

4 Charakterisierungsmethoden für Halbleiter und Solarzellen

4.1 UV-Vis-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften der Schichten wurde das Doppelstrahlspektrometer Cary 500 kombiniert mit einer Ulbrichtkugel eingesetzt. Damit war es möglich, bei den Schichten gerichtete und diffuse Absorption als auch Reflektion zu messen.

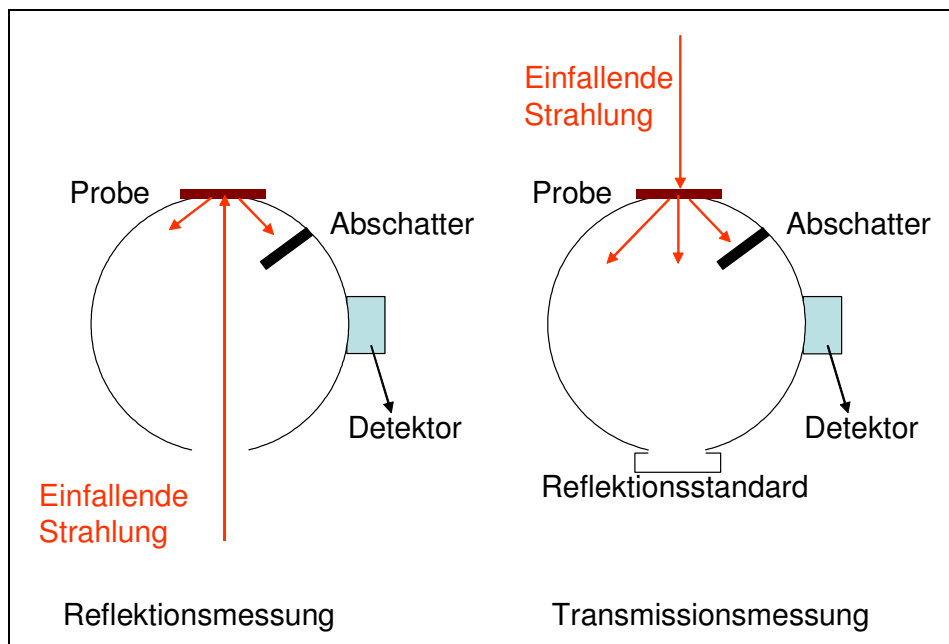


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Reflektions- und Transmissionsmessungen mit der Ulbricht Kugel

Für die Reflektionsmessung wird die Probe hinter die Ulbrichtkugel platziert (Abbildung 4.1, links). Diese ist innen mit weißer PTFE Beschichtung ausgekleidet und reflektiert alle sich in der Kugel befindende Strahlung zum Detektor. Für die Absorptionsmessung wird die Probe vor die Ulbrichtkugel gesetzt (Abbildung 4.1, rechts).

Für die Auswertung wird das Lambert Beer'sche Gesetz verwendet:

Formel 4.1.1

$$\begin{aligned} I &= I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \\ \Rightarrow \alpha(\lambda) &= -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) / d \end{aligned}$$

Eine der wichtigsten optischen Eigenschaften von Halbleitern ist deren Bandlücke. Diese kann aus dem Absorptionskoeffizienten berechnet werden:

$$\left(\alpha h \nu^{\frac{1}{2}} \right) = k(h\nu - E_g) \text{ indirekte Bandlücke}$$

$$\left(\alpha h \nu^2 \right) = k(h\nu - E_g) \text{ direkte Bandlücke}$$

Ausführliche Darstellung zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten sind in Pankow²¹⁰ gegeben.

Die Absorptionseigenschaften der Schichten wurde sowohl auf Glas als auch auf porösen Substraten untersucht. Die Dicken der Absorptionsschichten, wurden mit Hilfe des bekannten Absorptionskoeffizienten aus der Literatur³⁸⁸⁻³⁹⁵ und einiger Überlegungen abgeschätzt.

Die mittels Sol-Gel Verfahrens hergestellten Proben bestanden aus ca. 7 übereinander geschichteten TiO₂ Partikeln (Abbildung 4.2). Diese wurden bei der CBD (Chemical Bath Deposition) von beiden Seiten mit WS₂ bedeckt. Somit wurden 14 WS₂-Schichten erhalten. Das Lambert Beer'sche Gesetz kann umgestellt werden:

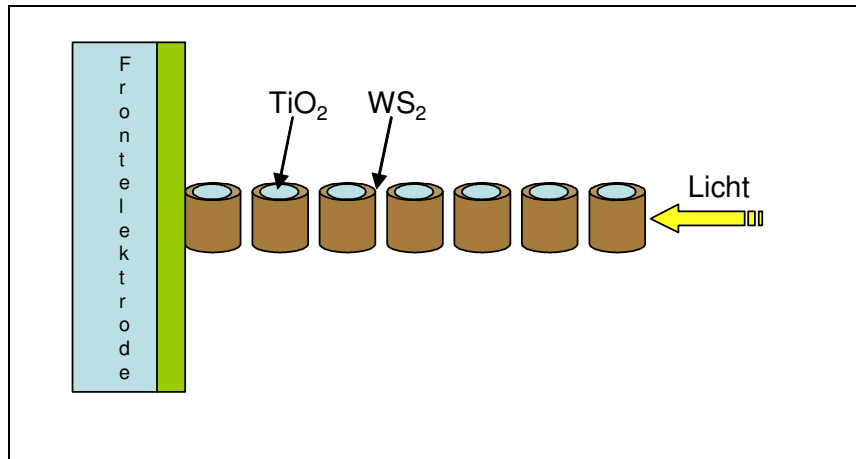


Abbildung 4.2: Schema der Lichtabsorption von 14 Schichten WS₂

$$\begin{aligned}
 I &= I_0 e^{-\alpha d} \Rightarrow \\
 \frac{I}{I_0} &= e^{-\alpha d} \Rightarrow \\
 \ln \frac{I}{I_0} &= -\alpha d \Rightarrow \text{Formel 4.1.2} \\
 -\frac{\ln \frac{I}{I_0}}{\alpha} &= d
 \end{aligned}$$

Über das Lambert Beer'sche Gesetz und einem nominellen Absorptionskoeffizienten lässt sich die Dicke einer WS₂-Schicht auf ca. 3.5 nm abschätzen.

Durch die Absorptionmessungen konnte die indirekte und die direkte Bandlücke des Absorbers bestimmt werden. Diese stimmt bis auf kleine Variationen, die im Ergebnisteil erklärt werden, gut mit den Literaturwerten überein.

Die für die Absorptionmessungen ausgewählten Substrate waren mit FTO beschichtetes Glas und poröse TiO₂-Schichten auf Glas. Als Vergleichsmessungen wurden Werte aus der Literatur übernommen. Alle Absorberschichten wurden mittels Carbonylmethode hergestellt.

4.2 Elektrochemische Photostrommessung

Die Photostrommessung erfolgte in einer Drei-Elektroden-Anordnung. Als Referenzelektrode bei allen in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen wurde die Kalomelektrode eingesetzt (+0.24 V vs. NHE).

Das besondere an der Drei-Elektroden-Anordnung ist, dass die Referenzelektrode nicht polarisierbar ist und somit ihr Potential unabhängig von der Größe des Stromes ist. Damit ist es möglich, das Potential der Arbeitselektrode, also der sensibilisierten TiO₂ Elektrode, genau zu kontrollieren. Der Stromfluss erfolgt über die Gegenelektrode, ein Platindraht. Die Referenzelektrode wurde mittels einer Salzbrücke mit dem Elektrolyten kontaktiert, um eine Kontamination und daraus folgende Veränderung der Elektrode zu vermeiden.

Das Potential der Kalomelektrode (Hg/Hg₂Cl₂(gesät. Lsg./KCl gesät. Lsg.) liegt bei 0.24 V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode und kann mittels folgender Gleichung beschrieben werden:

$$E_{SCE} = E_{0,solut}(Hg, Hg_2Cl_2) - \frac{RT}{zF} \ln a_{Cl^-} \quad \text{Formel 4.2.1}$$

Bei den Photostrommessung verwendete Lichtquelle war eine Schott KL 1500 LCD Halogenlampe. Das Licht wurde mittels einer Sammellinse gebündelt und auf das Glasgefäß mit der Probe und den Referenz- und Gegenelektrode geleitet. Zusätzlich wurde in die Gefäßwand ein Quarzfenster integriert, damit so wenig Licht wie möglich absorbiert wird.

Die Elektroden selbst wurden mittels Elecolit Panasol 353 (2-Komponenten Silberepoxykleber) und eines Kupferdrahtes kontaktiert. In manchen Fällen wurde auch der Draht direkt auf dem FTO gelötet.

Die Ränder des Glasstückes sowie die Kontaktstelle wurden mittels Screentec RTV Kleber isoliert.

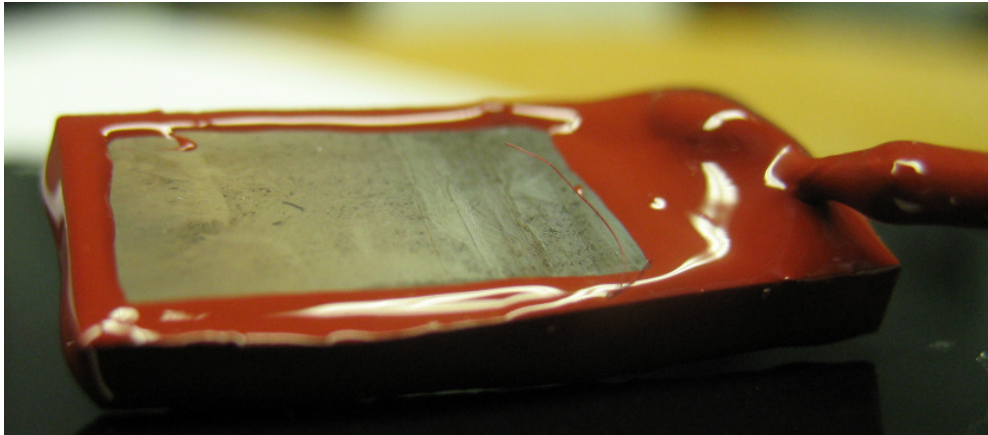


Abbildung 4.3: Fertige, isolierte Elektrode, rechts Kontaktstelle mit Kupferkabel bedeckt mit Screentec^a

^a Screentec, Fa. Roth

4.3 XRD

Bei der Röntgenbeugung wechselwirkt Röntgenstrahlung mit den Elektronenhüllen der Festkörperatome. Besitzt der Festkörper eine periodische Atomanordnung (Raumgitter/Kristall), treten charakteristische Interferenzmuster als Folge dieser Wechselwirkung auf. Diese Interferenzmuster können mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung beschrieben werden. In Abhängigkeit des Einstrahlwinkels Θ können die Abstände im Kristallgitter d richtungsabhängig bestimmt werden. (Abbildung 4.4).

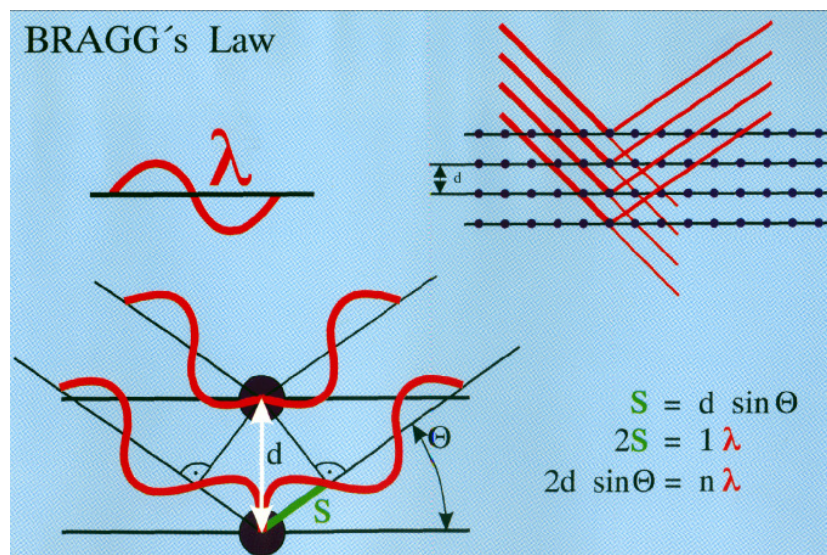


Abbildung 4.4: Röntgenbeugung an einem Kristall

Gemessen wurde mit der $CuK_{\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$.

Mit Hilfe der sog. Scherrer Gleichung kann auch die Kristallitgröße gemessen werden:

$$G = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos \Theta} \quad \text{Formel 4.3.1}$$

mit k -Scherrer Konstante, λ -Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, β -Halbwertsbreite. In der vorliegenden Arbeit wurde die Partikelgröße mit folgenden Werten für die Scherergleichung berechnet:

k	λ	β	K_1	K_2
0.94	1.5406Å	$(K_1^2 - K_2^2)^{\frac{1}{2}}$	$FWHM(Probe) * \frac{\pi}{180^\circ}$	$FWHM(Gerät) * \frac{\pi}{180^\circ}$ $= 0,01 * \frac{\pi}{180^\circ}$

Dabei steht FWHM für die Halbwertsbreite eines XRD Signals.

4.4 Elastische Rückstreuanalyse (ERDA)

Die chemische Zusammensetzung der Proben wurde mittels ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) im ISL (Ionen Strahl Labor) am Hahn-Meitner-Institut untersucht.²¹¹ Diese Methode liefert die Konzentration an sämtlichen Elementen und ist dabei eichfrei. Die Nachweisempfindlichkeit ist für alle Elemente (bis auf Wasserstoff, 4-mal höhere Empfindlichkeit) gleich (10 ppm).

Bei der ERDA werden die Proben mit hochenergetischen ($E_0 = 0.5 - 3 \text{ MeV/u}$) ^{129}Xe -Ionen beschossen und die Energie und die Zahl der aus der Probe heraus gestreuten Atome unter einem festen Winkel gemessen. Am ISL werden die Elemente durch die gleichzeitige Messung der Flugzeit und der Energie analysiert (TOF^a).²¹² Die Elementkonzentration kann aus den gemessenen Energiespektren in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnet werden. Das Produkt aus Anzahl der herausgestreuten Atome und der Streutiefe ergibt die Atomflächendichte [$d = \text{Atome cm}^{-2}$].

Aufgrund der sehr hohen Rauigkeit des FTO ($\pm 200 \text{ nm}$, bei einer Schichtdicke von WS_2 von $20 - 250 \text{ nm}$), konnten keine Tiefenprofile gemessen werden. Es wurden lediglich integrale Werte für die Schichtstöchiometrie ausgewertet.

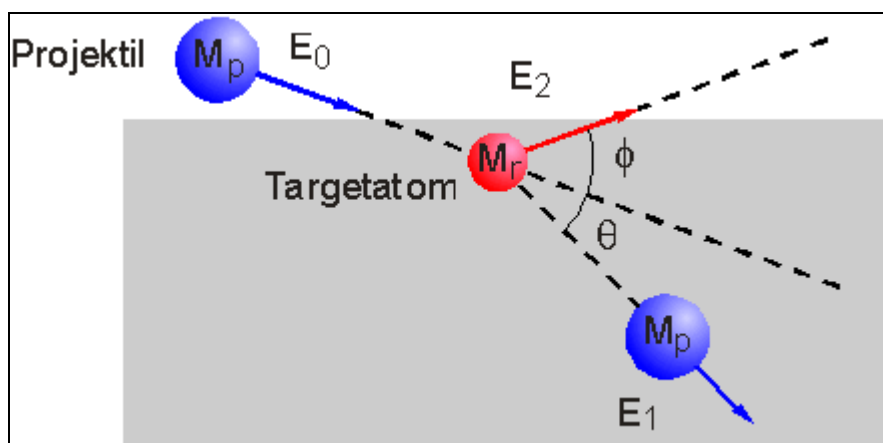


Abbildung 4.5: ERDA Geometrie²¹³

^a Time of Flight

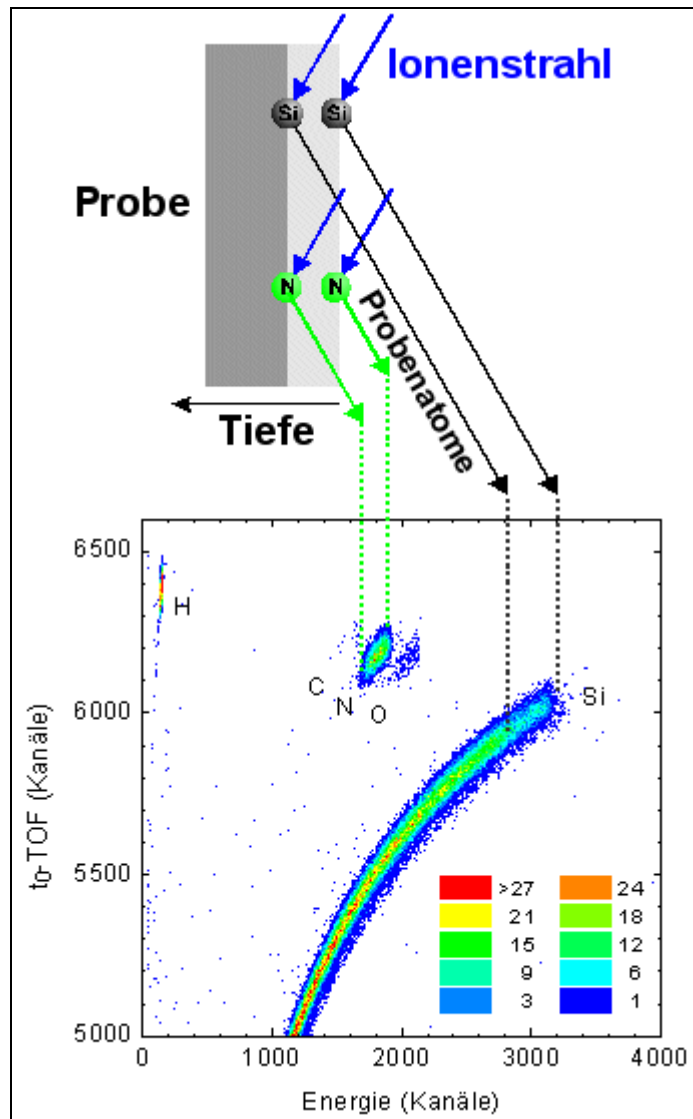


Abbildung 4.6: ERDA Auswertung²¹³

4.5 Ramanspektroskopie

Der Ramaneffekt entsteht durch die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit der Elektronenhülle der Moleküle.

Zur Anregung wird eine intensive, monochromatische Lichtquelle (Laser) verwendet. Wenn Photonen auf das Material treffen (z.B. Gas) wird der größte Teil transmittiert. Ein kleiner Teil wird in alle Richtungen ohne Energieänderung gestreut (elastische Streuung, Rayleigh Streuung, die gestreuten Photonen haben die gleiche Frequenz wie die Anregerfrequenz); der kleinste Teil des Lichts wird inelastisch gestreut und enthält Informationen über die Probe. Die inelastische Streuung der Photonen wird durch die Polarisierbarkeit der Elektronenhülle von Molekülen hervorgerufen. Je nachdem, ob die inelastische Streuung im Grundzustand oder im angeregten Zustand

stattfindet, erhalten die gestreuten Photonen mehr (Anti Stokes Raman) oder weniger Energie (Stokes Raman). Verschiedene Formen der Streuung werden in Abbildung 4.7 veranschaulicht.

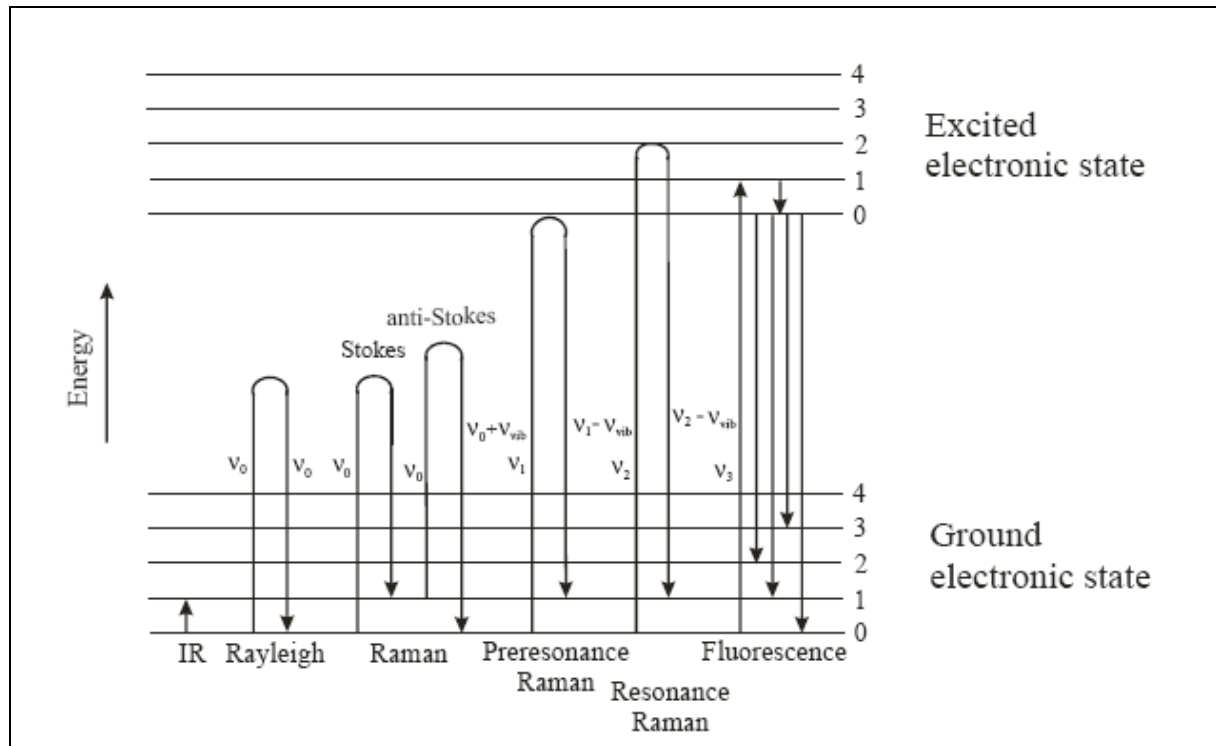


Abbildung 4.7: Unterschiedliche Formen der Streuung

Die Herleitung der Ramanstreuung kann im Anhang gefunden werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden im Hahn-Meitner-Institut selbst gezüchtete, bzw. natürliche Kristalle als Referenzen verwendet. Es wurden auch, so weit vorhanden, Werte aus der Literatur zum Vergleich gezogen. Das Ziel dieser Untersuchung war es, das Vorhandensein dieser Materialien in der TiO_2 -Schicht zu bestätigen. Die Methode eignet sich besonders, da sie auch bei sehr dünnen Absorberschichten ausreichende Messsignale liefert. Das Ramanspektrum wurde mit Hilfe von Dilor MikroRaman Labram Spectrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Für die Anregung wurde die 632.8 nm (2 eV) Linie eines He-Ne Lasers verwendet. Der Detektor war ein Si-CCD. Die Akkumulationszeit variierte zwischen 600 s und 3600 s. Diese lange Akkumulationszeit war zum Teil nötig, da Filter zur Intensitätsverringierung des Lasers (ca. 70 μW) genutzt werden mussten, um ein zu starkes Aufheizen der Probe zu vermeiden.

4.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Dieses bildgebende Verfahren kann wertvolle Informationen über die Morphologie der präparierten Materialien liefern, wie z.B. die Orientierung und Größe der Kristallite so wie die Homogenität der entstandenen Schicht.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl durch Magnetspulen abgelenkt, so dass er die Oberfläche der Probe Zeile für Zeile abtastet (rastert). Die durch eine starke Spannung beschleunigten Elektronen lösen Sekundärelektronen aus der Probe aus. Die Sekundärelektronen können detektiert und ausgewertet werden. REM-Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Feldemissions-REM der Firma „LEO-Elektronenmikroskopie GmbH“ (Typ LEO-1530, Gemini) am HMI aufgenommen.

4.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Durch TEM-Aufnahmen lassen sich Informationen über die Morphologie aber auch über die Kristallstruktur (Gitternetzebenen) des Materials erzielen.

Bei dieser Art der Mikroskopie muss die Probe vom Elektronenstrahl durchleuchtet werden. Aus diesem Grund müssen die in TEM untersuchten Proben dünner als 0.2 µm sein. Für die in vorliegender Arbeit gemachten Aufnahmen wurden die Proben mit einer Argonstrahlmühle abgedünnt (Baltec REF rapid etching system 100). Das für die Charakterisierung verwendete Mikroskop war ein Philips CM12, die Aufnahme wurden am HMI aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 120 kV.

Für TEM-Querschnittsaufnahmen wurden die Proben mit Epoxidharzkleber aufeinandergeklebt und später mit dem oben beschriebenen Verfahren dünngeschliffen.

4.8 Spektraler Quantenwirkungsgrad

Der externe (spektrale) Quantenwirkungsgrad gibt das Verhältnis der aus dem Photostrom generierten Elektronen zu den auf die Solarzelle (Elektrode) einfallenden Photonen an:

$$Q_{ext}(\lambda)[\%] = \frac{n_e}{n_{hv}(\lambda)} * 100 \quad \text{Formel 4.8.1}$$

(mit n_e – Anzahl der Elektronen, $n_{hv}(\lambda)$ – Anzahl der einfallenden Photonen bei der Wellenlänge λ)

Der interne (spektrale) Quantenwirkungsgrad berücksichtigt nur die Photonen, die tatsächlich von der Solarzelle (Elektrode) absorbiert werden. Der reflektierter Anteil trägt nicht zum Wirkungsgrad bei:

$$Q_{int}(\lambda)[\%] = \frac{n_e}{n_{hv}(\lambda) - n_{hv}refl(\lambda)} * 100 \quad \text{Formel 4.8.2}$$

($n_{hv}refl(\lambda)$ – Anzahl der reflektierten Photonen).

Bei der Erstellung dieser Arbeit wurde immer der externe (spektrale) Wirkungsgrad gemessen.

4.9 Charakterisierung von Solarzellen anhand von Strom-Spannungskennlinien

Solarzellen werden mittels sog. Strom-Spannungskennlinien charakterisiert. Die wichtigsten Parameter einer Solarzelle sind Abbildung 4.8 zu entnehmen:

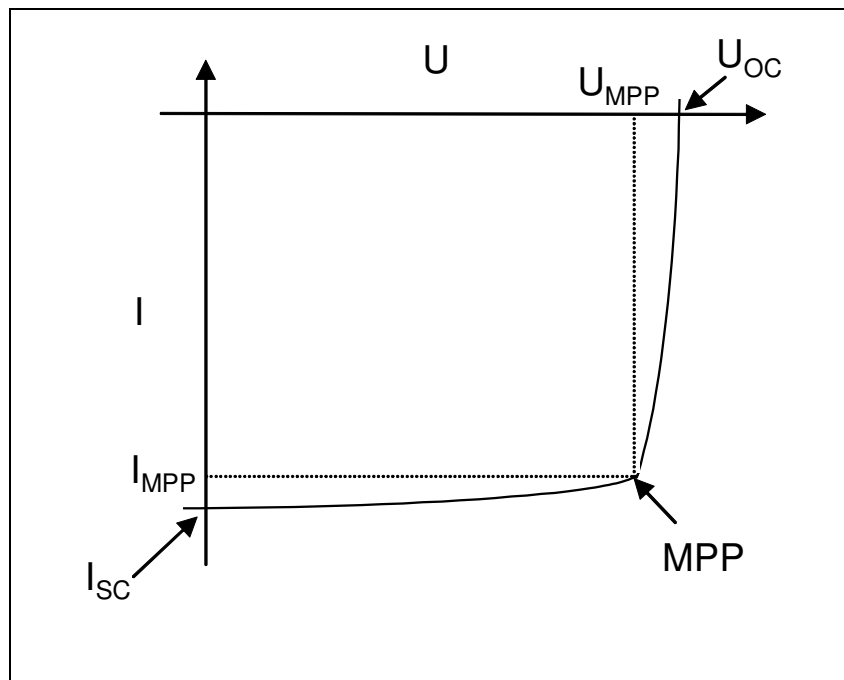


Abbildung 4.8: Hellkennlinie einer Solarzelle

Im unbelichteten Zustand wird die Kennlinie einer Solarzelle durch die sog. Shockley Gleichung beschrieben, die sich aus der Betrachtung der Diffusions- und Driftströme in einer Solarzelle ergibt.

$$I(U) = I_S * \left(e^{\frac{qU}{nkT}} - 1 \right) \quad \text{Formel 4.9.1}$$

mit I_S - Sperrsättigungsstrom, q - Ladung, U - Spannung, n - Diodenqualitätsfaktor,

k - Boltzmann Konstante, T - Temperatur

Gemäß der Shockley Gleichung bestimmt der Diodenfaktor das Verhalten des Stromes in Durchlassrichtung, während der Sperrsättigungsstrom das Verhalten des Stromes beim Betreiben der Solarzelle in Sperrrichtung bestimmt.

Den Sperrsättigungsstrom wird nach Shockley aus:²¹⁴

$$I_S = I_0 * e^{-\frac{E_G}{kT}} = q * n_i^2 \left(\frac{D_n}{N_A L_n} + \frac{D_p}{N_D L_p} \right) \quad \text{Formel 4.9.2}$$

berechnet (mit I_0 - Konstante, E_G - Grenzläcke, n_i - intrinsische Ladungsträgerkonzentration, D_n - Diffusionskonstante für Elektronen im p-Gebiet, D_p - Diffusionskonstante für Löcher im n-Gebiet, L_n - Diffusionslänge für Elektronen im p-Gebiet, L_p - Diffusionslänge für Löcher im n-Gebiet).

Die vier wichtigsten Parameter zur Charakterisierung einer Solarzelle sind: die *Leerlaufspannung* (V_{OC} – open circuit voltage), der *Kurzschlussstrom* (I_{SC} , short circuit voltage), *Füllfaktor* (FF, fill factor) und *Wirkungsgrad* (η , efficiency).

Die *Leerlaufspannung* wird bei offenen Klemmen gemessen (Stromkreis nicht geschlossen).

Der *Kurzschlussstrom* liefert den maximal erzielbaren Photostrom bei einer kurzgeschlossenen Solarzelle (die Spannung beträgt $U = 0$ V).

Den Verlauf der Strom-Spannungskurve gibt der *Füllfaktor* wieder. Aus diesem ist ersichtlich, ob die Zelle Abweichungen von einer idealen Solarzelle aufweist. Des Weiteren kann anhand des Füllfaktors der Einfluss des Parallel- und Serienwiderstandes gemessen werden. Ausgegangen wird dabei vom MPP (maximum power point), also dem Punkt, wo die Leistung, die die Solarzelle abgibt, ihren Maximalwert erzielt:

$$FF = \frac{I_{MPP} * U_{MPP}}{I_{SC} * U_{OC}} \quad \text{Formel 4.9.3}$$

Der letzte und wichtigste Parameter ist der *Wirkungsgrad* η (efficiency). Er gibt das Verhältnis aus der maximal erzielbaren elektrischen Leistung P_{MPP} und der auf die Solarzelle fallenden Lichtleistung an:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{\text{Licht}}} = \frac{FF * U_{OC} * I_{SC}}{A * I_{\text{Licht}}} \quad \text{Formel 4.9.4}$$

(A-Fläche der Solarzelle, I_{Licht} -Intensität des Lichts, Bestrahlungsstärke)

Wenn die in einer Solarzelle auftretenden Parallel- und Serienwiderstände miteinbezogen werden, geht Gleichung 4.9.1 in Gleichung 4.9.5 über:

$$I(U) = I_0 * \left(e^{\frac{q(U-IR_S)}{nkT}} - 1 \right) + \frac{U - IR_S}{R_P} \quad \text{Formel 4.9.5}$$

(mit R_S – serieller Widerstand, R_P – paralleler Widerstand)

Dieser Gleichung geht folgendes Schaltbild voraus:

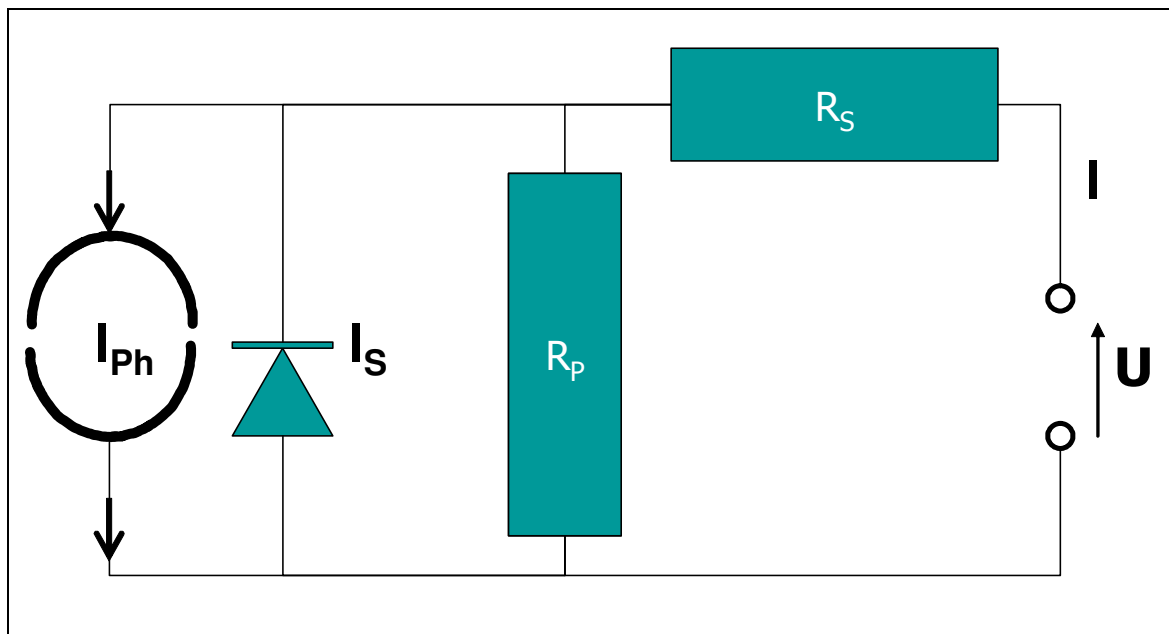


Abbildung 4.9: Schaltbild einer Solarzelle

Wie aus Abbildung 4.9 zu erkennen ist, ist der Photostrom dem Sperrsättigungsstrom entgegengesetzt.

Der Serienwiderstand ist die Steigung der Strom-Spannungskennlinie an der Stelle $I = 0 \text{ A}$:

$$R_s = \left. \frac{dI}{dU} \right|_{U_L}^{-1} \quad \text{Formel 4.9.6}$$

Der Parallelwiderstand ist die Steigung der Strom-Spannungskennlinie an der Stelle $U = 0 \text{ V}$:

$$R_p = \left. \frac{dI}{dU} \right|_{I_s}^{-1} - R_s \quad \text{Formel 4.9.7}$$

Eine ausführliche Beschreibung der Charakterisierung von Solarzellen kann in ^{215,216,217,218} gefunden werden.

4.10 Oberflächenphotospannungsmessungen (SPV)

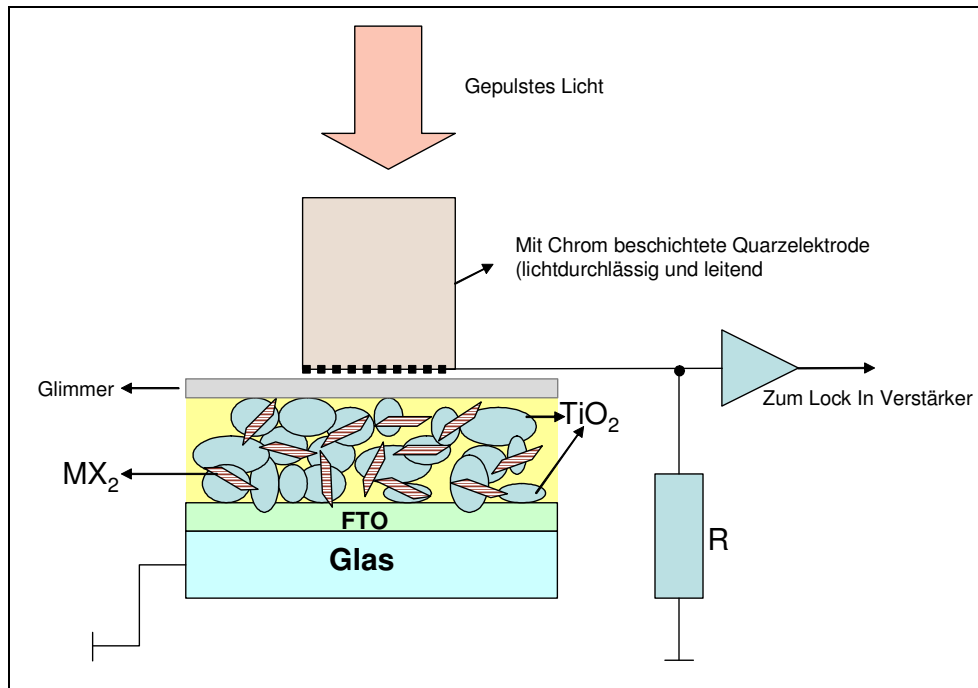


Abbildung 4.10: Messaufbau Oberflächenphotospannung

Die Messung der Oberflächephotospannung („Surface Photovoltage“ – SPV) erfolgt kontaktlos und eignet sich damit ganz besonders zur Untersuchung von nanoskalierten Materialien, insbesondere Halbleiter. Die Messanordnung besteht aus einer halbdurchlässigen Chromelektrode, die auf Quarzglas aufgedampft ist, der Probe selbst (in unseren Experimenten bestand die Probe aus einem leitenden Glasstück, das mit einer porösen, mit Absorbieren beschichteten TiO_2 Matrix bedeckt war) und dem Glimmer, der als Isolator auf die Probe gelegt wird. Die Probe wird durch das beschichtete Quarzglas und die dünne Chromschicht bestrahlt. Das Photospannungssignal wird mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers gemessen (Abbildung 4.10).

Mit Hilfe dieser Methode lassen sich Rückschlüsse auf elektrische Eigenschaften des untersuchten Materials ziehen wie z.B. Ladungstransport, Bandlücke, Dotierung. Dabei wird ausgenutzt, dass das Messsignal proportional zur angelegten Spannung zeitlich bzw. spektral aufgezeichnet werden kann.