

## EINLEITUNG

Die langfristige Schaffung einer Energieversorgung, die regenerative Energiequellen nutzt, verlangt nach vielfältigen Strategien und Anstrengungen in der Forschung. Begrenzte Vorräte an fossilen Brennstoffen, der Beitrag von CO<sub>2</sub> zur Aufheizung der Erdatmosphäre und das ungelöste Problem der sicheren Entsorgung langlebiger radioaktiver Abfälle aus Kernkraftwerken haben dazu geführt, daß Solarzellen den ursprünglichen Nischenmarkt der Elektrizitätsversorgung von Raumsonden oder Satelliten, die ohne Nachschubverbindung zur Erde auskommen müssen, inzwischen verlassen haben. Weltweit wird die Massenproduktion preisgünstiger Photovoltaikmodule angestrebt, die gegenwärtig von den kristallinen oder multikristallinen Siliziumsolarzellen dominiert wird. Inzwischen werden aber auch Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von amorphem Silizium, CdTe und CuInSe<sub>2</sub> hergestellt, die im Gegensatz zu herkömmlichen Siliziumsolarzellen aufgrund höherer Absorptionskoeffizienten mit wesentlich geringeren Materialdicken auskommen und dadurch potentiell deutlich billiger produziert werden könnten. Während einkristalline Siliziumsolarzellen Dicken von etwa 300 µm aufweisen, kommen Verbindungshalbleiter als direkte Halbleiter mit wenigen Mikrometern Absorbermaterial aus<sup>[1]</sup>. Weil an einkristallines Silizium als Absorbermaterial in Solarzellen wie in der Chipindustrie hohe Reinheitsanforderungen gestellt werden, sind aus Gründen der Materialkosten Dünnschichtsolarzellen in Zukunft die Technik der Wahl in der photovoltaischen Stromproduktion.

H. Tributsch hat vorgeschlagen, auch Übergangsmetallchalkogenide als hochabsorbierende Halbleiter in Solarzellen zu verwenden<sup>[2,3]</sup>. Der hohe Absorptionskoeffizient im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums und eine Bandlücke von 1,7 - 1,9 eV versprechen die Möglichkeit, kostengünstige Festkörpersolarzellen mit hohen Wirkungsgraden herzustellen<sup>[4]</sup>. Die Sulfide dieser Verbindungsklasse sind ungiftig, was ein großer Vorteil gegenüber CdTe und CuInSe<sub>2</sub> ist. Die Elemente Molybdän und Wolfram sind in der Erdkruste etwa sechsmal häufiger zu finden als Indium und Cadmium<sup>[5]</sup>.

MoS<sub>2</sub> und WS<sub>2</sub> werden seit langem besonders in Hinblick auf ihre Verwendung als anorganische Schmiermittel<sup>[6-11]</sup>, Katalysatoren<sup>[12-14]</sup> (z.B. in der Petrochemie) und als Elektroden in Festkörperelektrolytbatterien<sup>[15]</sup> untersucht. Eine Übersicht über die

strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften haben Wilson und Yoffe bereits 1969 veröffentlicht<sup>[16]</sup>. Zahlreiche Arbeiten über beide Materialien sind in den letzten Jahrzehnten hinzugekommen. Ein neuer Forschungsansatz, neben der Untersuchung der Photoaktivität, ist z.B. die Synthese von Nanoröhrchen aus MoS<sub>2</sub> oder WS<sub>2</sub><sup>[17,18]</sup>.

Die Kristallstruktur der Sulfide und Selenide der 6. Nebengruppenmetalle MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = S, Se, Te) ist eine Schichtanordnung mit der Atomfolge MXM. Die Bindung zwischen den MXM-"Atomlagenstapeln" ist deutlich schwächer (van-der-Waals-Kräfte), als die Bindungen zwischen M und X in den Stapeln. Wegen dieser besonderen Schichtgitterstruktur werden derartige Verbindungen auch als "zweidimensionale" Materialien bezeichnet. Die Struktur ist von ausschlaggebender Bedeutung sowohl für die elektronischen, optischen und die Reibungseigenschaften als auch für den Wachstumsprozeß von dünnen Schichten dieser Materialien. Die Chalkogenide MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = S, Se) sind Halbleiter und weisen in den van-der-Waals-Ebenen eine geringere Zustandsdichte auf als senkrecht zu den Ebenen, d.h. in Richtung der c-Achse der hexagonalen Einheitszelle der Polytypen 2H-MX<sub>2</sub>. Eine umfangreiche Zusammenstellung der Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Photoelektrochemie und Photovoltaik der Schichtgittermaterialien wurde 1991 von Aruchamy<sup>[19]</sup> herausgegeben.

Beim Abscheiden dünner Schichten von MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = S, Se) auf unterschiedlichen Substraten wurde beobachtet, daß je nach Abscheidebedingungen bevorzugte Orientierungen der van-der-Waals-Ebenen auftreten können. Sind sie parallel zum Substrat orientiert, spricht man von c<sub>⊥</sub>-Textur (c-Achse senkrecht auf dem Substrat), im Falle überwiegend senkrecht zum Substrat ausgerichteter van-der-Waals-Ebenen von einer c<sub>∥</sub>-Textur. Für MoS<sub>2</sub> und WS<sub>2</sub> sind diese beiden Texturen für verschiedene Abscheideverfahren, wie Verdampfen von Metall und S<sub>8</sub> zu Multischichten oder Schleudern von organischen Lösungen mit anschließendem Tempern, nicht-reaktives und reaktives Sputtern, MOCVD, Sulfurisierung der Metalloxide mit S<sub>8</sub> oder H<sub>2</sub>S und elektrochemische Abscheidungen, nachgewiesen worden. MoS<sub>2</sub>- und WS<sub>2</sub>-Schichten mit hoher Photoleitfähigkeit konnten bereits hergestellt werden, wobei sich die c<sub>⊥</sub>-Textur der Schicht als notwendige Eigenschaft für die Photoaktivität herausstellte<sup>[20-25]</sup>. Das Auftreten ungesättigter Bindungen, die für die Ladungsträgerrekombination verantwortlich gemacht werden, erklärt die schlechten elektronischen Eigenschaften der c<sub>∥</sub>-texturierten Schichten für die Anwendung in Solarzellen<sup>[26]</sup>.

Allerdings ist noch immer zu wenig über die Mechanismen bekannt, die das c<sub>⊥</sub>-texturierte Wachstum von Schichtgitterhalbleitern bestimmen. Der Einfluß der Abscheideparameter und der Einsatz von texturbeflussenden Substanzen, die vor der

Abscheidung auf das Substrat aufgebracht werden, wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit mittels in situ-Röntgenbeugung untersucht. Dadurch soll das Verständnis über das Wachstum von magnetrongesputterten MoS<sub>2</sub>- und WS<sub>2</sub>-Schichten erweitert und in Beziehung zu ex situ-Untersuchungen der elektronischen und optischen Schichteigenschaften gesetzt werden. Nur eine genaue Analyse der Wachstumsprozesse kann dazu führen, daß die Synthese neuer Materialien gezielt modifiziert und bessere Schichteigenschaften erreicht werden können<sup>[27]</sup>. Meist wurde versucht, die Eigenschaften empirisch zu verbessern. Die Vorteile der Echtzeitmethode liegen darin, daß eine Abscheidung nicht unterbrochen werden muß, d.h. die Herstellung kontinuierlich verfolgt werden kann, die Schichten zwischen Abscheidung und struktureller Analyse nicht der Luftatmosphäre ausgesetzt sind und sogar eventuelle Zwischenprodukte erkannt werden können<sup>[27,28]</sup> sowie eine Zeitauflösung kleiner als 20 s erreicht werden kann, die deutlich besser ist als bisherige Untersuchungen zum Schichtwachstum von Schichtgittermaterialien<sup>[29]</sup>.

Für die in situ-Beobachtung des Schichtwachstums mittels energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) an der Hamburger Synchrotronstrahlungsquelle (HASYLAB) wurde eine Sputterkammer benutzt, die bei der zeitaufgelösten Untersuchung der Abscheidung transparenter, leitender Oxide (transparent conductive oxides, TCO) bereits erfolgreich verwendet wurde<sup>[30-34]</sup>. Derartige Oxide werden ebenfalls in Dünnschichtszellensolarzellen als Fenster- und Kontaktschichten eingesetzt. Das reaktive Magnetronspütern ist eine für die Abscheidung dünner Schichten weit verbreitete Technik. Für die Herstellung von Sulfiden werden neben dem Sputtergas Argon H<sub>2</sub>S als Reaktivgas sowie die entsprechenden Metalle (Mo, W) als Kathodenmaterial verwendet, das durch die Einwirkung eines Plasma zerstäubt (abgesputtert) wird. Die Methode bietet durch die Ionenunterstützung beim Kristallwachstum den Vorteil niedriger Prozeßtemperaturen<sup>[35]</sup>. Hohe Temperaturen sind ein Haupthindernis auf dem Weg zu preisgünstigen Dünnschichtszellensolarzellen, da sie die Verwendung billiger Substrate wie Glas oder Polymere ausschließen.

Daß die Echtzeitanalyse des Kristallitwachstums mit Synchrotronstrahlung auch für lange bekannte Materialien eine Herausforderung ist und ein Forschungsgebiet darstellt, das langfristig das Verständnis der mikroskopischen Vorgänge bei der Kristallisation von Festkörpern fördern wird, zeigen z.B. die kürzlich publizierten Röntgenbeugungsexperimente während des Abkühlens von Stahl<sup>[36]</sup>. Die in situ-Untersuchung des Schichtwachstums von MoS<sub>x</sub> und WS<sub>x</sub> beim reaktiven Magnetronspütern verbindet deshalb die Ansätze, erstens verbesserte Materialeigenschaften von dünnen Schichten von Schichtgittern zu erhalten und dabei zweitens mit der Nutzung von Synchrotronstrahlung moderne Untersuchungsmethoden zur zeitaufgelösten Untersuchung von Abscheidungsprozessen zu nutzen.

