

Kapitel 6

Morphologie und Struktur

In diesem Kapitel werden CIGSS-Absorber und im chemischen Bad abgeschiedene Schichten aus der Zink-Vorbehandlung und der Pufferschichtdeposition mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) auf ihre Morphologie und Struktur hin untersucht. Daraus lassen sich Aussagen über die Schichtdicke, den Grad der Bedeckung des Absorbers, die Kristallstruktur und Zusammensetzung der untersuchten Proben machen. Im folgenden Kapitel werden REM- und TEM-Aufnahmen vorgestellt und diskutiert.

6.1 Morphologie des Absorbers und der abgeschiedenen Schichten

Zur Aufnahme eines Bildes mittels REM wird ein Elektronenstrahl über eine Probenoberfläche gerastert. Die aus der Oberfläche herausgelösten Sekundärelektronen werden gesammelt und zur Bilddarstellung verwendet. Die Kontraste im REM-Bild kommen durch die unterschiedlich große Anzahl von detektierten Sekundärelektronen zustande, so daß helle Bereiche im REM-Bild z.B. durch Kanteneffekte oder durch Atome höherer Ordnungszahl bedingt sind [Gol92, Fle95]. Die hier aufgenommenen REM-Bilder wurden mit Hilfe eines Feldemissionsrasterelektronenmikroskops bei einer Beschleunigungsspannung von 7 kV bis 10 kV und einem Druck von 10^{-3} Pa bis 10^{-5} Pa durchgeführt. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden REM-Abbildungen von Bruchkanten unter einem Winkel von 70° bis 80° zur Probenoberfläche aufgenommen.

Abbildung 6.1 zeigt eine vollständige Solarzelle mit einer Molybdän/CIGSS/Zn(Se,OH)/ZnO-Struktur im Querschnitt. Im unteren Bildbereich ist die Molybdänschicht zu erkennen, die hier eine Dicke von ungefähr 570 nm aufweist. Sie wächst kolumnar auf dem Glas auf.

Die mittlere Dicke des CIGSS-Absorbers beträgt ungefähr 1800 nm, wie es ebenfalls in Kapitel 5.2 mit Hilfe von ERDA-Messungen gefunden wurde. Die Kristallstruktur des Absorbers ändert sich mit der Tiefe. Große Kristallite mit einer vertikalen Ausdehnung in der Größenordnung 1 μm sind im oberen Bereich des Absorbers nahe der Grenzfläche zur Pufferschicht bzw. zum

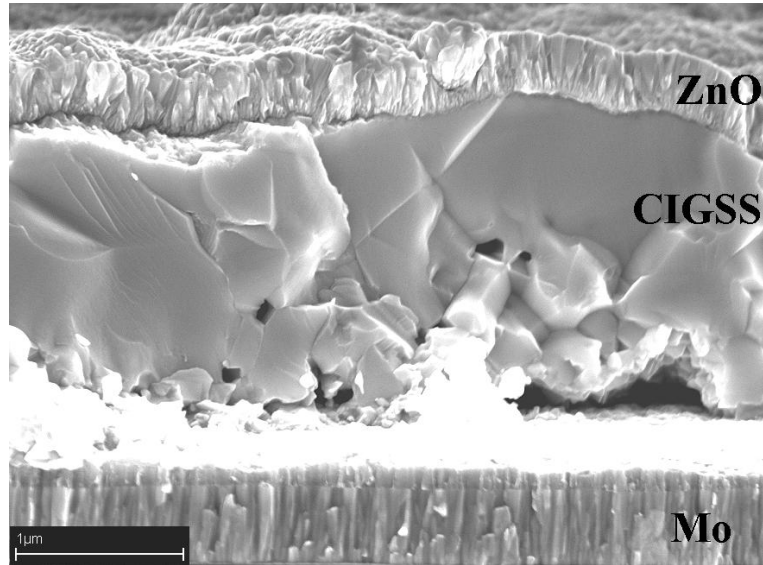


Abbildung 6.1: REM-Aufnahme des Querschnitts einer kompletten Solarzelle. Mo bezeichnet den Molybdän-Rückkontakt, CIGSS den Absorberbereich und ZnO die gesamte ZnO-Fensterschicht (i-ZnO und ZnO:Ga). Die Zn(Se,OH)-Pufferschicht kann in dieser Aufnahme nicht aufgelöst werden.

ZnO zu beobachten. Etwa im unteren Drittel des Absorbers sind die Kristallite kleiner und am Rückkontakt sogar feinkristallin. Hier scheint es aufgrund von Hohlräumen nur wenige Kontaktpunkte zum Molybdän zu geben. Dies kann jedoch auch durch das Brechen der Schicht bedingt sein.

Die Zn(Se,OH)-Pufferschicht ist bei dieser Vergrößerung nicht zu erkennen. Als oberste Schicht ist die ZnO-Fensterschicht auf dem Absorber zu sehen. Sie folgt der rauhen Morphologie der Absorberoberfläche und besitzt eine durchgehend homogene Dicke. Dadurch kommt es bei wellenlängenabhängigen, optischen Messungen zum Auftreten von Interferenzen (Kapitel 8.3.3). Die ZnO-Schichtdicke beträgt in dieser Solarzelle nur etwa 360 nm. Ein Unterschied in der Struktur der beiden Bestandteile der ZnO-Schicht, des i-ZnO und des ZnO:Ga ist ebenso wie eine Wachstumsgrenze nur schwer auszumachen. Die ZnO-Schicht wächst kolumnar auf dem CIGSS-Absorber bzw. der Pufferschicht auf.

Im folgenden werden REM-Aufnahmen eines unbehandelten Absorbers, eines Absorbers nach einer Zink-Vorbehandlung, nach Deposition einer Zn(Se,OH)- und einer CdS-Pufferschicht gezeigt und miteinander verglichen. In Abbildung 6.2 ist die Bruchkante eines unbehandelten Absorbersubstrats dargestellt. Eine terrassenförmige Oberflächenstruktur des CIGSS-Absorbers mit vielen Stufen und Kanten ist deutlich zu sehen. Diese Oberflächenstruktur ist typisch für die hier verwendeten CIGSS-Absorber. Die Rauhmigkeit der Absorberoberfläche wird sichtbar.

In Abbildung 6.3 a) ist eine Aufsicht auf einen Absorber nach einer Zink-VB zu sehen. Wenn wie bei dieser Probe die Oberfläche makroskopisch homogen aussieht und keine Trockenspuren aufweist (s. Kapitel 3), ist eine Schicht mit Hilfe der REM oft nur sehr schwer zu beobachten,

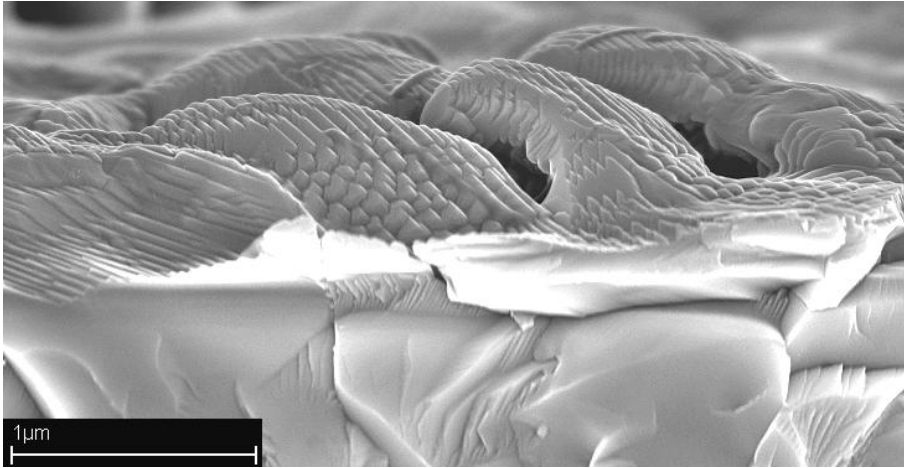


Abbildung 6.2: REM-Aufnahme der Bruchkante eines unbehandelten CIGSS-Absorbers

zudem verändert sich darüberhinaus die Absorberoberfläche bzw. die durch die Zink-VB aufgebraachte Schicht oftmals unter dem Elektronenstrahl. In Abbildung 6.3 a) sind neben kleinen hellen Partikeln mit einem Durchmesser ≤ 10 nm dunkle Bereiche zu erkennen, die vertieft erscheinen. Es wird angenommen, daß die hellen Partikel die durch die Zink-VB abgeschiedene $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ -Schicht repräsentieren, die durch Einwirkung des Elektronenstrahl verändert werden kann, während dunklere Bereiche Löcher in der Schicht bedeuten können und hier der CIGSS-Absorber sichtbar wird.

Abbildung 6.3 b) zeigt ebenfalls die Oberfläche eines CIGSS-Absorbers nach Zink-Vorbehandlung. Diese Oberfläche weist makroskopisch deutlich sichtbare, inhomogene

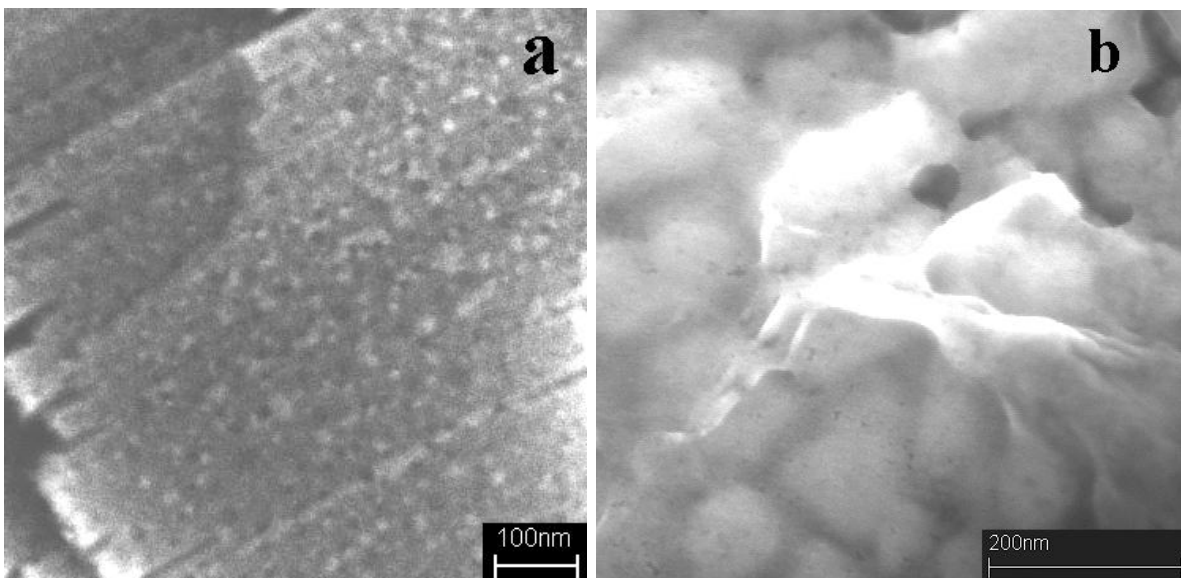


Abbildung 6.3: a) Aufsicht auf einen CIGSS-Absorbers nach einer Zink-VB. Die Probe weist makroskopisch keine Trockenspuren auf.

b) Aufsicht auf einen CIGSS-Absorber nach einer Zink-VB. Auf dem Absorber sind nach der Abscheidung im chemischen Bad Trockenspuren wie z.B. weiße Schlieren zurückgeblieben.

Trockenspuren wie z.B. Schlieren auf. Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, besteht die Schicht aus der Zink-Vorbehandlung bei sichtbaren Schlieren zum Teil aus ZnSO_4 . Im REM gleicht diese Schicht einem 'Schleier', der sich über die Absorberoberfläche legt. Die Dicke beträgt nur wenige nm, denn die Absorberstruktur ist darunter noch gut sichtbar. Darüberhinaus sind auch hier einige dunkle Bereiche zu erkennen, die als Löcher in der abgeschiedenen Schicht interpretiert werden können. Eine Schichtdickenbestimmung anhand einer Bruchkantenaufnahme konnte nicht durchgeführt werden, da die durch eine Zink-VB abgeschiedenen Schichten zu dünn sind, um aufgelöst werden zu können.

Nach der Abscheidung der $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht ist eine deutliche Schicht auf dem Absorber zu sehen. Abbildung 6.4 a) zeigt die Aufnahme einer $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht in Aufsicht, Graph b) die Bruchkante. In der planaren Aufnahme sind kleine helle Partikel mit

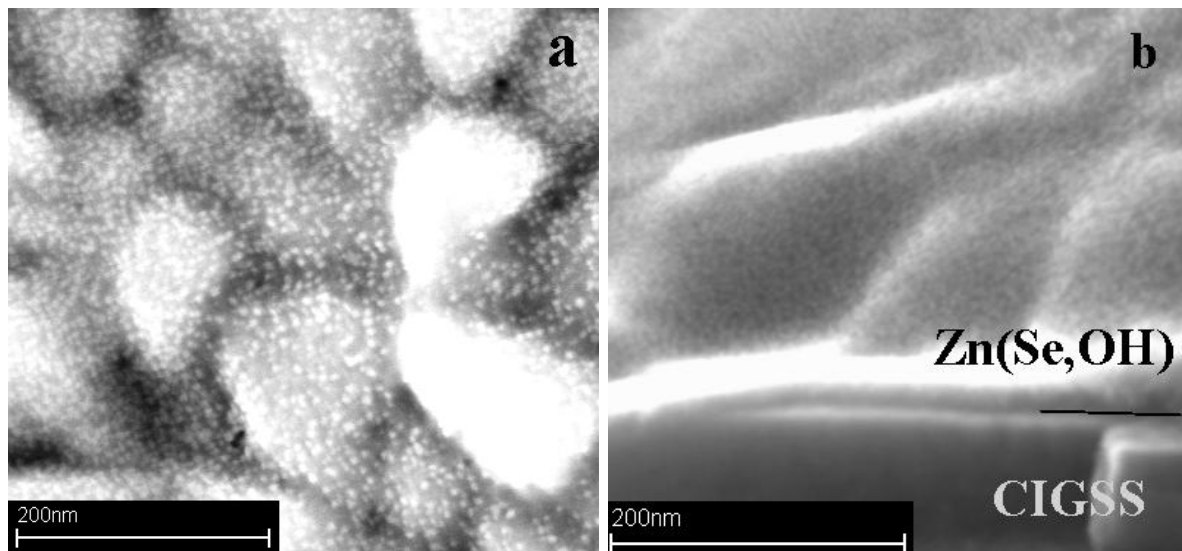


Abbildung 6.4: a) Planare REM-Aufnahme einer $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht abgeschieden auf einem CIGSS-Absorber.
 b) REM-Aufnahme der Bruchkante einer $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht auf einem CIGSS-Absorber. Teilweise markiert ist der Verlauf der Grenzfläche zwischen $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ und CIGSS.

einem Durchmesser ≤ 10 nm zu sehen. Die Partikel sind in eine Schicht eingebettet, die die Struktur der Absorberoberfläche noch erkennen läßt. In der Querschnittsaufnahme sind diese hellen Partikel ebenso zu beobachten. Darüberhinaus ist erkennbar, daß die $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht den Absorber vollständig bedeckt. Die im chemischen Bad aufgewachsene Schicht folgt weitgehend der Absorberstruktur. Die aus Abbildung 6.4 b) abgeschätzte Dicke beträgt ungefähr 20 nm. Die REM-Messung bestätigt also die mit Hilfe der ^{15}N -Methode ermittelte Schichtdicke (Kapitel 5.1).

In Abbildung 6.5 ist eine im chemischen Bad abgeschiedene CdS-Schicht zu sehen. Eine Abschätzung der Schichtdicke führt auf ungefähr 50 nm, was dem in Kapitel 5.1 ermittelten

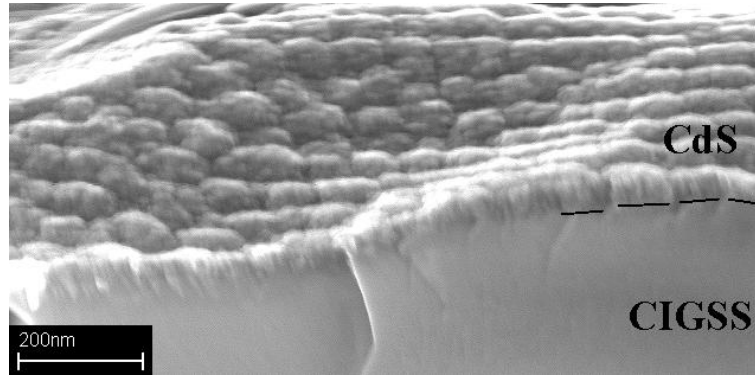


Abbildung 6.5: REM-Aufnahme der Bruchkante einer CdS-Pufferschicht auf einem CIGSS-Absorber. Teilweise markiert ist der Verlauf der Grenzfläche zwischen CdS und CIGSS.

Wert entspricht. Die Grenzfläche CdS/CIGSS ist jedoch relativ schwer zu erkennen und wurde deshalb in Abbildung 6.5 gekennzeichnet. Die Bedeckung des Absorbers durch die CdS-Pufferschicht ist vollständig und homogen. Die CdS-Pufferschicht folgt ebenso der Oberflächenstruktur des Absorbers.

Schlußfolgerung Die mittels REM gemachten Aufnahmen eines Absorbers nach einer Zink-VB legen die Vermutung nahe, daß durch die Zink-VB eine wenige nm dicke Schicht auf den Absorber aufwächst. Makroskopisch sichtbare Trockenspuren wie z.B. Schlieren bedingen eine etwas höhere Schichtdicke. Die Bedeckung des Absorbers ist jedoch unvollständig, da Löcher in der aufgewachsenen Schicht erkennbar sind.

Die Deposition der $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht führt zu einer vollständigen Bedeckung des Absorbersubstrats. Die aufgebraachte Schicht ist ca. 20 nm dick und folgt homogen der Oberflächenstruktur des Absorbers. Es wird vermutet und mittels TEM bestätigt (Kapitel 6.2), daß die in der Pufferschicht beobachteten hellen Partikel kleine ZnSe-Kristallite sind, die in eine amorphe Schicht eingebettet sind. Die Oberflächenstruktur des Absorbers bleibt jedoch weiterhin sichtbar.

6.2 Struktur von $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschichten

Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an CdS-Pufferschichten, die auf CIGS-Absorbern abgeschieden wurden, zeigen, daß CdS an der Absorberoberfläche epitaktisch auf den Absorber aufwächst [Wad97, Nak00a]. Auch auf CuGaSe_2 -Absorbern wird von epitaktischem Wachstum berichtet [FM02, Nad99].

Aufnahmen von ZnS-Pufferschichten auf CIGS-Absorbern zeigen kleine Kristallite mit einer Ausdehnung ≤ 10 nm, die nicht epitaktisch aufwachsen und in verschiedene Richtungen orientiert sind [Nak01].

Für die Grenzfläche $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})/\text{CIGSS}$ liegen in der Literatur keine Untersuchungen mittels TEM vor. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit, die hier verwendeten, auf CIGSS und Silizium abgeschiedenen $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschichten mittels TEM untersucht.

Im folgenden Kapitel wird das Prinzip der Transmissionselektronenmikroskopie und der Bildentstehung kurz erläutert. Daran schließt sich eine knappe Beschreibung der Probenpräparation und der experimentellen Vorgehensweise an. TEM-Aufnahmen an Zn(Se,OH)-Pufferschichten mit und ohne Zink-Vorbehandlung, die auf CIGSS-Absorbieren und Siliziumsubstraten abgeschieden wurden, werden im Anschluß daran vorgestellt und diskutiert.

6.2.1 Prinzip der Transmissionselektronenmikroskopie

In der TEM wird in einer Kathode ein Elektronenstrahl erzeugt, der durch eine Elektronenoptik auf ein Präparat fokussiert wird. In der Probe unterliegen die Elektronen elastischen und inelastischen Wechselwirkungen mit Atomkernen und Hüllelektronen der Probenatome. Zur Bilderzeugung werden die elastisch gestreuten Elektronen verwendet, wobei es zur Kontrastbildung in TEM-Aufnahmen folgendermaßen kommt [Sch69]:

In amorphen Proben entsteht der Bildkontrast durch den sog. Streuabsorptionskontrast. Der Kontrast ist bedingt durch die unterschiedlich starke Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomkernen. Mit zunehmender Dichte, Dicke und Atommasse des untersuchten Objekts nimmt der Anteil der Elektronen ab, die zur Bildentstehung beitragen, wodurch die Intensität reduziert wird und Bildbereiche dunkler erscheinen [Hei96].

In kristallinen Proben kann Beugung der einfallenden Elektronen an Netzebenenscharen auftreten und zu Intensitätsminima und -maxima führen. In der Brennebene des Mikroskopobjektivs kommt es zur Ausbildung von Beugungsreflexen, wenn die Bragg-Gleichung erfüllt ist [Sch69]:

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad (6.1)$$

d_{hkl} bezeichnet den Abstand der Netzebenen, welche durch die Millerschen Indizes h, k, l beschrieben sind [Bee72]. θ stellt den Winkel zwischen dem einfallenden Elektronenstrahl und der Ebene der Atome dar und λ die Wellenlänge der einfallenden Elektronen. Ist Gleichung (6.1) erfüllt, kommt es in einkristallinen Proben zur Ausbildung eines Beugungsmusters in Form von diskreten Punkten, in multikristallinen Proben zur Ausbildung von Ringen.

Aus dem Beugungsbild kann auf den Netzebenenabstand d_{hkl} , der an der Beugung teilnehmenden Netzebenen geschlossen werden. Er läßt sich aus dem Abstand der Beugungsreflexe zum zentralen Punkt (000) bestimmen (s. Anhang). Ist nicht bekannt, welche Kristallstruktur vorliegt (z.B. kubisch oder hexagonal), so ist eine eindeutige Zuordnung der Netzebenen zu einem Beugungsreflex oft schwierig, da Netzebenen mit verschiedenen Indizes h, k, l vielfach einen ähnlichen Abstand haben. Um den Beugungsreflexen eine Netzebene zuzuordnen, sind idealerweise Informationen über die Materialzusammensetzung und Kristallstruktur der Probe vorhanden. Darüberhinaus können die zwischen den Reflexen auftretenden Winkel eine Zuordnung erleichtern (s. Anhang).

Für die Bestimmung der Netzebenenabstände wird in dieser Arbeit die Fourieranalyse des Realbildes verwendet, die einem Beugungsbild entspricht. Die intensitätsstärksten Reflexe aus einer Fouriertransformation müssen jedoch nicht den intensitätsstärksten Reflexen in einem Beugungsbild entsprechen. Beim Heranziehen von JCPDS-Dateien zur Identifikation der Reflexe aus den

Netzebenenabständen muß berücksichtigt werden, daß diese Dateien aus Röntgenbeugungsexperimenten gewonnen wurden und insbesondere die Intensitäten der Reflexe im Vergleich zur Elektronenbeugung im TEM sehr unterschiedlich sein können. Die Fehler bei der Bestimmung der Netzebenenabstände sind bedingt durch Abbildungsfehler und Temperaturschwankungen im Mikroskop. Darüberhinaus wirkt sich bei der Bestimmung der Abstände die Ausdehnung des Beugungsflecks aus. Er wird durch die Größe der Kristallite beeinflusst [Bee72]. Der Fehler bei der Bestimmung des Netzebenenabstands wird hier auf ca. 0.2 Å abgeschätzt.

6.2.2 Untersuchungen der Zn(Se,OH)-Pufferschicht mittels Transmissions-elektronenmikroskopie

Für die Untersuchung von Strukturen mittels TEM ist eine aufwendige Probenpräparation notwendig. Hier wurden Querschnittsproben hergestellt. Dazu werden die Oberflächen von zwei Probenhälften aufeinander geklebt und ein Stück von einigen mm Dicke ausgeschnitten. Anschließend wird dieses Probenstück mechanisch auf eine Dicke von ca. 1 µm poliert und in einer Ionenmühle auf eine Enddicke zur Untersuchung im TEM von 20 nm bis 50 nm gebracht. Für die Messungen am Hahn-Meitner-Institut steht ein TEM mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und einer 'supertwin'-Linsenmodifikation zur Verfügung. Für die Analyse der Zusammensetzung der Probe wurde die energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (engl.: energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX)) eingesetzt, deren Meßgenauigkeit bei ca. 10% liegt [Gie]. Der Durchmesser des Meßflecks beträgt hier 130 nm bzw. 350 nm.

In Abbildung 6.6 ist eine Übersichtsaufnahme über den gesamten CIGSS-Absorberbereich

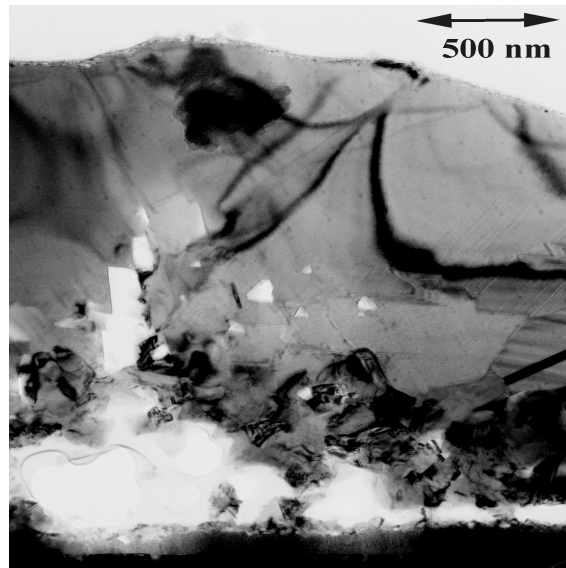


Abbildung 6.6: Übersichtsaufnahme des Querschnitts eines CIGSS-Absorbersubstrats. An der Oberfläche ist die Pufferschicht zu erkennen, im unteren Bildbereich der Mo-Rückkontakt. Diese Aufnahme ist am Fritz-Haber-Institut, Berlin entstanden. Das verwendete TEM hat eine Beschleunigungsspannung von 200 kV.

zu sehen. Wie auch anhand der ERDA-Messungen (Kapitel 5.2) und der REM-Aufnahmen (Kapitel 6.1) ermittelt, beläuft sich die Gesamtdicke des Absorbers auf ca. 1800 nm. Im unteren Drittel des Absorbers in der Nähe des Rückkontakts ist zu sehen, daß die Kristallgröße abnimmt. Die Haftung auf dem Molybdän-Rückkontakt scheint an dieser Stelle herabgesetzt, so daß ein Teil des Absorbermaterials am Rückkontakt bei der Präparation entfernt wird. Eine Vergrößerung des Oberflächenbereichs des CIGSS-Absorbers mit einer abgeschiedenen $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Im linken

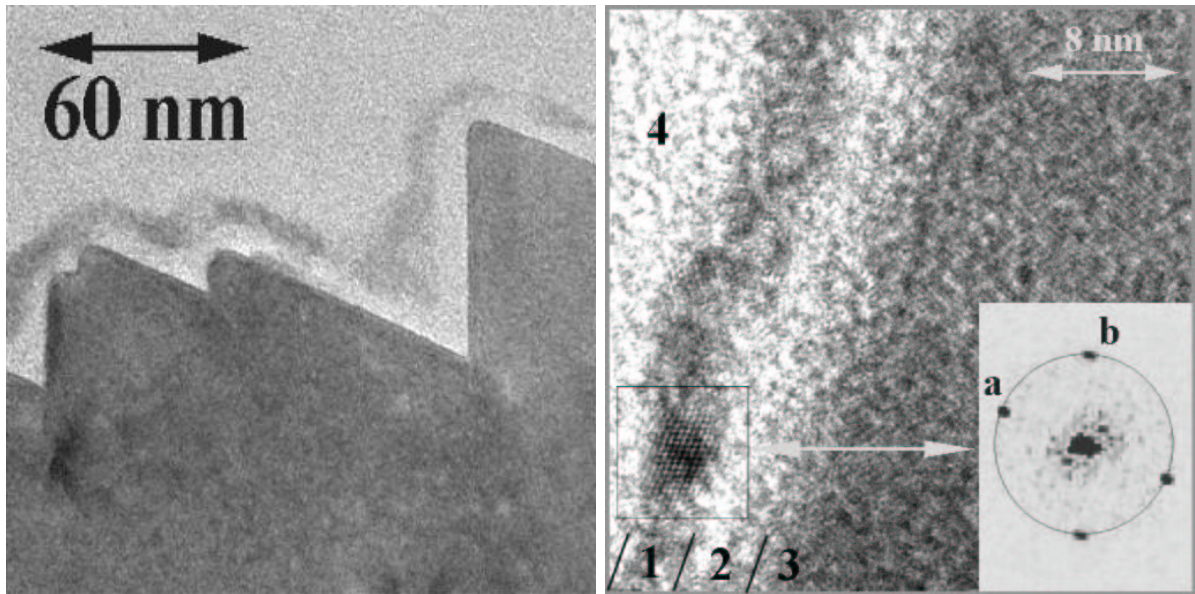


Abbildung 6.7: Querschnittsaufnahme einer $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung abgeschieden auf einem CIGSS-Absorber. Im linken Bild ist eine Übersichtsaufnahme zu sehen, im rechten Bild eine Hochauflösung und eine Fouriertransformation des gekennzeichneten Bereichs.

Bild ist die raue Oberflächenstruktur des Absorbers zu sehen. Ebenso ist die $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht zu erkennen, die sich in zwei Bereiche unterteilt. Zum einen ist ein heller Bereich zu beobachten, der sich direkt an der Absorberoberfläche befindet und zum anderen ein darauffolgender dunkler Bereich. Der sich zur Bildoberkante anschließende wiederum heller erscheinende Bereich ist durch die Klebung der Probe bedingt. Wie schon in Kapitel 6.1 beobachtet, folgt die Pufferschicht dem Relief der Absorberoberfläche und bedeckt sie mit einer Dicke von ca. 20 nm vollständig und weitgehend homogen.

Eine Hochauflösung der $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht und der Absorberoberfläche mittels HR-TEM (engl.: High-Resolution TEM) im rechten Bild der Abbildung 6.7 zeigt die Struktur der jeweiligen Schicht. Im dunkleren Bereich 1 ist ein Kristallit mit gekreuzten Netzebenen und mit einer Ausdehnung von ca. 5 nm sichtbar. Bereich 2 erscheint heller und schließt sich mit einer Dicke von ca. 5 nm zur Absorberoberfläche an. Hier sind keinerlei Netzebenen auszumachen. Es wird angenommen, daß diese beiden Bereiche zur Pufferschicht gehören, wobei Bereich 1 der $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht zugeordnet wird und Bereich 2 der $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ -Schicht aus der Zink-Vorbehandlung.

Im dunkleren Bereich 3 ist die Absorberoberfläche zu sehen. Die Grenzfläche zur Pufferschicht erscheint hier nicht scharf, da sie nicht in der Fokusebene liegt. Schwach sind Netzebenenstrukturen zu erkennen.

Der hellere Bereich 4 ist durch die Klebung des Querschnittspräparats bedingt.

Der Kristallit in Bereich 1 enthält zwei verschiedene Netzebenenscharen, die sich kreuzen. Eine Fourieranalyse zeigt vier Reflexe. Die gegenüber von Reflex (a) und (b) liegenden Reflexe gehören jeweils zur selben Netzebenenschar. Sie werden mit negativen Millerschen Indizes versehen. Der aus der Fouriertransformation ermittelte Abstand der Netzebenen d_{hkl} liegt bei $d = 0.33$ nm. Um die Reflexe nun bestimmten Netzebenen zuordnen zu können, müssen die vorkommenden Kristallmodifikationen des untersuchten Materials bekannt sein. Die Pufferschicht besteht aus ZnSe, das in zwei Modifikationen auftritt: kubisch flächenzentriert und hexagonal. Im kubisch flächenzentrierten Gitter besitzen die (111)- und die $(11\bar{1})$ -Netzebenen einen Netzebenenabstand von $d = 0.33$ nm und schließen einen Winkel von 71° ein (s. Tabelle 6.1).

In der hexagonalen Struktur existieren drei Netzebenenscharen (100), (002) und (101), deren

Tabelle 6.1: Dargestellt sind die Netzebenen mit Abständen d_{Lit} aus der Literatur, die gemessenen Netzebenenabstände d_{Mes} der Reflexe (a-h), die dazugehörigen Millerschen Indizes (hkl) für verschiedene Kristallstrukturen und die Winkel zwischen ausgewählten Netzebenen. Die Literaturwerte entstammen den JCPDS-Dateien 80-8, 37-1463, 36-1311 und 75-589. fcc bezeichnet dabei kubisch flächenzentriert (face-centered cubic), hex. bedeutet hexagonal, tetrag.-bc bedeutet raumzentriert tetragonal (tetragonal-bodycentered).

Struktur	d_{Lit} Å	(hkl)	d_{Mes} Å	Winkel
ZnSe, fcc	3.27	(111), $(11\bar{1})$	3.3 (a),(b)	(111)- $(11\bar{1})$: 71°
ZnSe, hex.	3.44	(100)	3.4 (c)	(100)-(002): 90°
	3.25	(002)	3.4 (d)	(002)-(101): 62°
	3.04	(101)		(101)-(100): 28°
	5.05	(101)		
CuInSSe, tetrag.-bc	3.27	(112)	3.3 (e)	
	3.15	(103)		
	3.14	$(11\bar{1})$	3.2 (f)	(111)- $(11\bar{1})$: 71°
Si, fcc	3.14	(111)	3.2 (g)	
	2.71	(200)	2.7 (h)	(200)-(111): 55°

Abstände zwischen 0.30 nm und 0.34 nm liegen und mit einer Auflösung von ca. 0.2 Å kaum getrennt werden können. Welche dieser Netzebenen an der Beugung teilnehmen, ist daher nicht eindeutig. Die weitere Identifikation erfolgt nun unter Zuhilfenahme der Winkel zwischen den

Reflexen, die in Tabelle 6.1 aufgelistet sind. Der in Abbildung 6.7 gemessene Winkel zwischen Reflex (a) und (b) beträgt ca. 70° . Die Reflexe (a) und (b) werden daher den (111)- bzw. den $(11\bar{1})$ -Netzebenen im kubischen ZnSe-Kristallsystem zugeordnet.

Um zu überprüfen, ob die in Abbildung 6.7 direkt an der Absorberoberfläche beobachtete helle Schicht (Bereich 2) der $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schicht aus der Zink-Vorbehandlung zugeordnet werden kann bzw. um zu sehen, ob auch während der $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschichtdeposition eine solche Schicht aufwächst oder ob es sich um eine Oxidschicht durch die Exposition des CIGSS-Absorbers an Luft handelt, die durch das chemische Bad nicht entfernt wird, wurden $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschichten ohne Zink-Vorbehandlung auf CIGSS-Absorbern abgeschieden. Im linken Bild der Abbildung 6.8 ist eine Übersicht einer Querschnittsaufnahme einer $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht ohne Zink-Vorbehandlung auf einem CIGSS-Absorber zu sehen. Ein heller Bereich,

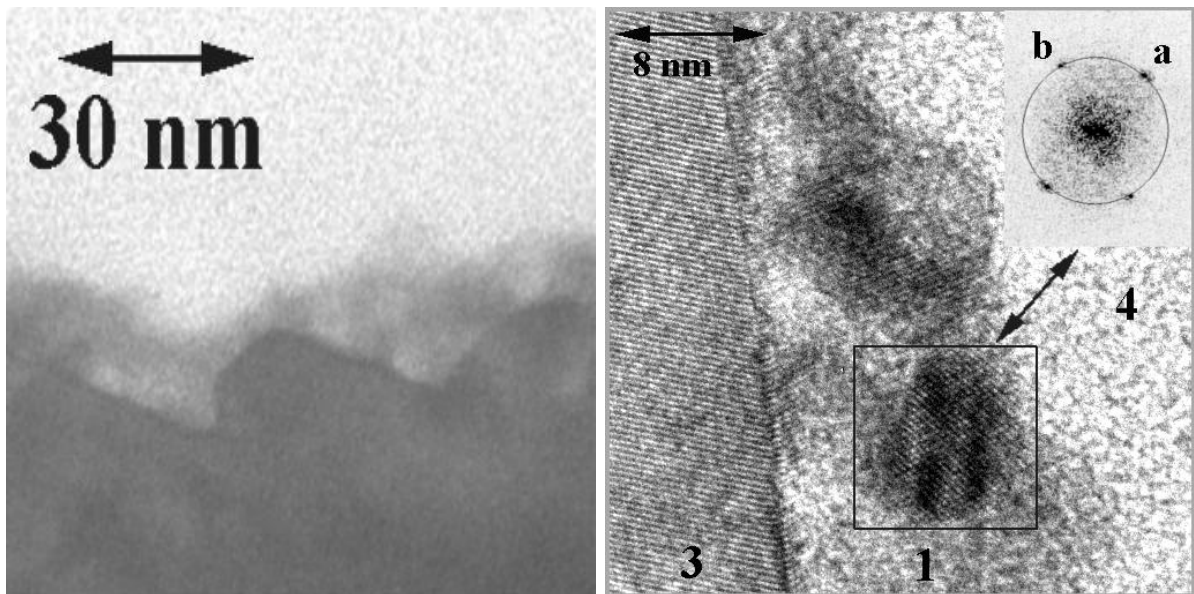


Abbildung 6.8: Querschnittsaufnahme einer $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht ohne Zink-Vorbehandlung abgeschieden auf einem CIGSS-Absorber. Im linken Bild ist eine Übersichtsaufnahme zu sehen, im rechten Bild eine Hochauflösung und die Fouriertransformation des gekennzeichneten Bereichs.

wie er in Abbildung 6.7 direkt an der Oberfläche zum Absorber beobachtet werden konnte, ist hier nicht zu sehen. Die $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht wächst direkt auf dem CIGSS-Absorber auf und bedeckt ihn vollständig und homogen. Die Dicke der Pufferschicht bewegt sich zwischen 10 nm und 20 nm.

Im rechten Bild ist eine Hochauflösung der $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht ohne Vorbehandlung und der Absorberoberfläche zu sehen. In Bereich (3) sind die Netzebenen des Absorbers gut zu erkennen. Zwei Kristallite mit einer Ausdehnung von ca. 8 nm sind in der $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschicht zu sehen (Bereich 1). Daneben sind hellere Bereiche ohne Kristallstruktur in der Pufferschicht zu erkennen, die sich z.T. direkt an die Absorberoberfläche anschließen. An anderen Stellen können Netzebenen direkt auf der Absorberoberfläche beobachtet werden, die

vermutlich von der aufwachsenden Zn(Se,OH)-Pufferschicht stammen. Nach außen ist wieder ein durch die Klebung des Präparats bedingter Bereich zu sehen (Bereich 4).

Mit Hilfe der Fourieranalyse ergibt sich ein ähnliches Bild wie in Abbildung 6.7. Auch hier sind vier Reflexe zu erkennen, jeweils zwei in einem Winkel von ca. 68° . Der ermittelte Netzebenenabstand beträgt $d = 0.33$ nm, so daß die Zuordnung dieselbe ist wie für die Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Vorbehandlung. Die Zuordnung ist jedoch nicht ganz eindeutig, da der Winkel zwischen den (002)- und den (101)-Netzebenen in hexagonalem ZnSe bei 62° liegt und Reflex (a) und (b) somit auch diesen Netzebenen zugeordnet werden können.

In Abbildung 6.9 ist eine weitere Hochauflösung der Zn(Se,OH)-Pufferschicht ohne Zink-Vorbehandlung zu sehen. Im Absorberbereich 3 sind die Netzebenen gut zu erkennen.

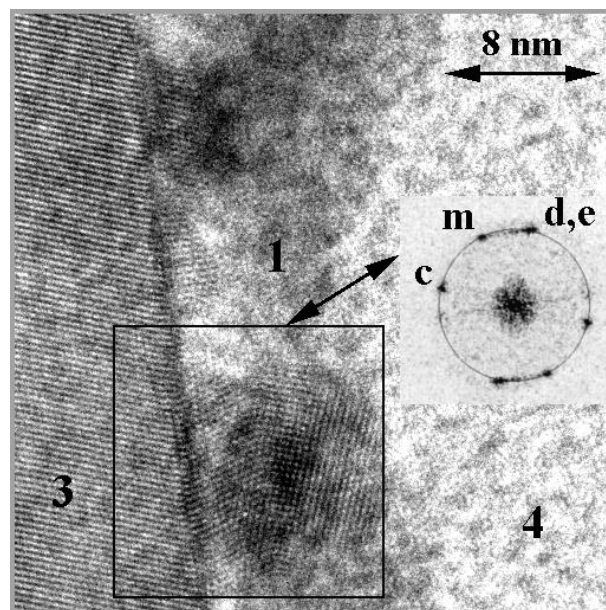


Abbildung 6.9: Hochauflösende Querschnittsaufnahme einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht ohne Zink-Vorbehandlung abgeschieden auf einem CIGSS-Absorber. Die Fouriertransformation des gekennzeichneten Bereichs ist ebenso dargestellt.

Darüberhinaus ist im unteren Bildbereich ein einzelner Kristallit auf der Absorberoberfläche mit einer Ausdehnung von ca. 8 nm sichtbar (Bereich 1), der hier direkt auf den Absorber aufwächst. Daneben sind in Bereich 1 sowohl hellere als auch dunklere Bereiche ohne Kristallstruktur in der Pufferschicht zu erkennen. Nach außen schließt sich wieder die durch die Klebung bedingte Schicht an (Bereich 4).

Im Bild der Fouriertransformation sind auf den ersten Blick sechs Reflexe zu beobachten, der breite, intensitätsstarke Reflex enthält jedoch zwei Reflexe (d, e). Die Reflexe entsprechen den vier in Abbildung 6.9 sichtbaren Netzebenenscharen. Für Reflex (c) und Reflex (d) ergibt sich ein Netzebenenabstand von $d = 0.34$ nm, wobei der Winkel zwischen den Reflexen 90° beträgt. Im kubischen Kristallsystem existiert für diesen Netzebenenabstand kein Beugungsbild, bei dem die Reflexe einen Winkel von 90° einschließen. Deshalb wird Reflex (c) den (100)-Netzebenen

in hexagonalen ZnSe zugeordnet und Reflex (d) in einem Winkel von 90° dazu den (002)-Netzebenen.

Reflex (e) stellt den Reflex der Absorbernetzebenen dar und wird mit einem hier gemessenen Abstand von $d = 0.33$ nm den (112)-Netzebenen in CuInSSe zugeordnet. Reflex (d) und (e) liegen übereinander, da die (002)-Netzebenen im ZnSe und die (112)-Netzebenen des Absorbers in Abbildung 6.9 parallel verlaufen.

An der Absorberoberfläche sind Netzebenen zu erkennen, die direkt auf den Absorber aufwachsen. Ihnen entspricht Reflex (m). Er schließt mit dem Absorberreflex bzw. dem Reflex der (002)-Netzebenen einen Winkel von ca. 40° ein. Im hexagonalen ZnSe-Kristallsystem läßt sich keine eindeutige Zuordnung für diesen Reflex finden. Möglicherweise entsteht dieser Reflex durch eine Verzwilligung der (111)- bzw. $(11\bar{1})$ -Netzebenen im kubischen Kristallsystem. Als Zwillinge werden Kristallbereiche bezeichnet, deren Kristallgitter aus dem ursprünglichen kubischen Gitter durch eine 180° -Rotation um die [111]-Achse hervorgeht [Kle77]. Sie sind durch eine veränderte Stapelordnung bedingt.

Um die Kristallstruktur in dickeren Zn(Se,OH)-Pufferschichten sichtbar zu machen und gleichzeitig die Zusammensetzung der Pufferschicht mittels EDX zu ermitteln, wurde eine ca. 30 nm dicke Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung auf einem Siliziumsubstrat abgeschieden. In Abbildung 6.10 ist eine Hochauflösung der Pufferschicht und der

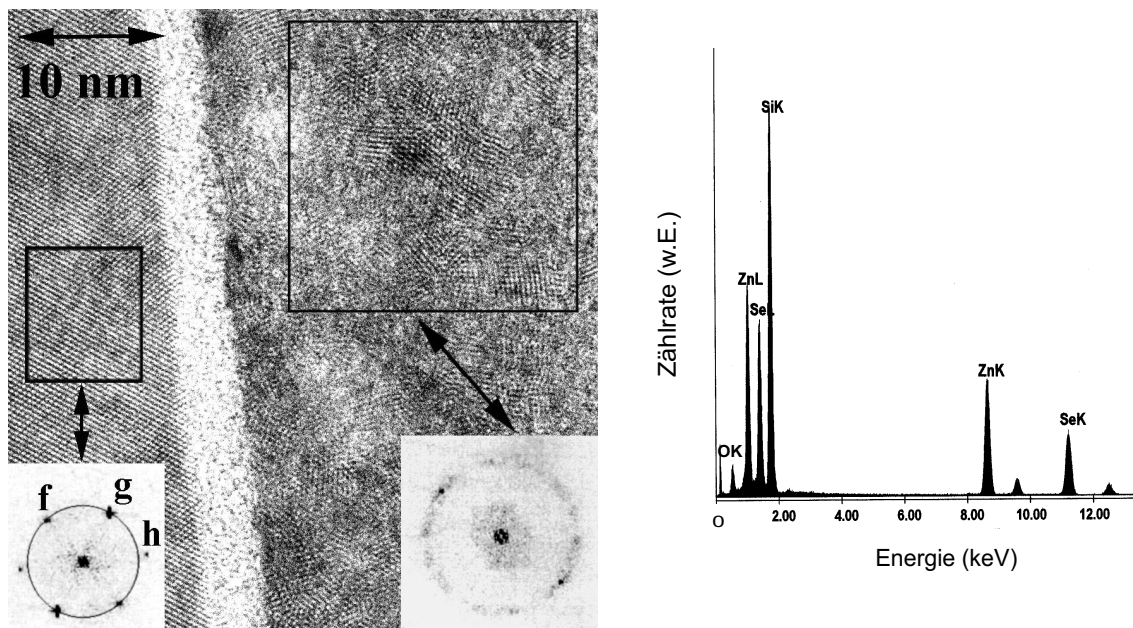


Abbildung 6.10: Hochauflösende Querschnittsaufnahme einer ca. 30 nm dicken Zn(Se,OH)-Pufferschicht mit Zink-Vorbehandlung abgeschieden auf einem Siliziumsubstrat und EDX-Spektrum der Pufferschicht und des Oberflächenbereichs des Siliziumsubstrats. Die Fouriertransformationen der gekennzeichneten Bereiche sind ebenso dargestellt.

Siliziumoberfläche zu sehen. Daneben ist die mittels EDX erhaltene Kompositionsanalyse dargestellt. Im linken Bildbereich der HR-TEM-Aufnahme sind die Netzebenen des Silizium-

substrates zu sehen. Die Fourieranalyse entspricht dem Beugungsbild von (100)-orientiertem, kubisch flächenzentrierten Silizium. Reflex (h) wird den (200)-Netzebenen parallel zur Substratoberfläche zugeordnet mit einem Netzebenenabstand von 0.27 nm (Tabelle 6.1). Reflex (g) in einem Winkel von 55° dazu entspricht den (111)-Netzebenen. Reflex (f) bildet einen Winkel von 71° mit den (111)-Netzebenen und wird also den $(11\bar{1})$ -Netzebenen zugeordnet. Der Netzebenenabstand beträgt 0.32 nm (Tabelle 6.1).

An der Siliziumoberfläche ist ein heller Bereich einer Dicke von ca. 5 nm zu sehen. Hier sind keine Netzebenen zu erkennen. Diese Schicht kann nicht ausschließlich durch eine sich an der Siliziumoberfläche befindende Oxidschicht hervorgerufen werden, da solch eine Oxidschicht nur eine Ausdehnung von 1 - 2 nm besitzt [Gie]. Außerdem wurde die Siliziumoberfläche vor der Deposition der Pufferschicht in einer HF-Lösung behandelt, um eine eventuell vorhandene Oxidschicht zu entfernen. Es wird vielmehr angenommen, daß die hier beobachtete Schicht aus der Zink-Vorbehandlung stammt. Sie kann der dabei aufwachsenden $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ -Schicht zugeordnet werden.

An diese Schicht schließt sich nun die Zn(Se,OH)-Pufferschicht an. Hier sind viele kleine Kristallite mit einer Ausdehnung von ca. 5 nm und unterschiedlicher Orientierung zu beobachten. Daneben sind auch hellere und dunklere Bereiche ohne Kristallstruktur erkennbar. Die Fourieranalyse ergibt, wie für multikristalline Schichten erwartet, einen Ring mit einem mittleren Netzebenenabstand von 0.33 nm. Hier kann sowohl die kubische als auch die hexagonale Modifikation vorliegen, eine eindeutige Zuordnung kann nicht erfolgen.

Im EDX-Spektrum können, wie erwartet, die Elemente der Pufferschicht Zn, Se und des Substrates Si identifiziert werden, daneben ist auch O detektierbar. Die Analyse der Zusammensetzung ergibt ein Verhältnis von Se/Zn von 0.7, was dem in Kapitel 5.2 mit Hilfe von ERDA-Messungen ermittelten Verhältnis entspricht.

Schlußfolgerung und Diskussion Die Annahme, daß während der Zink-Vorbehandlung eine wenige nm dicke Schicht auf die CIGSS-Absorber- bzw. Siliziumoberfläche aufwächst, wird anhand der TEM-Aufnahmen gestützt (Abbildung 6.7 bzw. 6.10). Sie erscheint in den Abbildungen als heller Bereich direkt an der Absorberoberfläche. Da Elemente mit niedriger Ordnungszahl, wie z.B. H und O zu intensitätsstarken, hellen Bereichen in TEM-Abbildungen führen, kann zusammen mit den Ergebnissen der PES-Messungen aus Kapitel 4 gefolgert werden, daß diese Schicht aus $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ besteht. Im Bereich dieser Schicht sind keinerlei Netzebenen zu beobachten, sodaß angenommen wird, daß diese Schicht weitgehend amorph aufwächst bzw. aus amorphem $\text{Zn}(\text{OH})_2$ besteht.

In der Zn(Se,OH)-Pufferschicht sind einzelne Kristallite mit einer Ausdehnung von ca. 5 - 8 nm zu erkennen (Abbildung 6.7, 6.8, 6.9 und 6.10). Die gefundenen Kristallite besitzen kubische und hexagonale ZnSe-Struktur, wobei der Netzebenenabstand bei $d = 0.33$ nm liegt (Tabelle 6.1). Beide Modifikationen kommen also in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht nebeneinander vor.

Wird vor der Pufferschichtdeposition keine Zink-Vorbehandlung durchgeführt, so sind an der Absorberoberfläche Bereiche zu erkennen, in denen die Zn(Se,OH)-Pufferschicht direkt auf den

Absorber aufwächst. Diese Bereiche besitzen jedoch meist nur eine Ausdehnung von wenigen nm.

In der Zn(Se,OH)-Pufferschicht sind neben kristallinen Bereichen auch Bereiche zu beobachten, die keine Netzebenenstruktur aufweisen (Abbildung 6.7, 6.8, 6.9 und 6.10). Da hier in einigen Bereichen keine Netzebenen sichtbar gemacht werden konnten, wird vermutet, daß diese Bereiche amorph sind. EDX-Messungen zeigen, daß die Pufferschichten Se-arm sind und O enthalten. Mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 läßt sich folgern, daß überschüssiges Zn vorwiegend als Zn(OH)₂ gebunden ist. Da ein hellerer Kontrast auf die Zusammensetzung aus Elementen mit niedriger Ordnungszahl zurückgeführt werden kann, wird angenommen, daß helle amorphe Bereiche aus Zn(OH)₂ bestehen. Die Zn(Se,OH)-Pufferschicht besteht so vorwiegend aus den nebeneinander vorliegenden Bestandteilen ZnSe und Zn(OH)₂. Diese Vermutung wird durch Abbildung 6.4 aus Kapitel 6.1 gestützt. Hier konnten kleine Partikel beobachtet werden, die in eine Schicht eingebettet waren, die die Absorberstruktur noch erkennen ließ. Diese Partikel werden ZnSe-Kristalliten zugeordnet, die in einer amorphen Matrix angeordnet sind.

6.3 Zusammenfassung

- Anhand von REM- und TEM-Aufnahmen wird bestätigt, daß während der Zink-Vorbehandlung eine Schicht auf die Absorberoberfläche aufwächst, die eine Dicke von bis zu einigen nm besitzt. Diese Schicht ist jedoch nicht vollständig geschlossen. Da keine Netzebenen in dieser Schicht sichtbar sind, wird zusammen mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 geschlossen, daß es sich um eine vorwiegend aus amorphem Zn(OH)₂ bestehende Schicht handelt.
- Die Deposition einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht führt zu einer vollständigen Bedeckung des Absorbers. Die Pufferschicht folgt der Struktur der Absorberoberfläche, wobei die Dicke der Zn(Se,OH)-Pufferschicht inkl. Zink-Vorbehandlung ca. 20 nm beträgt.
- Die Zn(Se,OH)-Pufferschicht besteht hauptsächlich aus zwei Bereichen: ZnSe-Nanokristalliten mit einer Ausdehnung ≤ 10 nm und nicht-kristallinen Bereichen, die Zn(OH)₂ zugerechnet werden. Anhand der Fourieranalyse konnten die hexagonale und kubische ZnSe-Modifikation mit einem Netzebenenabstand von $d = 0.33$ nm identifiziert werden.