegen die amorphe oder nanokristalline Struktur der jodhaltigen ZnSe-Cluster.