

3 EXPERIMENTE

3.1 Herstellung der Lösungen und Schichten

Zur Herstellung der Schichten wurde die Methode der chemischen Badabscheidung verwendet. Der Versuchsaufbau besteht grundsätzlich aus einem temperierbaren Glasgefäß, in welches die chemische Lösung und die zu beschichtenden Substrate eingetaucht werden können. Mit der in Abb.8 dargestellten Anordnung lassen sich Experimente wahlweise als Kaltstart oder auch als Warmstart durchführen. In der Regel wurde die Kaltstartmethode benutzt. Dazu wurden die Ausgangsstoffe in Wasser gelöst und entsprechende Mengen der Lösungen in einem zylindrischen Reaktor bei Raumtemperatur miteinander vermischt. Dann wurden Substrate in das Reaktionsgefäß getaucht und alles innerhalb weniger Minuten auf die Reaktionstemperatur, in der Regel 60 °C, erhitzt. Diese als Kaltstart bezeichnete Versuchsführung hat gegenüber Experimenten mit durchgehend isothermer Temperaturführung den Vorteil, daß die Flüchtigkeit einiger Verbindungen vor dem Reaktionsstart kein Problem darstellt. Auch liegt der Thioharnstoff bei allen Experimenten zum Reaktionsbeginn unzersetzt vor, was den Vergleich unterschiedlicher Experimente erleichtert.

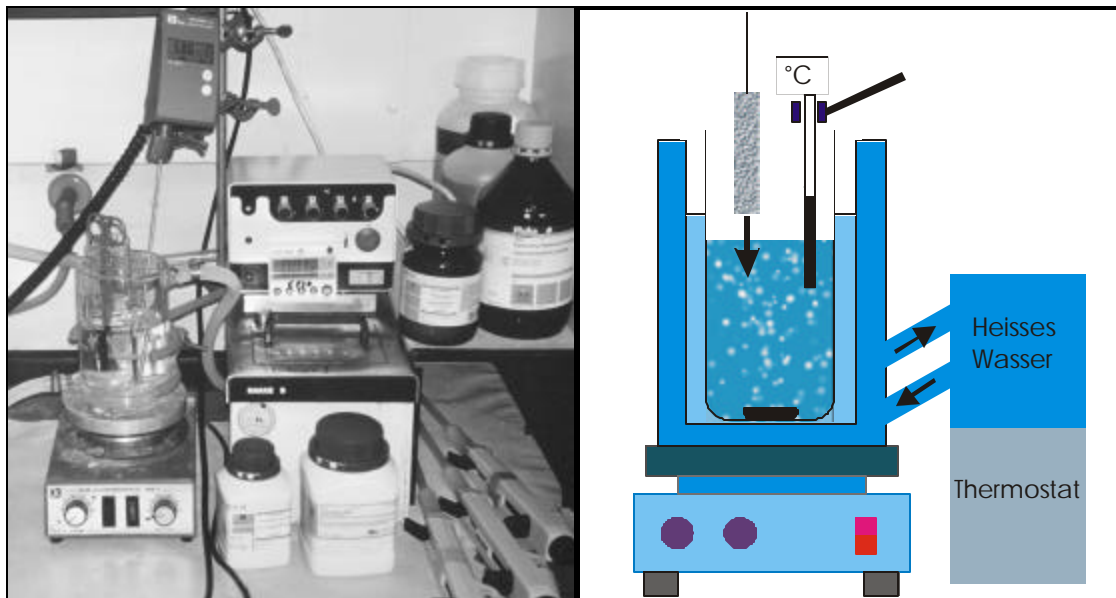


Abb.8: Versuchsaufbau zur chemischen Badabscheidung als Umsetzung im Labor und Prinzipskizze.

Die Alternative zum Kaltstart ist der sogenannte Warmstart. Dabei werden die Lösungen vorgeheizt, im Reaktionsgefäß miteinander vermischt, und es wird von Anfang an isotherm gearbeitet. Diese Warmstartexperimente wurden insbesondere bei den in situ Untersuchungen mit der Schwingquarzmethode gemacht, da sonst die Temperaturveränderung die Datenaufnahme beeinflusst. Diese Variante hat den Nachteil, daß einige Vorgänge schon vorher ablaufen können. Im allgemeinen ist der Unterschied zwischen den beiden Methoden aber nicht groß. Für die QCM-Messungen wurde ein mit Gold beschichteter Schwingquarz in die temperierte Reaktionslösung eingeführt, der vorher mit verdünnter Salzsäure gereinigt worden war, und anschließend die Frequenzabnahme gemessen. Bei den anderen Experimenten wurde meist nach der Kaltstartmethode gearbeitet, wenn es nicht anders vermerkt ist. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit ZnS-Schichten für photovoltaische Zwecke optimiert werden sollten, wurden für viele Experimente CuInS₂-Substrate benutzt. Diese Proben wurden vor der eigentlichen Beschichtung im chemischen Bad für 3 min in 10%iger KCN-Lösung geätzt, um oberflächliche CuS-Anteile zu entfernen. Die vorher bläulichen Proben verlieren in der Cyanidlösung ihren Blauton innerhalb weniger Sekunden und haben nach dem Ätzprozess eine stöchiometrische Zusammensetzung. Für die analytischen Untersuchungen wurden verschiedene Substrate beschichtet. Dabei wurden Kohlenstoff, Silizium und Quarz als Substrate eingesetzt. Die Siliziumscheiben wurden für 30 min in 10%iger NH₄F-Lösung geätzt, bevor sie verwendet wurden. Die Kohlenstoff- und Quarzsubstrate wurden mit verdünnter Salzsäure gespült. Durch diese Reinigungsmaßnahmen und nachfolgende Spülschritte hatten alle Substrate vor der Beschichtung im chemischen Bad eine definierte Oberfläche. Danach wurden die Lösungen und Substrate für unterschiedliche Zeit erhitzt, anschließend mit Wasser gespült und mit Stickstoff trockengeblasen. Anschließend wurden die beschichteten Substrate entweder zu Solarzellen weiterverarbeitet oder charakterisiert.

3.2 Analytische Untersuchungen

Die Lösung wurde nach unterschiedlichen Reaktionszeiten mittels Photonenkorrelationsspektroskopie auf Partikelbildung untersucht. Mittels Spektralphotometrie wurden das Transmissionsvermögen der Lösungen und der Schichten festgestellt. Außerdem wurden Schwingquarzmessungen durchgeführt. Die auf unterschiedlichen Substraten abgeschiedenen Schichten wurden mittels Atomkraftmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Photoelektronenspektroskopie, ERDA-Messungen und Transmissionselektronenspektroskopie untersucht. Da es üblich ist, diese Methoden mit Kurzformen zu bezeichnen, werden in dieser Arbeit die englischen Abkürzungen, die auch im Formelanhang erklärt sind, verwendet. Bevor im nächsten Punkt die Herstellung und Charakterisierung der Solarzellen beschrieben wird, werden die verwendeten Untersuchungsmethoden kurz erläutert.

3.2.1 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Die PCS ist ein dynamisches Streulichtverfahren zur Partikelgrößenbestimmung disperser Lösungen [34]. Die Methode erlaubt die Bestimmung von Teilchengrößen im Submikrobereich ohne Probenentnahme. Der dynamischen Lichtstreuung liegt die Beobachtung zugrunde, daß das von einer Suspension gestreute Licht eine Linienverbreiterung gegenüber dem Anregungslicht aufweist. Dies liegt daran, daß sich die Frequenz ω des gestreuten Lichtes aufgrund des Doppler-Effekts, der durch die Brownsche Molekularbewegung verursacht wird, von der Frequenz ω_0 des eingestrahnten Lichtes nach Gleichung (16) unterscheidet.

$$\omega = \omega_0 (1-v/c) \quad (16)$$

Für die praktische Durchführung muß das monochromatische Licht eines Lasers verwendet werden. Die beobachtbaren Abweichungen sind auch dann so gering, daß sie sich nur mit Spektrometern höchster Auflösung nachweisen lassen. Nach dem Prinzip von Wiener und Khintchine gibt es jedoch zu einer durch den Doppler-Effekt verbreiterten Spektrallinie eine Zeitkorrelationsfunktion $C(t)$ [35, 36].

$$C(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) \cdot e^{-i(\omega t)} dt \quad (17)$$

Da der durch die Brownsche Molekularbewegung verursachte Effekt mit herkömmlichen interferometrischen Methoden nur schwer nachzuweisen ist, werden in der Regel die zeitlichen Fluktuationen der Streulichtintensität gemessen. Durch rechnergestützte Auswertung der Meßsignale läßt sich dann aus der Zeitkorrelationsfunktion die Partikelgröße der Teilchen bestimmen und aus der Streulichtintensität die Partikelzahl ableiten.

3.2.2 Schwingquarzmessungen (QCM)

Die Schwingquarzmethode ermöglicht in situ Untersuchungen von Massenbelegungen und wird deshalb oft zur Prozeßkontrolle in der Dünnschichttechnologie eingesetzt [37]. Aufgrund des piezoelektrischen Effekts lassen sich Quarzkristalle durch elektrische Wechselspannung zu mechanischen Schwingungen anregen. Dabei sind Massenbelegung und Frequenzänderung einander proportional [38]. Erhöht sich die Masse an der Schwingquarzoberfläche um Δm , so erniedrigt sich die Resonanzfrequenz f des Schwingquarzes um Δf .

$$\Delta f = -\Delta m/m_Q \quad (18)$$

Da die Frequenzänderung sehr genau vermessen werden kann, ergibt sich also eine sehr empfindliche Methode zur indirekten Wägung. Bei Kenntnis der Dichte des Schichtmaterials läßt sich aus den Frequenzänderungen die mittlere Schichtdicke bestimmen. Dazu berechnet man aus Δm das Volumen des Schichtmaterials und teilt dieses durch die Oberfläche des Schwingquarzes.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Mit der Rasterelektronenmikroskopie lassen sich die Oberflächen von Proben bildhaft darstellen und hochaufgelöst wiedergeben. Ein mittels elektronenoptischer Linsen fein fokussierter hochenergetischer Elektronenstrahl wird über die zu untersuchende Oberfläche gerastert. An dieser Oberfläche werden die Elektronen zurückgestreut, abgebremst und gleichzeitig Sekundärelektronen aus der Probe freigesetzt. Diese Elektronen werden durch eine Saugspannung zum Detektor beschleunigt und führen dort zu einem Bild. Da die Rückstreuwahrscheinlichkeit von der Kernladungszahl abhängig ist, wird nicht nur die Oberflächentopographie abgebildet, sondern es entsteht auch ein Kontrast bei unterschiedlichen Materialien. Das Auflösungsvermögen wird durch den Durchmesser des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche begrenzt. Deshalb kann die Auflösung durch einen geringeren Arbeitsabstand verbessert werden. Die Auflösung hängt von der

Probenzusammensetzung und der Art des Elektronenmikroskops ab. Die Oberflächenempfindlichkeit läßt sich durch Anregung der Probe mit Elektronen geringer Energie noch verbessern, da dann der Strahl weniger tief in die Probe eindringt. Die Aufnahmen dieser Arbeit wurden mit einem Leo1530, welches eine Schottky-Feldemissionsemittierkathode besitzt, gemacht. Die Auflösung betrug in der Regel wenige Nanometer.

3.2.4 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Die Atomkraftmikroskopie ähnelt in ihrem Funktionsprinzip einem Plattenspieler. Die Oberfläche der Probe wird dabei mit einer feinen Nadel, die sich am freien Ende eines federfähigen Hebelarms, dem sogenannten „Cantilever“, befindet, rasterförmig abgetastet. Dabei wird die Höhe der Position der Spitze so geregelt, daß die Verbiegung des Cantilever stets konstant bleibt. Durch Aufzeichnung aller Positionen erhält man ein Abbild der Oberflächentopographie. Je nach Art der physikalischen Kräfte läßt sich ein Atomkraftmikroskop im Kontaktmodus oder im Nichtkontaktmodus einsetzen.

3.2.5 Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

Die ERDA-Methode ist geeignet um Tiefenprofilanalysen aufzunehmen. Dabei wurden die Proben mit einem hochenergetischen Ionenstrahl beschossen, der am Schwerionenbeschleuniger des IonenstrahlLABs erzeugt wurde [39]. Die durch den Strahl aus der Probe herausgeschlagenen Ionen lassen sich energie- und massenaufgelöst mit einem time-of-flight-Detektor auflösen. Man erhält als Ergebnis eine Anzahl Atome pro Fläche, die sich in eine Schichtdicke umrechnen lässt, wenn die Dichte des Schichtmaterials bekannt ist. In der Auswertung wurden die Zinkatome als repräsentativ für die Schichtdicke angesehen und als Dichte wurde die Dichte von ZnS (4 g/cm^3) angenommen. Da dünne Schichten oft andere Dichten haben als Bulkmaterial, ist dies nur eine Näherung. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß auch andere Zinkverbindungen als Zinksulfid in der Probe vorliegen. Da Zinkhydroxid eine kleinere Dichte und Zinkoxid eine größere Dichte hat, gleichen sich entstehende Fehler aber zumindest teilweise aus.

3.2.6 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie, oft auch ESCA genannt, erlaubt die Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung einer Probe und in vielen Fällen auch Aussagen über den chemischen Bindungszustand der vorhandenen Elemente. Basierend auf dem photoelektrischen Effekt werden Photoelektronen aus der Elektronenhülle eines Atoms emittiert, wenn ein elektromagnetisches Quantum mit einem Elektron des Atoms in Wechselwirkung tritt. Die kinetische Energie E_{kin} dieser emittierten Photoelektronen ist dann um die Ablösearbeit, die sich aus der Austrittsarbeit ϕ und der Bindungsenergie des Photoelektrons E_{BP} zusammensetzt, geringer als die Anregungsenergie:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{BP}} - \phi \quad (19)$$

Nach der Ionisierung, welche aus der Photoelektronenemission resultiert, kann das angeregte System durch Röntgenemission in den Grundzustand relaxieren. Die dabei entstehende neue Röntgenstrahlung läßt sich mit einem zusätzlichen Röntgendetektor auswerten, was als Röntgenfluoreszenzspektroskopie bezeichnet wird. Eine andere Relaxationsmöglichkeit ist der sogenannte Auger-Zerfall. Dabei wird das entstehende Elektronenloch durch ein Elektron aus einem höheren Niveau aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie wird dann auf ein anderes Elektron übertragen, welches die Probe verläßt. Diese Vorgänge der Ionisierung und Relaxationsprozesse sind in Abb.9 dargestellt.

$$E_{\text{kin}(\text{auger})} = E_{\text{B}} - E_{\text{BP}} - E_{\text{BA}} - E_{\text{A}} \quad (20)$$

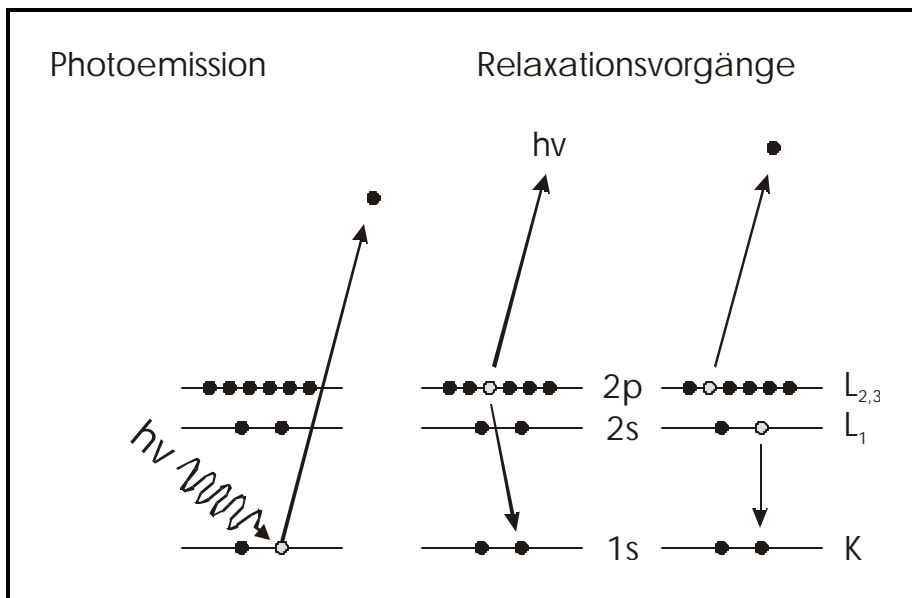


Abb.9: Ionisierung einer Probe bei XPS-Untersuchung und zugehörige Relaxationsvorgänge.

Bei der Aufnahme von XPS-Spektren entstehen in der Regel deshalb auch Signale durch den Auger-Effekt. Im Unterschied zu den Photoelektronen ist die kinetische Energie der Augerelektronen aber unabhängig von der Anregungsenergie. Aus den Signalen der Valenz- und Augerelektronen ergeben sich genaue Informationen über die atomaren Energieniveaus in der untersuchten Substanz. Deshalb ermöglichen XPS-Spektren einerseits die Identifikation der vorhandenen Atome und zusätzlich auch noch Informationen über den chemischen Bindungszustand. Je nach Energie der anregenden Strahlung unterscheidet man zwischen UPS und XPS. Die Anregung der Proben erfolgte für die UPS-Untersuchungen mit einer He-Entladungslampe. Die anderen Spektren wurden mittels Ka-Strahlung einer Mg-Anode erzeugt. Die Messungen wurden mit einem LHS-11 Spektrometer (FA. Leybold) durchgeführt.

3.2.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie liefert hochaufgelöste Bilder und arbeitet nach demselben Prinzip wie ein herkömmliches Lichtmikroskop. Die Methode nutzt anstelle eines Lichtstrahls einen hochenergetischen Elektronenstrahl, der durch die Probe hindurchstrahlt und eine sehr kleine Wellenlänge hat. Um eine Abbildung zu erhalten wird der Elektronenstrahl dann durch elektromagnetische Linsen abgelenkt. Die Auflösung dieser Abbildungen liegt bei modernen Geräten apparativ bedingt im Angströmbereich und ist hauptsächlich durch die Wellenlänge der Elektronen begrenzt. Das bei den TEM-Aufnahmen entstehende Bild hängt von der Orientierung der Kristalle und dem Streuquerschnitt der entsprechenden Netzebene ab. Kristalline Bereiche führen aufgrund der Interferenz durch die Netzebenen zu entsprechenden Signalen der Kristallstruktur. Deshalb geben TEM-Untersuchungen Informationen zur Struktur der Probe, wie Kristallitverteilung, deren Größe, sowie zu Stapelfehlern. Bei Hochauflösung können Atomreihen und Gitterebenen direkt abgebildet werden, da einzelne Atomreihen in kristallinen Bereichen den Strahl nicht durchlassen. Aus den hochaufgelösten Aufnahmen lassen sich einzelne Netzebenen ablesen und so Informationen innerhalb atomarer Größenordnungen über die Probenstruktur gewinnen. Die Methode kann nur für sehr dünne Proben benutzt werden, da die mittlere freie Weglänge von Elektronen in festen Stoffen sehr gering ist. Bei dickeren Proben ist es deshalb notwendig spezielle Querschnittspräparate anzufertigen, die Seitenansichten ermöglichen. Bei Herstellung solcher Querschnittspräparate lassen sich mittels TEM auch Seitenansichten von dünnen Schichten machen, welche Aussagen über deren Morphologie, Dicke und Grenzflächeneigenschaften erlauben.

3.2.8 Elektronenbeugung

Da die Elektronen bei den TEM-Untersuchungen durch die Netzebenen des Probenmaterials gebeugt werden, lassen sich in der Brennebene des Objektivs auch Beugungsbilder anfertigen. Die Informationen der Beugungsdiagramme über Gitterstruktur und Gitterkonstanten des Ausgangsmaterials entsprechen den der aus Röntgenbeugungen erhältlichen Informationen. Allerdings werden Elektronenstrahlen durch die Atomkerne gestreut, die aufgrund ihres hohen Streuquerschnitts schon bei äußerst geringen Schichtdicken zu intensiven Signalen führen. Deshalb benötigt die Aufnahme von Elektronenbeugungsbildern nur eine Belichtungszeit von wenigen Sekunden, ist also viel schneller durchführbar als die Aufnahme von Röntgenbeugungsbildern. Beugung an einer Netzebenenschar mit dem Netzebenenabstand d tritt auf, wenn die Bragg-Bedingung

$$n d \lambda = 2 \sin \alpha \quad (21)$$

erfüllt ist. Dabei hängt die Streuung der Elektronen an den Netzebenen einer Probe nur von der Wellenlänge der Elektronen und dem Abstand zwischen Probe und Filmebene, der als Kameralänge L bezeichnet wird, ab. Bei Kenntnis der Kamerakonstanten K lassen sich deshalb mit Gleichung (22) aus den Ringdurchmessern die Netzebenenabstände bestimmen.

$$K = 2L\lambda = 2Rd \quad (22)$$

Aus den berechneten Netzebenenabständen läßt sich durch Zuordnung der $\{hkl\}$ -Werte zu den Reflexringen, was auch als Indizierung der Beugungsdiagramme bezeichnet wird, eine Strukturanalyse durchführen. Bei der Untersuchung schon bekannter Verbindungen läßt sich durch Vergleich der berechneten Netzebenenabstände mit Referenzdateien die Zusammensetzung der Probe bestimmen. Einzelne Netzebenen lassen sich aus Hochauflösungsbildern manchmal besser bestimmen als aus Elektronenbrechungsbildern, da sich die verschiedenen Netzebenen in TEM-Aufnahmen nicht überlagern. Deshalb läßt sich die Interpretation der Beugungsbilder durch Vergleich mit den aus Hochauflösungsbildern erhaltenen Informationen überprüfen.

3.3 Herstellung und Charakterisierung von Solarzellen

Die Herstellung der Dünnschichtsolarzellen im HMI erfolgte durch Auftragung verschiedener dünner Schichten auf Glassubstraten, wobei meist die Sputtertechnik verwendet wurde. Zunächst wurde ein Rückkontakt aus einer 1 µm dicken Molybdänschicht auf den vorgereinigten Glassubstraten abgeschieden. Zur Herstellung der CIS-Schichten wurde dann ein sequentielles Verfahren verwendet. Dünne Metallfilme von Kupfer und Indium wurden durch Sputtern aufgebracht und diese Filme im RTP-Prozess zu CIS umgesetzt. Dieser Prozeß erfolgt, indem die Metallschichten bei höherer Temperatur mit elementarem Schwefel zu CIS umgesetzt werden. Die Präparation der CIS-Schichten erfolgte in der Regel kupferreich, weshalb auch binäre Phasen entstehen, die der weiteren Verwendung zu photovoltaischen Zwecken im Wege stehen. Deshalb werden diese Phasen, insbesondere CuS, durch einen Ätzprozeß mit cyanidhaltiger Lösung vollständig entfernt. Anschließend erfolgt die Abscheidung einer Pufferschicht aus einem chemischen Bad. Dies ist der Prozeßschritt, der in dieser Arbeit durch Abscheidung dünner Schichten von Zinkverbindungen ersetzt werden soll, um die Solarzellen cadmiumfrei zu gestalten. Die Herstellung der Fenster erfolgte, indem eine ZnO-Schicht durch Kathodenzerstäubungsverfahren aufgebracht wurde. Schließlich wurden die Solarzellen durch Aufbringung von Frontkontakten komplettiert. Der Gesamtprozeß ist in Abb.10 schematisch dargestellt [40].

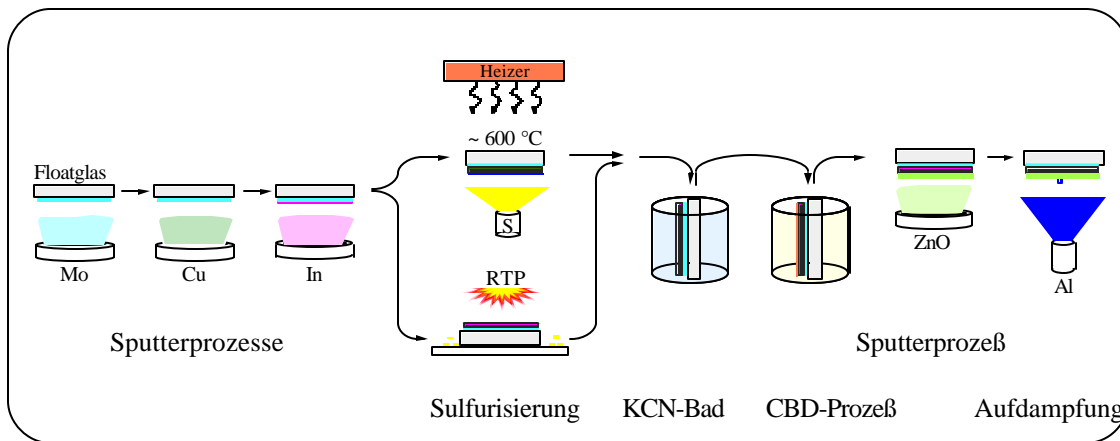


Abb.10: Einzelne Arbeitsschritte zur Herstellung von CIS-Solarzellen.

Die Untersuchung der Solarzellen erfolgte hauptsächlich durch Aufnahme der Hellkennlinien bei Beleuchtung der Proben mit einem Sonnensimulator. Als Sonnensimulator diente eine Xenonhochdrucklampe, deren Strahlungsverteilung und Intensität der Sonne weitgehend ähnlich sind. Dann wird eine von außen angelegte Spannung schrittweise variiert und der Strom gemessen. Man erhält so die Strom-Spannungs-Kennlinie und zugleich die Leerlaufspannung V_{OC} , die Kurzschlußstromdichte J_{SC} , den Füllfaktor FF und den Wirkungsgrad η der Solarzelle. Zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit wurden die Solarzellen mit Licht aus unterschiedlichen Spektralbereichen beleuchtet und der Photostrom, den die Solarzelle erzeugt, als Funktion der Wellenlänge gemessen.