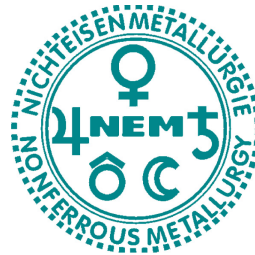


MASTERARBEIT

Thema:

Adaptierung und Optimierung einer Versuchsanlage zur thermischen Behandlung und Selenisierung von CIGSe-Dünnschichten für photovoltaische Anwendungen



EBNER

Ersteller:

Christoph Stock, Bsc

Betreuer:

Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

Univ.Prof.Dipl.-Min.Dr. Herbert Dittrich

Leoben, März 2012

Kurzfassung

Angesichts des weltweit steigenden Energiebedarfs, des drohenden Klimawandels und der damit verbundenen Notwendigkeit zur Reduktion von CO₂-Emissionen sowie der zunehmenden Unsicherheiten bei der Energieversorgung, ist die Nutzung von erneuerbaren Energien von steigendem Interesse. Besonders die Erzeugung der elektrischen Energie aus fossilen Brennstoffen soll minimiert oder gar ganzheitlich durch Photovoltaikanlagen ersetzt werden.

Zur Herstellung von Photovoltaikzellen gibt es verschiedene Möglichkeiten, wobei diese lange Zeit ausschließlich aus Silizium gefertigt wurden. Nicht zuletzt wegen des detaillierten Fachwissens zur Herstellung von sogenannten Siliziumwavern, ist dieses Verfahren nach wie vor sehr verbreitet, erfährt jedoch in den letzten Jahren immer stärkere Substituierung durch andere Materialien und Herstellungsmethoden. Silizium ist zwar praktisch unendlich in Form von Sand auf der Erde verfügbar, jedoch ist die Gewinnung des reinen Metalls sehr energieaufwendig und damit kostenintensiv. Die beste Alternative zu Silizium und gleichzeitig auch dessen größter Konkurrent stellen sogenannte Chalkopyrit-Halbleiter dar. Als wichtigster Vertreter dieser Spezies gilt der Cu(In,Ga)Se₂-Halbleiter.

Mit Hilfe eines ein- oder zweistufigen Verfahrens wird eine aus den Metallen Cu, Ga und In sowie Se bestehende Schichtfolge, der sogenannte Precursor, mittels eines Temperprozesses bei Temperaturen im Bereich von etwa 550 °C zum Verbindungshalbleiter Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ umgesetzt. Während des thermischen Vorganges erfolgt die Bildung des zentralen Elementes der späteren Solarzelle, die stark lichtabsorbierende, photoelektrisch aktive Schicht. Diesem Teilprozess kommt somit bei der Herstellung einer Dünnschichtzelle eine besondere Bedeutung zu.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine bestehende Versuchsanlage, die zur thermischen Behandlung von metallischen Bändern verschiedenster Zusammensetzung benutzt wurde, für den Selenisierungsprozess zu adaptieren. Dabei musste besonders auf die Toxizität des entstehenden Selenwasserstoffs geachtet werden. Im Gegensatz zur üblichen Praxis war das Ziel, den Precursor nicht auf einer Glasplatte, sondern auf einem dünnen Stahlband mit Hilfe einer Sputteranlage abzuscheiden und danach in einem Schritt thermisch umzusetzen, und sowohl mikroskopisch als auch röntgenografisch zu untersuchen.

Abstract

Due to the increasing global energy demand, the threat of climate change and the associated need to reduce CO₂ emissions and the increasing uncertainty in the energy supply, the use of renewable energies is of increasing interest. Especially the generation of electrical energy from fossil fuels, should be minimized or even substituted by photovoltaic systems.

To produce solar cells, there are several ways where the silicon technology was state of the art, for a long period. Due to the detailed know how for the production of so-called silicon wafers, the process is still very widespread, used, however in recent years, increasing substitution by other materials and manufacturing methods taking place. Although silicon is practically infinite available in the form of sand on Earth, but the extraction of the pure metal is very energy consuming and thus costly. The best alternative to silicon and also its biggest competitor at the same place are the so-called chalcopyrite semiconductors. As the main representative of this species is the Cu(In,Ga)Se₂ semiconductor.

With the help of a one- or two-stage process a layer sequence consisting of the metals Cu, Ga, In and Se, the so-called precursor, is produced. An annealing process at a temperature of about 550 °C, transforms the elements to the semiconductor Cu (In_{1-x}Ga_x) Se₂. The central element of the solar cell, the strongly absorbing, photo-electrically active layer is formed during the thermal process. Therefore this sub-process is very important at the production of a thin-film-cell of particular importance. The aim of the present study was to test an existing facility that was used for thermal treatment of metal strips of different composition, to be adapted for a selenization-process. It has to be taken especially on the toxicity of selenium hydrogen. In contrast to usual practice, the goal was not to deposit the precursor on a glass plate but on a thin steel strip which is then thermally treated in one step, and to investigate this compound with microscopic and with X-ray diffraction.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	GRUNDLAGEN	3
2.1	Technologische Grundlagen einer Cu(Ga,In)Se ₂ -Dünnschichtphotovoltaikzelle.....	3
2.1.1	Kristallografische Strukturen ternärer Chalkopyrite	3
2.1.1.1	Diamantstruktur	3
2.1.1.2	Zinkblendestruktur	5
2.1.1.3	Chalkopyritstruktur.....	6
2.1.2	Physikalische Grundlagen	6
2.1.3	Aufbau einer Dünnschichtphotovoltaikzelle.....	9
2.1.4	Technologien der Absorberherstellung	14
2.1.4.1	Rapid-Thermal-Processing	14
2.1.4.2	Co-Verdampfen der Elemente	16
2.2	Phasenbeziehungen in binären und ternären Untersystemen.....	17
2.2.1	Das ternäre Cu-In-Ga-System	17
2.2.1.1	Das Cu-Ga-System.....	17
2.2.1.2	Das Cu-In-Randsystem	19
2.2.2	Das quaternäre Cu-In-Ga-Se-System und seine ternären Untersysteme.....	20
2.2.2.1	Das Cu-In-Se-System.....	20
2.2.2.2	Das Cu-Ga-Se-System	25
2.2.2.3	Das quaternäre Cu-In-Ga-Se-System.....	26
2.3	Reaktionsverhalten der ternären Untersysteme	27
2.3.1	Selenisierung binärer Cu/Ga-Schichten	27
2.3.1.1	Bestimmung des Einflusses der Schichtreihenfolge auf die Phasenbildung mittels thermischer Analyse	28
2.3.1.2	Bestimmung Einflusses der Zusammensetzung auf die Selenisierungskinetik mittels thermischer Analyse	30
2.3.2	Selenisierung von Cu/In-Precursoren	31
2.3.2.1	Bestimmung der Selenisierungskinetik mittels thermischer Analyse	31
3.	PROBENHERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG	33
3.1	Herstellung von CIG Precursorschichten	33
3.1.1	Substratmaterial	33
3.1.2	Kathodenzerstäubung.....	33
3.2	Gesputterte Probe	34
3.3	Probencharakterisierung.....	36
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie	37
3.3.1.1	Elektronenstrahlerzeugung	37
3.3.1.2	Rasterung	37
3.3.1.3	Signalarten	38
3.3.2	Röntgendiffraktometrie	41
3.3.2.1	Eigenschaften und Erzeugung von Röntgenstrahlen	41
3.3.2.2	Beugung von Röntgenstrahlen.....	42
3.3.2.3	Ex-situ-Röntgendiffraktometrie.....	43
3.3.2.4	In-situ-Röntgendiffraktometrie.....	44

4.	VERSUCHSAUFBAU.....	46
4.1	Bestehende Versuchsanlage.....	46
4.2	Adaptierung der Versuchsanlage.....	48
4.2.1	Reaktionskammer.....	48
4.2.2	Isolierung.....	48
4.2.3	Selenheizung und Gaszuleitungen.....	49
4.2.4	Gasvorwärmung.....	50
4.2.5	Kühleinheit.....	51
5.	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	52
5.1	Temperaturregelung.....	52
5.1.1	Spannungssteuerung.....	52
5.1.2	Positionierung der Thermoelemente.....	56
•	Kontrollelement links.....	57
•	Kontrollelement mitte.....	58
•	Kontrollelement rechts.....	59
5.2	Selenverdampfungsversuche.....	61
5.2.1	Theoretische Bestimmung der Selenmenge.....	61
5.2.2	Verdampfung des Selens im Reagenzglas.....	62
5.2.3	Verdampfung des Selens in der Versuchsanlage.....	64
5.3	Thermische Behandlung und Selenisierung der CIG-Stahlbandprobe.....	65
6.	AUSWERTUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	69
6.1	Eingangsanalyse der gesputterten Probe.....	69
6.1.1	Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop.....	69
6.1.2	Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie.....	71
6.1.2.1	Vergleich der Probenbereiche.....	71
6.2	Analyse der selenisierten Proben.....	72
6.2.1	Probe 1.....	73
6.2.2	Probe 2.....	75
6.2.3	Probe 3.....	77
6.2.4	Probe 4.....	79
6.2.5	Probe 5.....	81
6.2.6	Probe 6.....	83
6.2.7	Probe 7.....	85
6.2.8	Probe 8.....	87
6.2.9	Probe 9.....	89
6.2.10	Probe 10.....	91
6.2.11	Probe 11.....	93
7.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	95
8.	LITERATUR	97
9.	ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS	100

1. Einleitung

Angesichts des weltweit steigenden Energiebedarfs, des drohenden Klimawandels und der damit verbundenen notwendigen CO₂-Reduktion, sowie der zunehmenden Unsicherheiten bei der Energieversorgung, ist die Nutzung von erneuerbaren Energien von steigendem Interesse. Dabei kommt der direkten Umwandlung von Licht in Strom eine tragende Rolle zu. Um eine breite Anwendung der Photovoltaik zu fördern und damit einen Beitrag zur Erreichung der österreichischen Ziele im europäischen Klimapaket zu leisten, ist es vor allem notwendig, die Herstellung von Solarmodulen zu rationalisieren und damit den Preis pro installierter Leistung zu reduzieren. [5]

Der Markt für Photovoltaik wird derzeit von siliziumbasierten kristallinen Dickschichtzellen dominiert. Diese Zellen arbeiten mit etwa 0,2 mm starken Schichten aus kristallinem Silizium, welches in energieintensiven Hochtemperaturprozessen hergestellt werden muss. Neuere Entwicklungen im Bereich der Dünnschichtphotovoltaik kommen aufgrund ihres Absorptionsverhaltens mit Schichtdicken von wenigen µm aus, was den notwendigen Ressourceneinsatz deutlich reduziert. Darüber hinaus können Absorber auf Basis von Chalkopyrit-Halbleitern wie Kupferindiumgalliumselenid (CuIn_{1-x}Ga_xSe₂, CIGS) bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen hergestellt werden, was auch den Energieaufwand bei der Produktion deutlich vermindert. In Summe sollten sich auf diese Weise Produktionskosten von weniger als 1 €/W und eine Energierücklaufzeit von nur etwas mehr als einem Jahr erreichen lassen. [5]

Die Herstellung von Photoabsorbern aus CIGS verläuft über mehrere Prozessschritte. Zuerst wird auf dem Trägermaterial eine Rückkontaktschicht aus Molybdän aufgebracht, dann eine Schicht aus Kupfer, Indium und Gallium abgeschieden. Die Metalle können simultan oder sequentiell über Sputteringprozesse, Aufdampfen, elektrochemische Abscheidung oder als Suspension von Nanopartikeln auf das Substrat aufgebracht werden.

Diese metallische Schicht muss nun mit Selen zu CIGS umgesetzt werden, wobei prinzipiell mehrere Möglichkeiten zur Verfügung stehen: [5]

- Direkte Umsetzung zu CIGS, indem neben den Metallen auch gleichzeitig Selen auf das Trägermaterial abgeschieden wird
- Abscheidung einer Selenschicht auf dem Metallprecursor und anschließende Reaktion bei erhöhter Temperatur, wobei das Selen schmilzt, teilweise verdampft und aus der Schmelze bzw. der Gasphase mit den Metallen zu CIGS reagiert
- Umsetzung des Metallprecursors bei erhöhter Temperatur mit Selenwasserstoff
- Umsetzung des Metallprecursors bei erhöhter Temperatur mit elementarem Selendampf

Bei der Bildung von CIGS ist die Wahl der Reaktionstemperaturen von elementarer Bedeutung, da diese die Kristallform des gebildeten Absorbermaterials sowie die Bildung von unerwünschten Nebenverbindungen entscheidend beeinflussen. Zusätzlich kann nach der Selenisierung noch eine Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder elementarem Schwefeldampf erfolgen, um Selen teilweise durch Schwefel zu ersetzen und so die Leistungsfähigkeit der Zellen weiter zu steigern.

Auf die CIGS-Schicht werden anschließend noch eine Pufferschicht, z.B. aus Cadmiumsulfid (CdS), ein Frontkontakt aus transparentem, elektrisch leitfähigem Material und eine reflexionshemmende Deckschicht abgeschieden, bevor das Material in einzelne Zellen geteilt und elektrisch zu Modulen verschaltet werden kann.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine bestehende Versuchsanlage, die zur thermischen Behandlung von metallischen Bändern verschiedenster Zusammensetzung benutzt wurde, für das Selenisieren von mit Kupfer, Indium und Gallium beschichteten Stahlband zu adaptieren. Bei diversen Umbauarbeiten des Aggregats musste besonderes Augenmerk auf die Toxizität des beim Selenisierungsprozess entstehenden Selenwasserstoffs gelegt werden. Nach einer prinzipiellen Machbarkeitsstudie zur Selenisierung mit der vorhandenen Apparatur sollte ein Vorversuch mit gesputtertem CIG-Stahlband durchgeführt und sowohl mikroskopisch als auch röntgenografisch untersucht werden.

2. Grundlagen

Im folgenden Abschnitt soll anhand der physikalischen Grundlagen ein Einblick in die Funktionsweise und die damit verbundenen erforderlichen Behandlungsschritte bei der Herstellung einer Photovoltaikzelle gegeben werden. Als besonders wichtiger Schritt bei der Erzeugung einer Dünnschichtphotovoltaikzelle ist die Wärmebehandlung bzw. die damit verbundene Selenisierung zu nennen. [5]

2.1 Technologische Grundlagen einer $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})\text{Se}_2$ Dünnschichtphotovoltaikzelle

Nachstehend erfolgt die Erläuterung der physikalischen und technologischen Eigenschaften einer Photovoltaikzelle basierend auf einer CIGS-Vorläuferschicht.

2.1.1 Kristallografische Strukturen ternärer Chalkopyrite

Durch die Kombination verschiedener Elemente lassen sich unterschiedliche Verbindungen entwickeln, welche für photovoltaische Zwecke Anwendung finden. In Abbildung 2.1 ist ein Schema zur möglichen Kombination verschiedener Halbleiter wiedergegeben.

Ausgehend von der VI. Hauptgruppe des Periodensystems lassen sich II-VI-Verbindungen wie CdS oder ZnO und III-V-Halbleiter wie InP und GaAs ableiten. Erfolgt eine weitere Aufspaltung des zweiwertigen Teils der II-VI-Verbindungen, führt dies zu den I-III-VI₂-Verbindungen, welche aufgrund ihrer Zusammensetzung und Struktur als ternäre Chalkopyrite bezeichnet werden. Diese Chalkopyrite kristallisieren in eine doppelte Zinkblendestruktur (ZnS), wobei Cu und/oder In jeweils abwechselnd schichtweise Anordnung finden. [5]

Zum besseren Verständnis werden nachfolgend die wichtigsten Kristallstrukturen erläutert.

2.1.1.1 Diamantstruktur

Die Halbleiter Silizium und Germanium weisen Diamantstruktur auf und sind eng mit der Struktur wichtiger binärer halbleitender Verbindungen verwandt. Wie in Abbildung 2.1 ersichtlich, besteht die primitive Basis aus zwei identischen Atomen bei $[0,0,0]$ und $[\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}]$. Dadurch hat der Einheitswürfel acht Atome. Die Einheitszelle so zu wählen, dass die Basis des Diamantgitters nur ein Atom enthält, ist nicht möglich. [1]

Die in Abbildung 2.1 ersichtlichen Brüche geben die Höhe über dieser Fläche in Bruchteilen der Kantenlänge des Würfels an. Die Punkte bei 0 und $\frac{1}{2}$ gehören zu einem kfz-Gitter, die Punkte bei $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ sind einem Gitter gleichen Typs zuzuordnen, das auf der Raumdiagonalen um ein Viertel ihrer Länge verschoben ist. Bei einem kfz-Raumgitter besteht die Basis aus zwei identischen Atomen bei $[0,0,0]$ und $[\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}]$. [1]

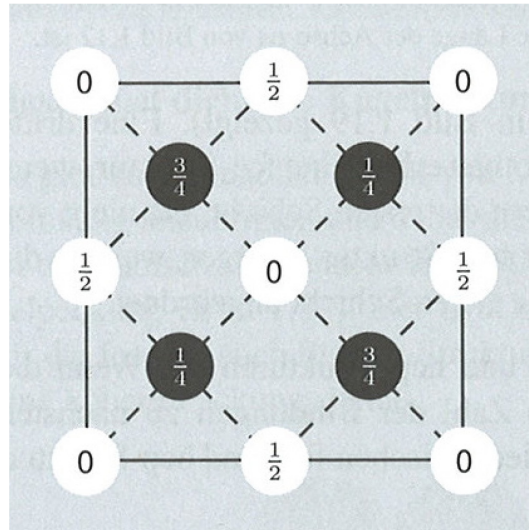


Abbildung 2.1: Orte der Atome in der kubischen Einheitszelle der Diamantstruktur, projiziert auf eine Würfelfläche [1]

Abbildung 2.2 zeigt die tetraedrische Bindung der Diamantstruktur, wobei jedes Atom vier nächste und 12 übernächste Nachbarn besitzt. Die maximale Packungsdichte der Diamantstruktur liegt bei rund 46 %. Diese Struktur wird durch kovalente Bindung, wie sie bei Elementen der IV. Hauptgruppe auftritt, gekennzeichnet. Beispielsweise kristallisieren Silizium, Kohlenstoff, Germanium und Zinn in der Diamantstruktur. [1]

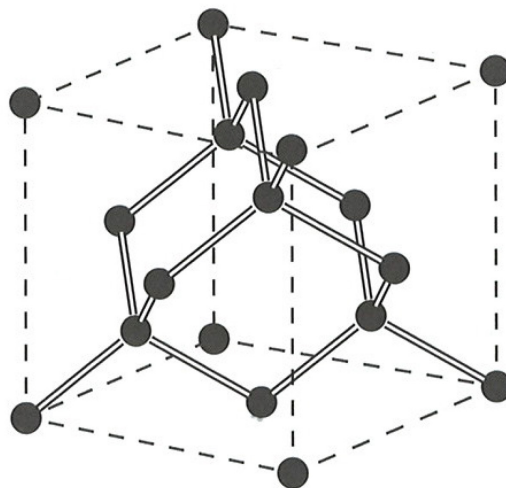


Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Diamant [1]

2.1.1.2 Zinkblendestruktur

Werden zwei kfz-Strukturen gegeneinander um ein Viertel der Raumdiagonalen versetzt, ergibt dies die Diamantstruktur. Die Anordnung des kubischen Zinksulfids, auch als Zinkblende bezeichnet, folgt aus der beschriebenen Diamantstruktur, wenn die Zink-Atome auf einem und die Schwefel-Atome auf dem anderen kfz-Gitter sitzen. Dies ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Es handelt sich um ein kubisch flächenzentriertes Raumgitter, wobei jede Einheitszelle vier Moleküle ZnS enthält. Jedes Atom ist von vier gleichweit entfernten Atomen der jeweils anderen Art auf den Ecken eines regelmäßigen Tetraeder umgeben. [1]

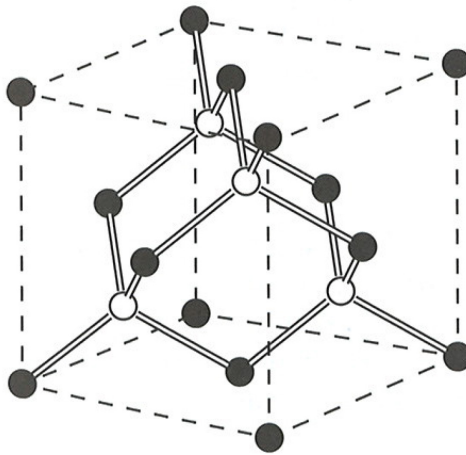


Abbildung 2.3: Kristallstruktur der Zinkblende [1]

In Tabelle 2.1 sind Beispiele für die Zinkblendestruktur verschiedener Kristalle gegeben.

Tabelle 2.1: Beispiele für die Zinkblendestruktur [1]

Kristall	Gitterkonstante a [Å]	Kristall	Gitterkonstante a [Å]
SiC	4,35	ZnSe	5,65
ZnS	5,41	GaAs	5,65
AlP	5,45	AlAs	5,66
GaP	5,45	InSb	6,46

Durch die enge Verwandtschaft vor allem von (Al,Ga)P und (Al,Ga)As ist es möglich, Halbleiter-Heteroübergänge herzustellen. [1]

2.1.1.3 Chalkopyritstruktur

Die ternären Chalkogenide der Form $A^I B^{III} C^{IV}_2$ sind isoelektronisch analog zu den binären Halbleitern des II-VI-Typ, aufgebaut aus einer tetragonalen Einheitszelle bestehend aus acht Atomen, welche in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Das Kristallgitter des Chalkopyrits kann als Übergitter einer Zinkblende-Struktur mit zwei Atomen pro Einheitszelle angesehen werden. Dabei koordiniert jedes C^{VI} -Anion zu zwei A^I -Kationen und zwei B^{III} -Kationen. Zusätzlich ist jedes Kation mit vier Anionen tetraedrisch koordiniert. [1]

Der Unterschied zur Zinkblende-Struktur besteht darin, dass der Chalkopyrit-Kristall zwei kationische Untergitter besitzt, die zu zwei chemischen Bindungen zwischen den nächsten Nachbarn führen (A-C und B-C). Die unterschiedliche Stärke der beiden Bindungen bedingt voneinander abweichende Bindungsabstände. Zusätzlich ist die Einheitszelle tetragonal unterschiedlichen Bindungspartner gegenüber ihrer idealen tetraedrischen Anordnung verschoben ($u \neq 1/4$). Aus diesen strukturellen (η, u) und chemischen ($A \neq B$) Freiheitsgraden resultieren chemische und physikalische Eigenschaften, welche Chalkopyrite gegenüber den binären analogen Verbindungen hervorheben. [1]

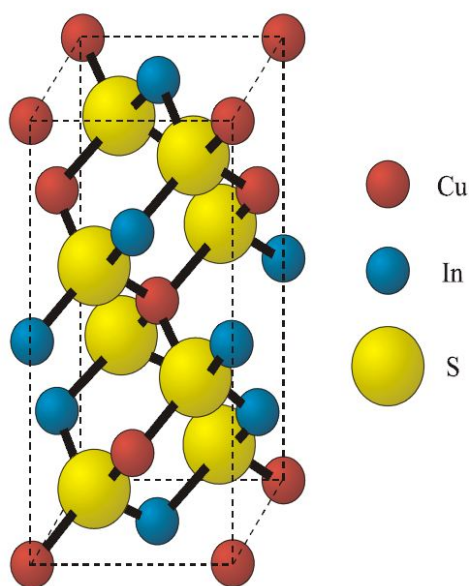


Abbildung 2.4: Einheitszelle des $CuInS_2$ -Kristallgitters [1]

2.1.2 Physikalische Grundlagen

Um auf den Aufbau und die Funktion einer $Cu(In,Ga)Se$ -Solarzelle eingehen zu können, werden zuerst die vorgegebenen Rahmenbedingungen, die aufgrund des elektromagnetischen Strahlungsspektrums der Sonne vorgegeben sind, erläutert. Durch die vorliegenden Eigenschaften des Sonnenlichtes und den Halbleitereigenschaften des

Photovoltaikmaterials, sind die für photovoltaische Anwendungen maximal erreichbaren Wirkungsgrade begrenzt. Das außerhalb der Erdatmosphäre auftretende Sonnenspektrum ist durch einen schwarzen Strahler und dessen Spektrum beschreibbar. In Abbildung 2.5 sind die maximal theoretisch erzielbaren Wirkungsgrade von verschiedenen Halbleitern ersichtlich. Der wesentliche Einflussfaktor auf die Höhe der erreichbaren Werte ist die Bandlücke des verwendeten Halbleiters. Dabei erfolgt ein Vergleich des Wirkungsgrades einer Solarzelle (durchgezogene Kurve) mit einem schwarzen Strahler, der das Spektrum des Sonnenlichts nachempfunden (gestrichelte Linie). Die farbigen vertikalen Linien stellen die aktuellen Rekordwirkungsgrade der unterschiedlichen Solar bzw. Photovoltaikzellen dar. [2,3]

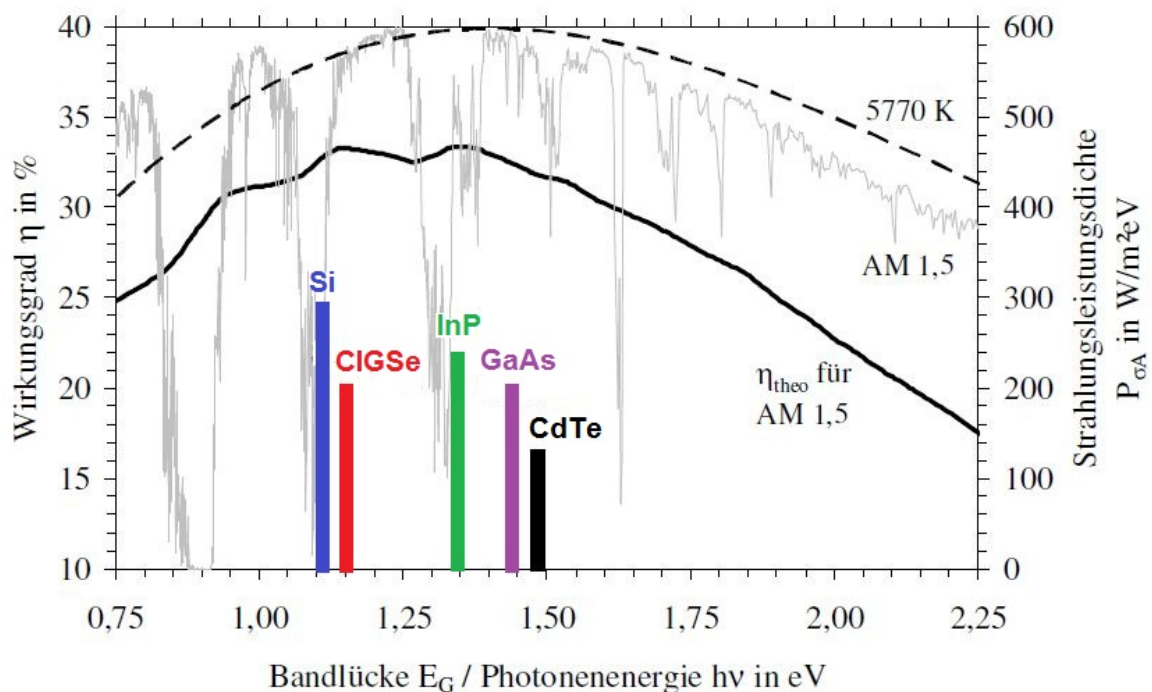


Abbildung 2.5: Maximal erreichbare theoretische Wirkungsgrade von Photovoltaikzellen [2,3]

Beim Eintritt der Sonnenstrahlung in die Erdatmosphäre wirken die Gase Ozon O_3 , Kohlendioxid CO_2 und der Wasserdampf H_2O auf einen Teil des Sonnenlichts absorbierend, wodurch das auf der Erdoberfläche auftreffende Sonnenspektrum Absorptionslücken aufweist und dazu führt, dass die eingestrahelte Leistungsdichte auf den Wert Null abfällt und dadurch unterschiedliche Wirkungsgrade bei den Solarzellen erreicht werden können. Der maximal erzielbare theoretische Wirkungsgrad einer Photovoltaikzelle in Abhängigkeit von der Bandlücke des Halbleiters ist in Abbildung 2.5 ersichtlich. Bei 1,15 bzw. 1,34 eV Bandabstand tritt ein Wirkungsgrad-Maxima mit rund 33 % auf. Dieses kommt beispielsweise bei Silizium, welches eine Bandlücke von 1,12 eV aufweist, vor. Wird die Stöchiometrie von

$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)\text{Se}_2$ für $x \sim 0,25$ gewählt, ist es möglich, dessen Bandlücke auf optimale 1,15 eV einzustellen und damit kann der maximale Wirkungsgrad erreicht werden. In Abbildung 2.6 ist die Abhängigkeit der Ausdehnung des $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}, \text{S}_y)_2$ -Mischkristallsystems von den korrespondierenden Bandlücken der ternären Endphasen CuInS_2 , CuGaS_2 , CuGaSe_2 und CuInSe_2 schematisch dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass durch den Einsatz von CIGSSe-Halbleitern als Absorbermaterial für Dünnschicht-Photovoltaikzellen die Abdeckung der Bandlückenbreite zwischen 1 bis 2,4 eV erfolgt, wodurch maximale theoretische Wirkungsgrade möglich sind. [2,3]

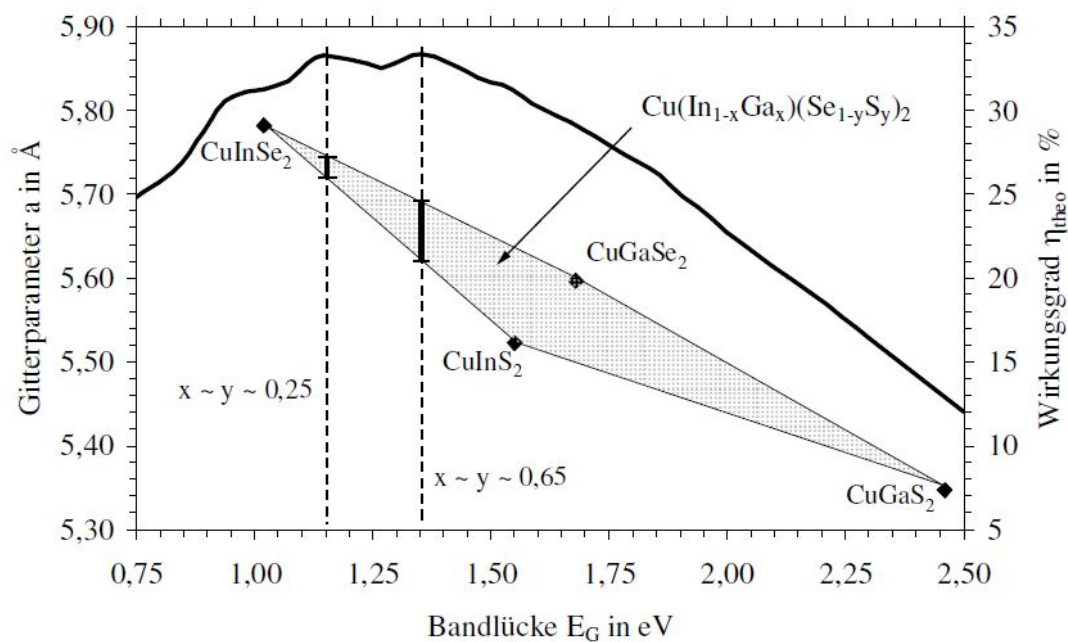


Abbildung 2.6: $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}, \text{S}_y)_2$ -Mischkristallsystem [3]

Das CIGSSe-Mischkristallsystem hat neben der Anpassungsfähigkeit der Bandlückenenergie einen weiteren wichtigen Vorteil gegenüber dem mit aktuell üblichen technischen Verfahren hergestellten Silizium, nämlich die Eigenschaft als direkter Halbleiter zu fungieren. Eine Solarzelle mit $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}, \text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}, \text{S}_y)_2$ -Mischkristallsystem, besitzt für Licht mit Photonenenergie oberhalb der Bandlücke E_G einen sehr hohen Absorptionskoeffizienten. Bei Kenntnis dieses Koeffizienten ist es möglich, die Halbleiterschichtdicke, welche benötigt wird um das Sonnenlicht bis zu einem gewissen Grad zu absorbieren, zu bestimmen. Dies erfolgt mit Hilfe des sogenannten Lambert-Beer'schen Gesetzes: [5]

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha(\lambda)d) \quad (2.1)$$

- I Intensität des Lichts nach dem Halbleiterdurchtritt
 I_0 Intensität des Lichts vor dem Halbleiterdurchtritt
 $\alpha(\lambda)$ wellenlängenabhängiger Absorptionskoeffizient
 d Dicke der Halbleiterschicht

Abbildung 2.7 stellt eine Abschätzung der Absorberschichtdicke für ein I/I_0 -Verhältnis von 0,05 für verschiedene Halbleiter dar. Daraus ist klar zu erkennen, dass beispielsweise bei Silizium Absorberdicken von vielen 100 μm benötigt werden, um niedrigerenergetisches Licht in einem angemessenen Rahmen absorbieren zu können. Hingegen bewegen sich die erforderlichen Schichtdicken der für CuInSe_2 - oder CuInS_2 -Halbleitern im Bereich von ein bis zwei μm . Dadurch ist der Materialverbrauch für die Herstellung von CIGSSe-Dünnschicht-solarzellen wesentlich geringer als jener der Siliziumsolarzellenproduktion. [2,3,5]

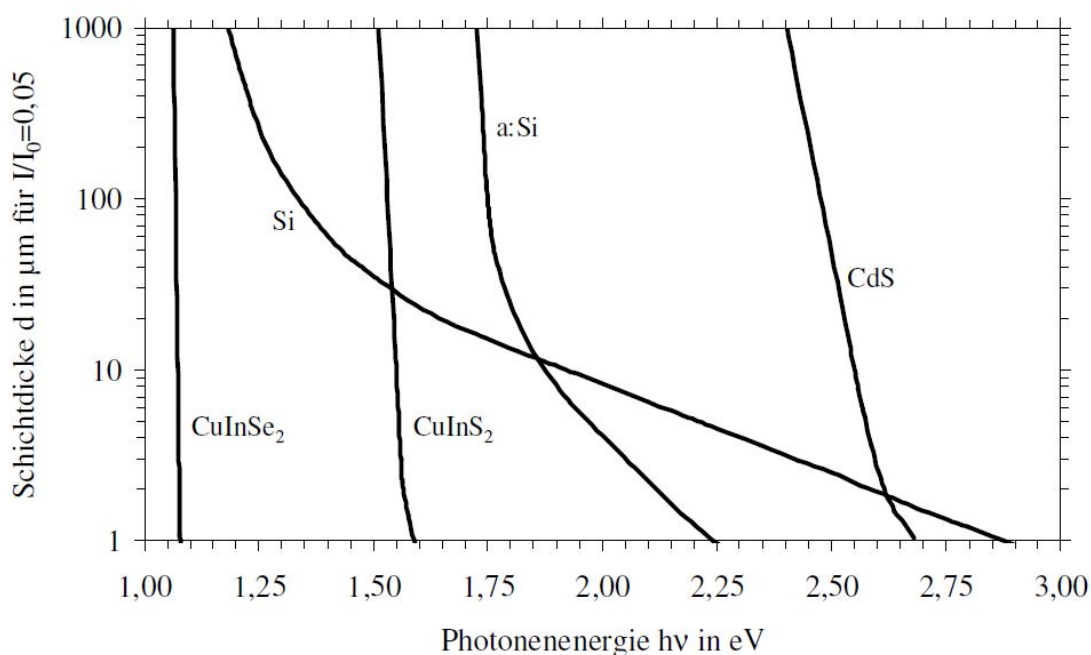


Abbildung 2.7: Spektrale Abhängigkeit der Absorberschichtdicke d für unterschiedliche Halbleiter [5]

2.1.3 Aufbau einer Dünnschichtphotovoltaikzelle

In der nachfolgenden Abbildung 2.8 ist eine Querschnittsdarstellung einer Dünnschichtsolarzelle auf Basis eines CIGSSe-Precursors gegeben. Als Trägermaterial für

die Absorberschicht dient typischerweise eine Floatglasscheibe von 3 mm Stärke und Kantenlängenmaßen von maximal $60 \times 120 \text{ cm}^2$, womit man an die materialtechnischen Grenzen des Glases stößt. Um jedoch beim Herstellungsprozess weiter Material und damit Gewicht, aber vor allem Kosten einzusparen, ist es ein großes Bestreben der Dünnschichtsolarzellenhersteller alternative Substratmaterialien zu finden. Die für diesen Anwendungszweck idealen Werkstoffe, sind aufgrund der besseren Flexibilität und einfacheren Handhabung gegenüber Glas, Aluminium oder auch Edelstahl. Dabei muss jedoch teilweise mit einer zusätzlichen Pufferschicht zwischen dem Substrat und dem Absorber bzw. der Mo-Schicht gearbeitet werden, um Diffusionsvorgänge aus dem Substrat in den Absorber zu unterbinden. Zusätzlich kann es zu einer Beeinträchtigung der Funktionsweise der Solarzelle und damit zu einer Verminderung des Wirkungsgrades kommen. Darüber hinaus ist es, je nach verwendetem Substratmaterial notwendig, eine elektrisch isolierende Schicht unter die Mo-Schicht aufzubringen. Wie in Abbildung 2.8 kommt es auch bei Glas als Substratmaterial zur Aufbringung einer Diffusionsbarriere aus beispielsweise Si_3N_4 oder Al_2O_3 . Dabei soll der Transport von Natrium aus dem Floatglas in den Precursor bei nachfolgenden Wärmebehandlungsprozessen verhindert werden. Erst später erfolgt eine gezielte Zugabe von Natrium als Dotiermittel, um einerseits die elektrischen Eigenschaften einzustellen und andererseits das Kristallgefüge des Absorbers positiv zu beeinflussen. [4]

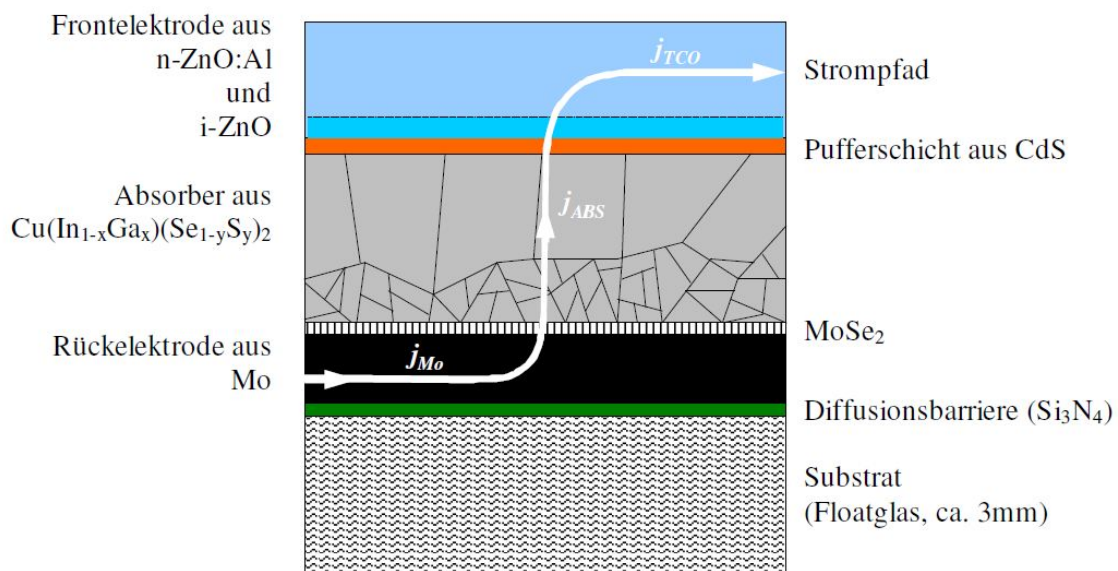


Abbildung 2.8: Querschnittsdarstellung einer Photovoltaikzelle auf der Basis einer $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ -Absorberschicht [4]

Die $0,5 \mu\text{m}$ dicke Molybdänschicht, welche mittels DC-Magnetron-Sputtern auf die zuvor erwähnte Pufferschicht aufgetragen wird, dient bei der Photovoltaikzelle als Rückkontakt.

Durch die Reaktion der obersten Schicht Molybdän bei der Selenisierung mit dem Selen entsteht ein MoSe_2 -Halbleiter (Molybdändiselenid), der für eine verbesserte Haftung des Absorbers auf der Rückelektrode sorgt. Zusätzlich dient dieser Halbleiter als ohmscher Kontakt. [4]

Wie in Abbildung 2.8 zu erkennen ist, besteht der Frontkontakt aus weiteren drei Schichten. Aus einer Cadmiumsulfid (CdS) Pufferschicht, welche n-leitend ist und über ein chemisches Tauchbad abgeschieden wird, einer aus intrinsischen Zinkoxid ungefähr 50 nm starken Schicht und schlussendlich aus einer in etwa 1 μm dicken aluminiumdotierten Zinkoxid-Schicht (ZnO:Al), welche als TCO (transparent conductive oxide) bezeichnet wird. Um die erhebliche toxische Gefahr des CdS zu vermindern, ist die Photovoltaikindustrie nicht zuletzt durch strengere Umweltauflagen dazu geneigt bzw. gezwungen, diese Pufferschicht durch eine alternative Pufferlage aus anderen, ungiftigen Materialien herzustellen. Dazu zählen unter anderem $(\text{Mg,Zn})\text{O}$, $\text{Zn}(\text{S,OH})$ und das bereits als Pufferschicht zwischen dem Substrat und dem Molybdän verwendete In_2S_3 .

Bei der integrierten Serienschaltung eines Photovoltaikmoduls ist bei der Auslegung des Rück- bzw. Frontkontaktes darauf zu achten, dass der Strompfad abknickt und die Stromdichten j_{TCO} und j_{MO} in den Elektroden im Vergleich zur Absorber-Stromdichte j_{ABS} erhöht wird. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 2.8 ersichtlich.

In Anlehnung an den in Abbildung 2.8 skizzierten Querschnitt ist in Abbildung 2.9 das Energie-Bänderdiagramm einer CIGSSe-Photovoltaikzelle dargestellt, wobei das Sonnenlicht von links auf die Solarzellenstruktur einfällt. Die Bandlücke des aus ZnO bestehenden Frontkontaktes hat einen Wert von 3,3 eV. Diese Frontelektrode wird aufgrund der Durchlässigkeit für den Großteil der elektromagnetischen Strahlung auch als Fensterschicht bezeichnet. Photonen, deren Energie größer ist als die der Absorberbandlücke, werden im unter der Fensterschicht liegenden Absorber absorbiert und dabei frei bewegliche Elektronen-Loch-Paare (e/h) generiert. Um die Ladungsträger als Strom nutzen zu können, müssen diese innerhalb ihrer Lebensdauer τ separiert werden und zu den Kontakten gelangen. [4]

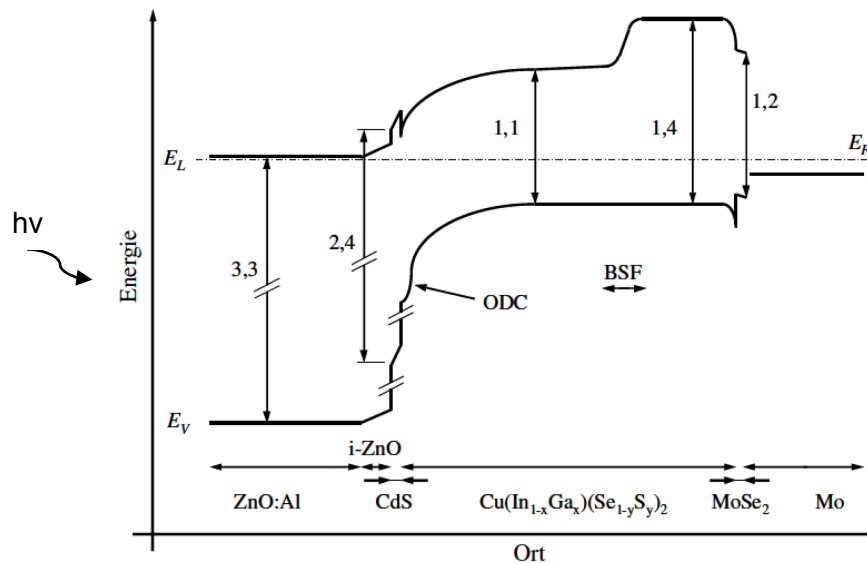


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Energie-Bänderdiagramms einer CIGSSe-Photovoltaikzelle [4]

Durch das innere elektrische Feld, der sogenannten Raumladungszone des zwischen dem p-leitenden Absorber und dem n-leitenden Frontkontakts aus CdS und ZnO befindlichen pn-Übergangs, erfolgt eine Separation der Ladungsträger. Die genaue Lage des pn-Übergangs ist bis heute noch nicht eindeutig geklärt. Abbildung 2.9 beruht auf einem von Dullweber vorgeschlagenen Modell, wonach der zur Ladungsträgertrennung benötigte pn-Übergang im Absorber selbst liegt. Als Erklärung wird eine, sich an der Absorberoberfläche bildende indiumreiche, n-leitende CuIn_3Se_5 -Phase angenommen, die aufgrund ihrer Kristallstruktur oft auch als ODC (ordered defect compound) bezeichnet wird und eine um ca. 0,26 eV höhere Bandlücke als CuInSe_2 besitzt. Die oberflächliche Invertierung des Leitungstyps von p- zu n-leitend führt zu einer Verschiebung des pn-Übergangs in den Absorber hinein. Gleichzeitig bewirkt die indiumreiche Oberflächenphase eine Absenkung des Valenzbandes, wodurch sich am Absorber-Frontkontakt-Übergang eine Energiebarriere für Löcher bildet. Hierdurch wird deren Rekombination über Grenzflächendefekte gehemmt. [6]

Um eine Optimierung der Absorption des Lichts, der Elektronen-Loch-Paare und der Ladungsträgerseparation zu erreichen, erfolgt die Ausnützung der vollständigen Mischbarkeit des $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ -Systems. Ausgehend von CuInSe_2 lässt sich eine Erhöhung der Bandlücke erzielen, indem ein Teil des Indiums durch Gallium ersetzt wird. Im Vergleich zum ternären CuInSe_2 erfolgt dabei nur eine Anhebung der Leitungsbandkante. Weiters führt eine Substitution von Selen durch Schwefel ebenfalls zu einer Erhöhung der Bandlücke, wobei in diesem Fall sowohl Leitungsbandoberkante, als auch Valenzbandunterkante verschoben werden. [7]

Diese Effekte der Legierungen sind unter anderem in Abbildung 2.9 dargestellt.

Das sogenannte BSF (Back surface field) stellt für die Elektronen eine Barriere im Leitungsband dar, wodurch sich die Elektronen bevorzugt in Richtung des Frontkontakts bewegen. Diese Barrierschicht wird durch das zulegierte Gallium erzeugt und vermindert die unerwünschte Rekombination von Elektronen mit den zum Rückkontakt diffundierenden Löchern. [4,8]

Liegt das Cu/(In+Ga)-Verhältnis zwischen 0,88 und 0,95, also mit Cu-Unterschuss gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung, können die höchsten Wirkungsgrade von CIGSe-Solarzellen erzielt werden. Mit steigendem Ga-Gehalt ist zu erkennen, dass es anfangs zu einem Wirkungsgradanstieg kommt, jedoch bei einem Ga/(Ga+In)-Verhältnis $> 0,3$ wieder abfällt. Die heutigen Solarzellen weisen folglich ein Verhältnis von Ga/(Ga+In) von 0,25 bis 0,3 auf. [4,8]

Als weiterer Effekt des Galliums ist dessen kornverfeinernde Wirkung auf die $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga})\text{Se}_2$ -Kristallite zu nennen, welcher sowohl bei Volumenmaterialien als auch bei Dünnschichten auftritt. [4,8]

Der in Abbildung 2.8 als polykristalline Schicht dargestellte Absorber weist ein Gefüge auf in dem die Korngröße in Richtung der Rückelektrode abnimmt. Allgemein haben Korngrenzen die Eigenschaft als bevorzugte Rekombinationsstellen für freie Ladungsträger zu agieren und dass sich an ihnen Defekte anreichern. [8]

Dies ist der Grund warum Solarzellen aus polykristallinem Silizium im Vergleich zu monokristallin hergestellten Siliziumzellen geringere Wirkungsgrade haben. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei galliumfreien CuInSe_2 -basierten Photovoltaikzellen oder bei CdTe, dass polykristalline Dünnschicht solarzellen nach empirischer Optimierung Wirkungsgrade von rund 15 % liefern. Monokristallin hergestellte CuInSe_2 -Zellen erreichen jedoch nur bis rund 12 %. Dies deutet darauf hin, dass Korngrenzen bei polykristallin hergestellten Dünnschichtphotovoltaikzellen keine negative Wirkung auf den erreichbaren Wirkungsgrad haben können. [10]

Anhand von Untersuchungen der lokalen elektrischen Transporteigenschaften von CuInSe_2 - und $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Absorbieren mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops wurde ein Modell des Bandverlaufs an einer CuInSe_2 -Korngrenze, welches in Abbildung 2.10 dargestellt ist, erstellt.

Das Modell veranschaulicht, dass es an der Korngrenze aufgrund einer starken Bandverbiegung im Valenzband zu einer äußerst effektiven Trennung der Ladungsträger kommt. Während sich die generierten Elektronen im Leitungsband frei im Absorber bewegen können, was in Abbildung 2.10 durch Pfeile gekennzeichnet ist, werden die Löcher von den Korngrenzen ferngehalten. Infolgedessen erfolgt eine Unterdrückung der Elektronen-Löcher-Rekombination an den Korngrenzen. [11]

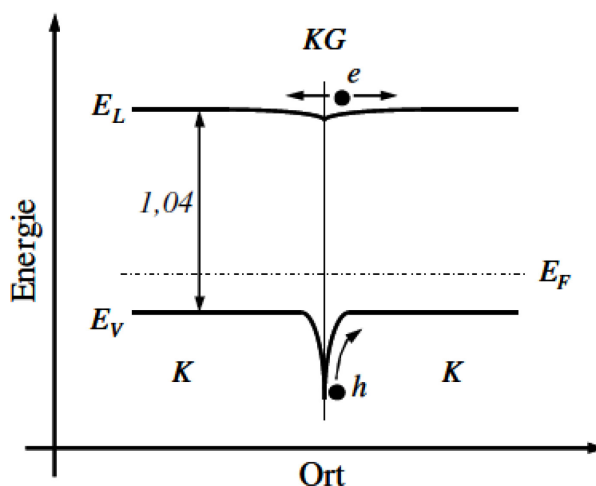


Abbildung 2.10: Bänderdiagramm einer Korngrenze [11]

2.1.4 Technologien der Absorberherstellung

Eine wie in 2.1.3 beschriebene Solarzelle aus $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ liefert einen Strom von rund 30 mA/cm^2 und eine Spannung von ca. 600 mV. Die Verschaltung einzelner Solarzellen zu einem sogenannten Modul, kann Leistungen von mehreren Watt je Modul bereitstellen. Die Dünnschichtsolarzellen werden in Serie verschaltet, wodurch die Herstellung monolithischer, integrierter Module ohne aufwändige Lötprozesse, wie sie bei der Siliziumtechnologie erforderlich sind, möglich ist. Um das Solarmodul vor Umwelteinflüssen zu schützen, erfolgt eine luftdichte Verkapselung der Zelle mit Hilfe einer Glasscheibe. Aktuelle Wirkungsgrade von Solarmodulen auf Basis $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-x}\text{S}_y)_2$ liegen im Bereich von rund 13 bis 14 %, wobei es sich dabei um Baugrößen von $60 \times 90 \text{ cm}^2$, die Leistungen von ca. 65 W bei einer Spannung von rund 40 V erreichen, handelt. [12]

Die leistungsfähigsten Module werden derzeit mit folgenden Verfahren erzielt:

- Rapid-Thermal-Processing
- Co-Verdampfen der Elemente

2.1.4.1 Rapid-Thermal-Processing

Eine der bekanntesten Sulphurisierungs- bzw. Selenisierungstechnologien ist das sogenannte Stacked-Elemental-Layer/Rapid-Thermal-Processing-Verfahren, bei dem eine rein metallische Schicht aus Cu, In und Ga in einem Wärmebehandlungsprozess zum Absorber umgesetzt wird. [4,13]

Zur Herstellung des Precursors, also der metallischen Vorläuferschicht, kommen viele verschiedene Technologien zum Einsatz, wobei die Abscheidung durch das DC-Magnetron-

Sputtern, wie in Abbildung 2.11 zu sehen, am weitesten verbreitet ist. Mit Hilfe dieses Verfahrens wird auch die Mo-Barrierschicht auf das Substrat aufgebracht. Dabei wird Ga und Cu als Form einer Cu:Ga-Vorlegierung aufgetragen, wobei sich die Galliumgehalte zwischen 14 und 25 at.% bewegen. Als Alternative zu dieser Precursorherstellungsmethode ist es möglich, die Vorläuferschicht mit Hilfe einer elektrochemischen Abscheidung auf das Substrat aufzutragen. Dabei liegen die Metalle des Precursors als wässriger Elektrolyt vor. Als wesentlicher Vorteile dieser Methode sind einerseits die geringen Anlagenkosten und andererseits die beinahe verlustfreie Ausbeute der Precursormetalle zu nennen. Im Vergleich dazu liegt die Materialausbeute beim DC-Magnetron-Sputtern nur bei rund 30 %. Zusätzlich zu diesen beiden gängigen Verfahren besteht auch die Möglichkeit, die Metalle mittels eines Aufdruckprozesses auf das Substratmaterial aufzubringen. Das Prinzip dieser Methode ist gleich wie jenes eines Tintenstrahldruckers. Die Precursorbestandteile werden mit einem Binder in vermischt und üblicherweise auf ein Metallband aufgedruckt. [4,13]

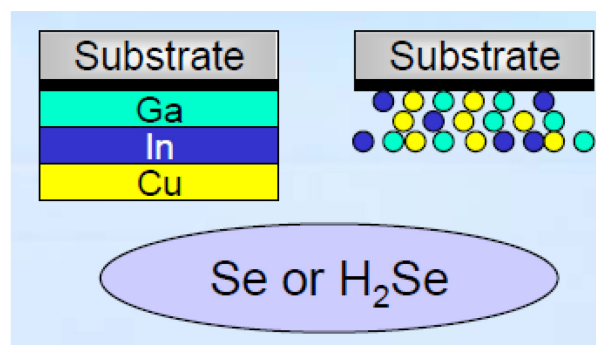


Abbildung 2.11: DC-Magnetron-Sputtern: links: Cu, In und Ga als Schichten gesputtert; rechts: Cu, In, und Ga als Legierungs-Target; anschließende Umsetzung des Precursors mit Se oder H_2Se zum Absorber [15]

Als Schwefel- bzw. Selenquellen für die thermische Umsetzung der Precursorschichten zum Halbleiter bei Temperaturen von rund $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ dienen Schwefel oder Selen in elementarer Form oder als Schwefel- bzw. Selenwasserstoff.

Bei Verwendung von Schwefel- bzw. Selenwasserstoff besteht die Möglichkeit, die Halbleiterbildungskinetik über die Temperatur bzw. Zeit und das Schwefel/Selen-Angebot zu steuern, wodurch die Bandbreite und damit die Absorbereigenschaften eingestellt werden können. Bei der Verwendung von H_2Se (Selenwasserstoff) ist jedoch aufgrund der Toxizität besonders auf die Sicherstellung der Prozessbeherrschung acht zu geben.

Die auf kaltem Substrat abgeschiedene Vorläuferschicht aus Cu, In und Ga wird mit einer verdampften Selenschicht abgedeckt und mittels eines durch Infrarot beheizten Reaktors zum Absorber umgesetzt. Durch die Bereitstellung der Temperatur mittels Strahlung sind sehr hohe Aufheizraten des Precursors und in weiterer Folge eine schnelle Umsetzung zum Absorber möglich (Rapid-Thermal-Processing). [14]

Durch dieses Verfahren ist es möglich, einen Gradienten des Galliumgehalts einzustellen. Dabei nimmt der Ga-Anteil von der Rückelektrode ausgehend stetig ab, was sich in einer größeren Kristallstruktur im vorderen Bereich niederschlägt. Der Bereich beim Frontkontakt ist beinahe galliumfrei. Dieser Effekt führt zur Ausbildung des sogenannten „Back Surface Field“ und damit zu einer Anhebung der Bandlücke. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.9 dargestellt. [14]

Mittels dieses Verfahrens konnte bereits Wirkungsgrade von über 13 % erreicht werden [12].

2.1.4.2 Co-Verdampfen der Elemente

Bei der sogenannten Co-Evaporation bzw. Co-Verdampfung werden die Elemente Cu, In, Ga und Se auf ein beheiztes Substrat aufgebracht, wodurch die Möglichkeit besteht, ein beliebiges Galliumtiefenprofil im Absorber zu erzeugen. Dies ist realisierbar, weil sich bei dieser Technologie der Absorber direkt, bei Substrattemperaturen im Bereich von 500-550 °C aus dem in der Gasphase vorhandenen Elementangebot bildet. Dabei kann man maximal 30 % des In durch Ga ersetzen, da für höhere Gehalte des Ga ein massiver Abfall des Wirkungsgrades zu erkennen ist. Eine schematische Darstellung des Co-Verdampfungsprozesses gibt Abbildung 2.12 wieder.

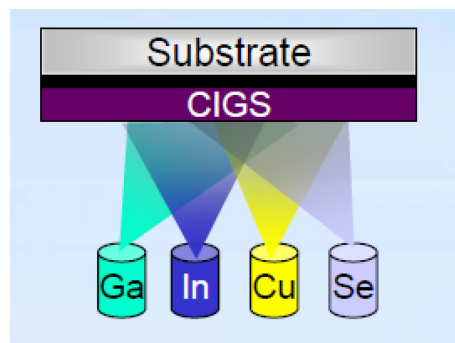


Abbildung 2.12: Co-Verdampfung der Elemente Cu, In, Ga und Se zur Herstellung des Absorbers [15]

In den vergangenen Jahrzehnten wurden verschiedene Co-Verdampfungsprozesse entwickelt, mit denen die kristalline Qualität des Absorbers und somit eine stetige Steigerung der Wirkungsgrade der Photovoltaikzellen möglich war. Die Herstellung der besten Qualitäten heute bekannter CIGSe-Zellen erfolgt über einen dreistufigen Prozess. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass zunächst bei Temperaturen zwischen 250 und 300 °C eine Schicht aus $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Se}_3$ auf das molybdänbeschichtete Substrat, Glas oder Metallfolie abgeschieden wird. 90 % des später im Absorber enthaltenen Indiums sind in dieser ersten Schicht enthalten. Anschließend werden bei Temperaturen um 540-550 °C die Elemente Cu und Se mit einem Verhältnis von ca. 3 aufgedampft. Dies erfolgt solange bis

sich in der gebildeten Schicht ein Cu/(In+Ga)-Verhältnis von $\sim 1,1$ eingestellt hat. In diesem Prozessschritt wird die das CuInSe₂-Kornwachstum fördernde Wirkung der sich oberflächlich bildenden, flüssigen Cu-Se-Phasen ausgenutzt. Diese führen im Vergleich zur kupferarmen Prozessführung zu größeren und vor allem defektärmeren Körnern. Dadurch kann der vermeintlich negative Einfluss der Korngrenzen erniedrigt werden. Da am Ende dieses Prozessabschnitts das molare Cu/(In+Ga)-Verhältnis > 1 ist, erfolgt im letzten Schritt die Einstellung des Verhältnisses mittels Aufdampfen von In und/oder Ga und Se auf einen Wert von ca. 0,92. Durch diese Maßnahme kommt es zur Unterbindung der Bildung von leitfähigen Kupferseleniden und daher werden Kurzschlüsse in der fertigen Zelle verhindert. [4]

Mit dieser Technologie wurden bisher die höchsten Zellenwirkungsgrade von rund 20,3 % auf 0,41 cm² kleinen Flächen erzielt [8].

Um den Wirkungsgrad der Module weiter zu erhöhen, ist man bestrebt, den industriellen einstufigen Absorber-Herstellungsprozess an den oben vorgestellten Dreistufenprozess anzunähern [16].

2.2 Phasenbeziehungen in binären und ternären Untersystemen

Die Bildungsprozesse eines CIGS-Precursors sollen nachfolgend anhand der Phasenbeziehungen der Metalle Cu, In, Ga und Se diverser binärer und ternärer Systeme erläutert werden.

2.2.1 Das ternäre Cu-In-Ga-System

Bisher sind zu diesem ternären System nur die binären Unter- bzw. Randsysteme bekannt. Nachfolgend sollen die beiden Systeme Cu-Ga und Cu-In näher vorgestellt werden. Auf das rein eutektische Ga-In-System wird explizit nicht eingegangen. In diesem liegt das Eutektikum bei 14,2 at.% In und einer Temperatur von 15,3 °C. [17]

2.2.1.1 Das Cu-Ga-System

Das binäre Phasendiagramm Cu-Ga ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Bei Raumtemperatur lösen sich bis zu ungefähr 18 at.% Ga in Cu, was mit Cu(Ga) im Diagramm gekennzeichnet ist. Die Löslichkeit des Ga im Cu nimmt bei steigender Temperatur bis ca. 620 °C bis auf einen Wert von 20,6 at.% zu. Die kupferreichste binäre Verbindung wird mit ζ' bezeichnet,

welche bei 322 °C in die ζ übergeht. Die Zusammensetzung der beiden Phasen liegt im Bereich von ca. 77 at.% Cu und 23 at.% Ga. Bis heute ist der Zusammensetzungsbereich der ζ' -Phase noch unklar. Ab 616 °C sind als intermetallische Verbindungen nur noch γ - Cu_9Ga_4 und die β -Phase (Cu_3Ga) stabil. [17]

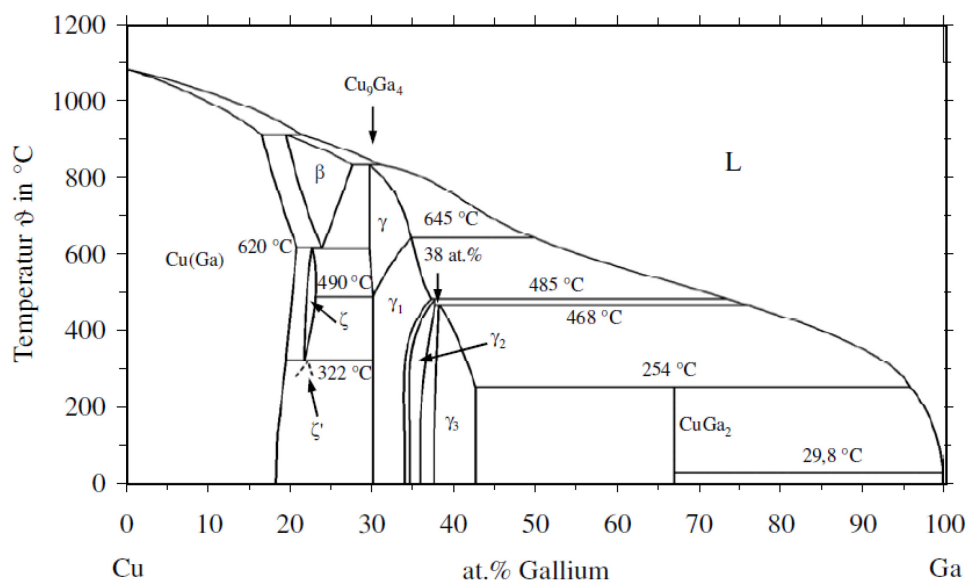


Abbildung 2.13: Binäres Phasendiagramm Cu-Ga [4]

Mit der Phase CuGa_2 existiert auf der galliumreichen Seite des Zustandsdiagramms eine galliumreiche Verbindung, welche bis zu einer Temperatur von 254 °C thermodynamisch stabil ist. Durch den Zerfall dieser Phase entsteht eine galliumreiche Schmelze L und ein Mischkristall γ_3 , welche mit einem Galliumgehalt von maximal 42,5 at.% das Ende des galliumreichen Phasengebietes darstellt. Dieses Gebiet erstreckt sich bis zu einem Gehalt von ca. 29,5 at.% Ga. Die dabei koexistierenden Phasen γ_3 bis γ kristallisieren in derselben kubischen Raumgruppe. [17]

In Abbildung 2.14 ist der kubische Gitterparameter a für die häufig vereinfacht mit Cu_9Ga_4 benannten γ_i -Phasen in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung aufgetragen. Die ab einem Galliumgehalt von $x > 34$ at.% beobachtete Verkleinerung des Gitterparameters kann mit der Reduzierung der Atomzahl von 52 auf ungefähr 47 Atome pro Elementarzelle bei 42,3 at.% Ga erklärt werden. [17]

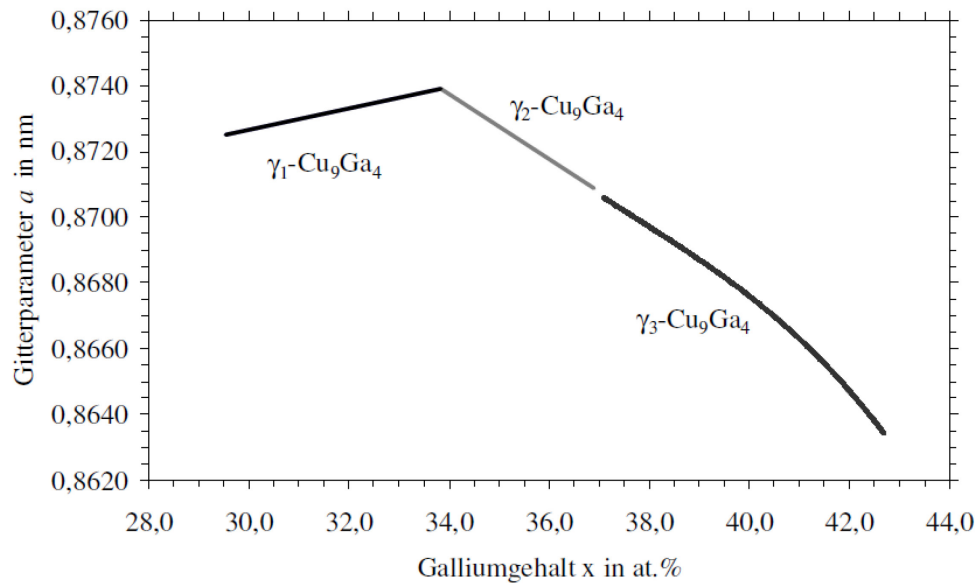


Abbildung 2.14: Gitterparameter a der γ_1 -Cu₉Ga₄-Phasen in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung [4]

2.2.1.2 Das Cu-In-Randsystem

Im nachstehend abgebildeten Cu-In-Phasendiagramm (Abbildung 2.15) ist die Verbindung Cu₁₁In₉ bis zu ihrem peritektischen Zerfall bei 307 °C mit einem Indiumgehalt von 45 at.% die indiumreichste und damit thermodynamisch stabilste Phase. Die zwischen 107 und 167 °C zerfallende metastabile CuIn₂-Phase wird oft bei Dünnschichtprecursoren gefunden. [17]

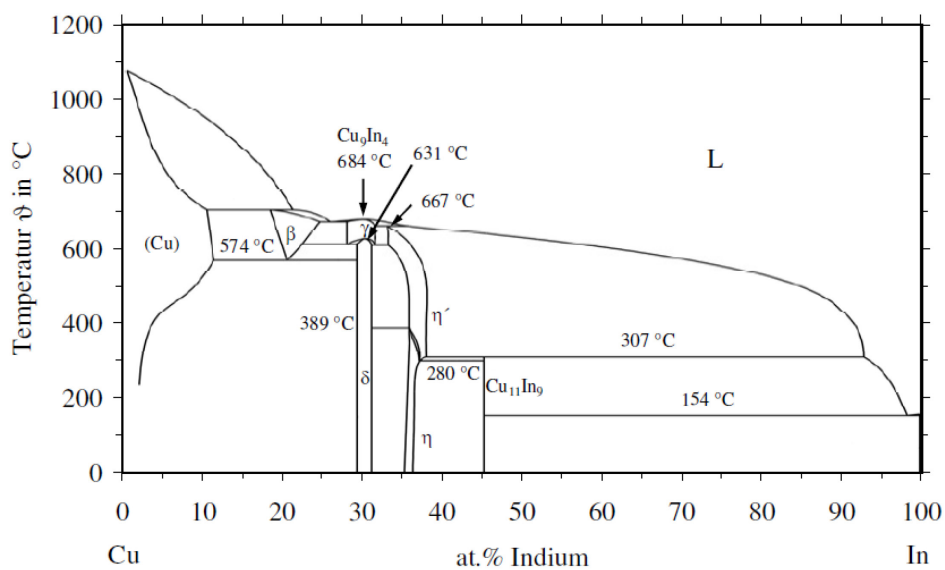


Abbildung 2.15: Binäres Phasendiagramm Cu-In [4]

Für Cu-Gehalte zwischen 55 und 64 at.% steht $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ mit der Phase η im Gleichgewicht. Zwischen 280 und 389 °C geht η in Abhängigkeit von der Zusammensetzung in eine Hochtemperatur-Modifikation η' über, welche bis ca. 670 °C stabil ist. Die zwischen Raumtemperatur und 631 °C stabile kupferreichste binäre CuIn -Verbindung wird als δ -Mischkristall oder Cu_7In_3 bezeichnet. Als sogenannte Hochtemperatur-Phasen findet man die ab 574 °C existierende β -Phase und die bei 631 °C aus Cu_7In_3 hervorgehende Cu_9In_4 - bzw. γ -Mischkristall. Wie aus dem Verlauf der Liquiduslinie zu erkennen ist, trägt Kupfer erst ab ca. 400 °C in größeren Anteilen zur Zusammensetzung der Schmelze bei, wobei dies dazu führt, dass das Verhältnis von Schmelze zu Festphase bei steigender Temperatur ab 400 °C rasch zunimmt. [17]

2.2.2 Das quaternäre Cu-In-Ga-Se-System und seine ternären Untersysteme

Nachstehend soll das quaternäre System Cu-In-Ga-Se anhand seiner ternären Randsysteme näher erläutert werden.

2.2.2.1 Das Cu-In-Se-System

In Abbildung 2.16 sind die Phasenbeziehungen bei einer Temperatur von 300 °C dargestellt, wobei daraus ersichtlich ist, dass bei dieser Temperatur die Phase CuInSe_2 mit der ternären Verbindung CuIn_3Se_5 eine Gleichgewichtsbeziehung eingeht. Außer CuIn_3Se_5 bilden sich noch sieben weitere binären Verbindungen, die ebenfalls in Abbildung 2.16 dargestellt sind Gleichgewichtsbeziehungen mit der CuInSe_2 -Phase. Weiters führen auch die Reinelemente Cu und Se zu Gleichgewichtsbeziehungen. [17]

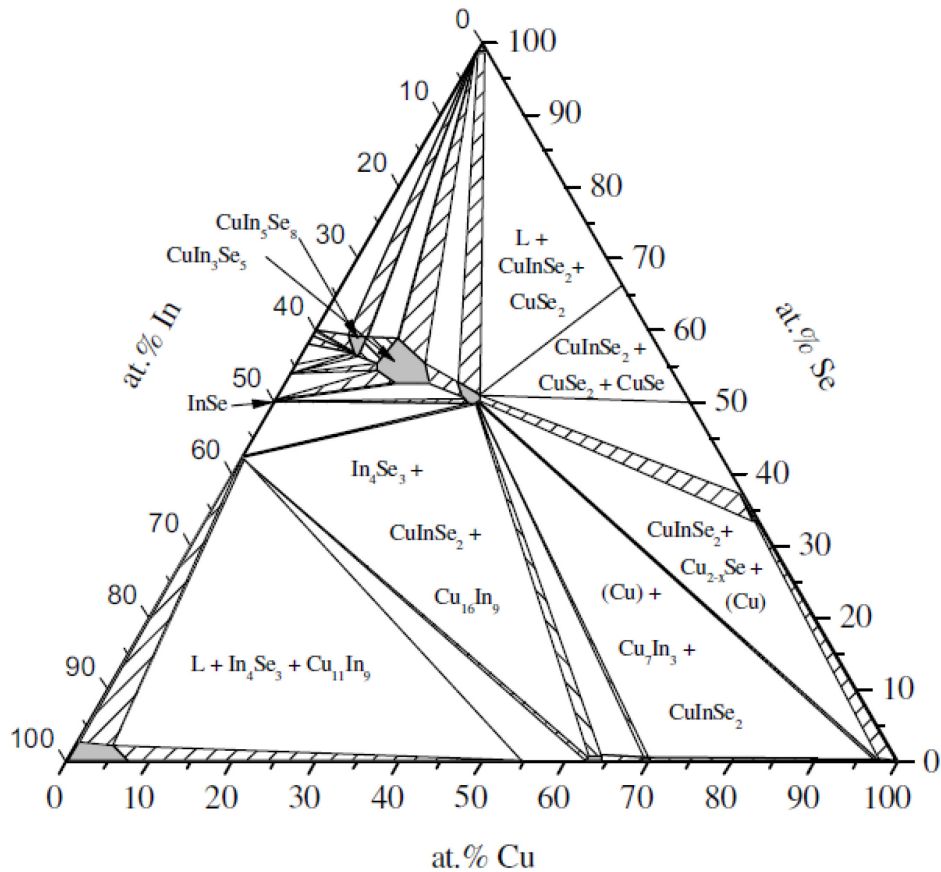


Abbildung 2.16: Ternäres Phasendiagramm Cu-In-Se [4]

Es liegen jedoch auch Phasen vor, die kein Gleichgewicht mit anderen bilden. Hier sind das reine Indium, die ternäre Verbindung CuIn_5Se_8 sowie auch die binäre metallische Phase $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ und die binären Indiumselenide In_6Se_7 , In_5Se_7 und $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ zu nennen, welche in Abbildung 2.17 ersichtlich sind. [17]

In Abbildung 2.17 und Abbildung 2.18 werden die binären Phasendiagramme In-Se und Cu-Se zum besseren Verständnis der ternären Phasenbildung angeführt, es wird jedoch im Folgenden nicht explizit darauf eingegangen. Das Cu-In-System ist bereits in Abschnitt 2.2.1.2 eingehend erläutert worden.

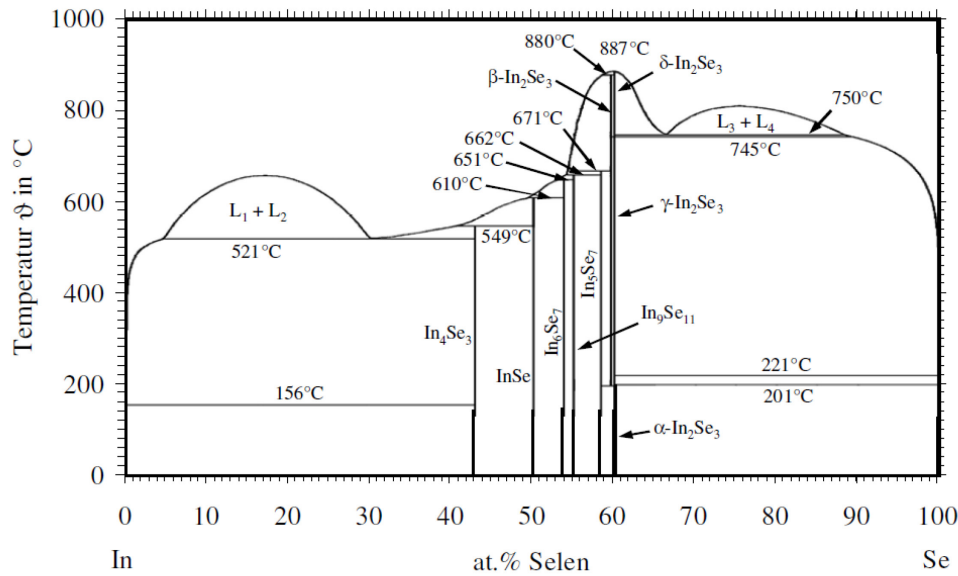


Abbildung 2.17: Binäres Phasendiagramm In-Se [4]

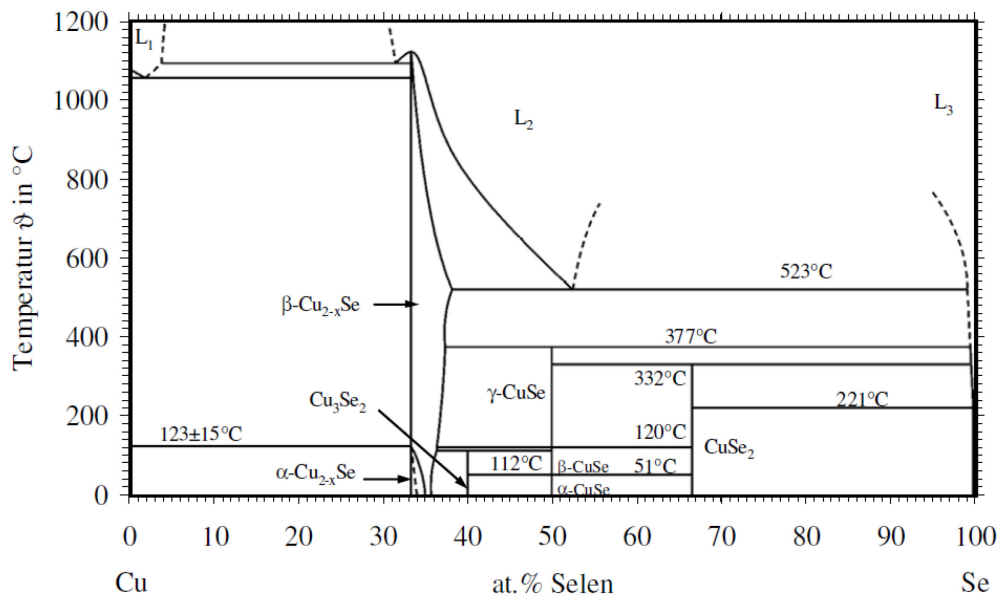
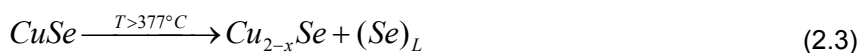


Abbildung 2.18: Binäres Phasendiagramm Cu-Se [4]

Durch Betrachtung der Phasenbeziehungen der zuvor erwähnten binären Systeme Cu-Se, In-Se und Cu-In lassen sich folgende Veränderungen feststellen:

Da ab einer Temperatur von 307 °C die $Cu_{11}In_9$ -Phase nicht mehr stabil ist und in die $Cu_{19}In_9$ -Verbindung übergeht, reduziert sich die Anzahl der ternären Untersysteme, wobei eine gewisse Menge an Indium in flüssiger Form frei wird. Das $CuSe_2$ zerfällt bei 337 °C gemäß Gleichung (2.2) peritektisch in eine aus ~ 99 at.% aus Selen bestehende Schmelze und die stöchiometrische Verbindung $CuSe$. Diese zersetzt sich weiter bei 377 °C wiederum peritektisch in die stabilste $Cu_{2-x}Se$ -Verbindung. Wie in Gleichung (2.3) beschrieben, besteht die dabei entstehende selenreiche Schmelze Se_L wiederum aus ~ 99 at.% Selen [17].



Die niedrigschmelzende Phase In_4Se_3 ist jene Verbindung des binären In-Se-Systems, die spätestens bei 550°C peritektisch in eine indiumreiche Schmelze und in InSe zerfällt. Diese InSe -Schmelze ($(\text{InSe})_{L_{\text{peritektisch}}}$) besteht hauptsächlich aus der Verbindung $\text{In}_{62}\text{Se}_{38}$. Bis zu einer Temperatur von ungefähr 600°C , also bereits deutlich über der industriell weitverbreiteten Absorbersynthesetemperatur von 550°C , ist die Verbindung InSe weiterhin stabil. Dasselbe trifft auch auf die inkongruent schmelzenden, selenreichen Phasen In_6Se_7 , In_5Se_7 und $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ zu. [17]



Aus den erwähnten Beziehungen der binären Zustandssysteme ist deutlich zu erkennen, dass die Löslichkeiten der Metalle in den Selschmelzen der Randsysteme sehr gering sind. Dieser Sachverhalt ist auch im ternären System Cu-In-Se in Abbildung 2.16 ersichtlich. [17]

Durch den isoplethen Schnitt zwischen der Zusammensetzung Se_{100} und $\text{Cu}_{25}\text{In}_{25}\text{Se}_{50}$ wird verdeutlicht, dass im Temperaturbereich zwischen 221 und 805°C die Phase CuInSe_2 mit der selenreichen Schmelze ein quasibinäres System aufspannt. Hierbei besteht die Schmelze bis zu einer Temperatur von 600°C aus ca. 3 at.% Cu und In. Die Löslichkeit von Se in einer Cu-In-Schmelze beträgt bei dieser Temperatur ungefähr 7 at.%. [4]

Aus Abbildung 2.19 geht hervor, dass CuInSe_2 entlang des Schnitts bei Raumtemperatur aus bis zu 50,5 at.% Selen besteht. Demnach existiert CuInSe_2 nicht nur als stöchiometrische Verbindung. Bei Betrachtung des in Abbildung 2.20 dargestellten Schnittes des CuInSe_2 -Systems zwischen den beiden kongruent schmelzenden binären Phase Cu_2Se und In_2Se_3 wird dieser Sachverhalt deutlich. Der Existenzbereich der Verbindung CuInSe_2 erstreckt sich bei einer Temperatur von rund 100°C von ungefähr 23,5 bis 24,5 at.% Cu, welcher sich bei Erhöhung der Temperatur auf 600°C bis zu 3,5 at.% Cu, also in Richtung indiumreicher Zusammensetzung aufweitet. Es besteht die Möglichkeit, durch Zugabe von bis zu 1 at.% Na den Existenzbereich des angeführten Chalkopyrits um etwa 2 at.% Cu auf die indiumreiche Seite zu verschieben. [4,18]

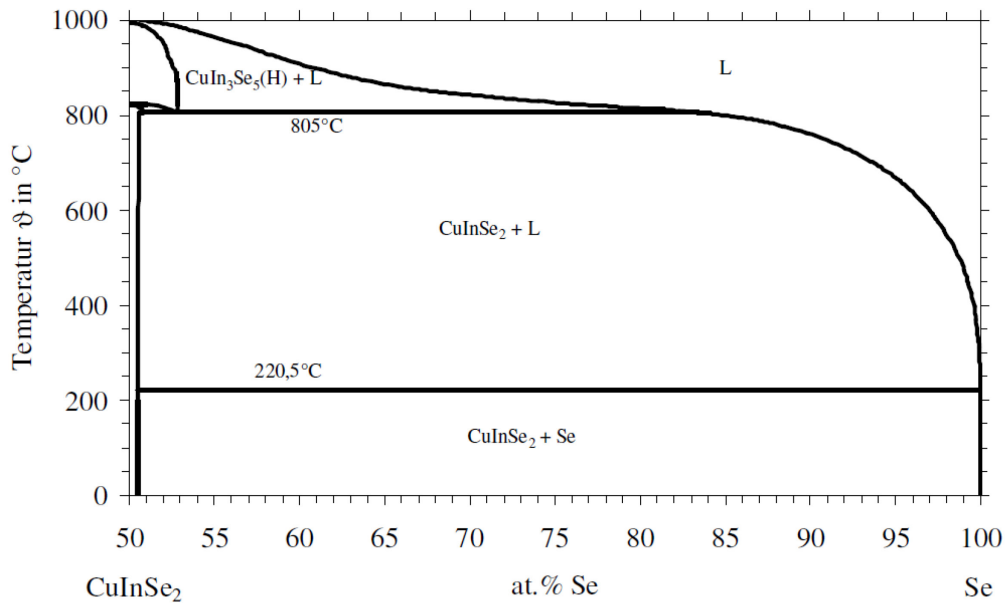


Abbildung 2.19: Isoplether Schnitt von CuInSe_2 [4]

Bei 818 °C erfolgt die kongruente Umwandlung des CuInSe_2 in die $\text{CuIn}_3\text{Se}_5(\text{H})$ Phase, welche in Abbildung 2.19 zu erkennen ist. Dabei erfolgt die Umwandlung der Chalkopyrit- in die sogenannte Defekt-Zinkblendenstruktur. Die $\text{CuIn}_3\text{Se}_5(\text{H})$ - oder auch als δ -Phase bezeichnet, besitzt einen großen Existenzbereich und koexistiert im Temperaturbereich von 520 bis 818 °C auf der indiumreichen Seite mit CuInSe_2 . Diese Hochtemperaturphase δ wandelt sich bei Temperaturen unter 520 °C in seine Tieftemperaturmodifikation $\text{CuIn}_3\text{Se}_5(\text{R})$ bzw. β um. [4,18]

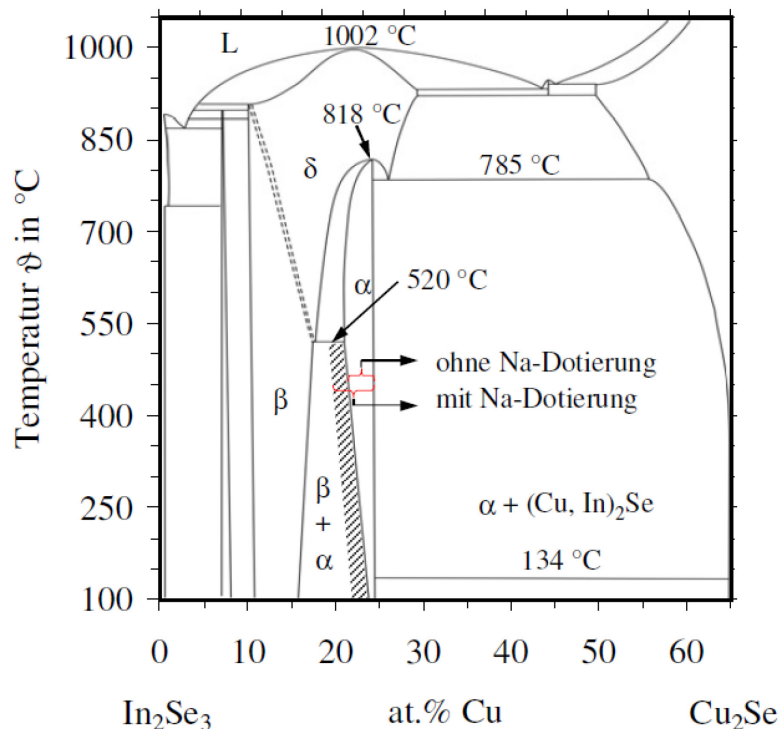


Abbildung 2.20: Quasibinäarer Schnitt im CuInSe_2 -Phasendiagramm [4]

Wegen des großen Existenzbereichs und den damit verbundenen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung ergeben sich beim Chalkopyrit eine Vielzahl intrinsischer Defekte, welche letztlich die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters bestimmen. [4,18]

2.2.2.2 Das Cu-Ga-Se-System

In Abbildung 2.21 ist das ternäre Cu-Ga-Se-Phasendiagramm im Temperaturbereich von 125 bis 337 °C dargestellt, woraus ersichtlich ist, dass ähnliche Phasenbeziehungen vorliegen, wie beim in Abschnitt 2.2.2.1 erläuterten Cu-In-Se-Phasensystem. Der CuGaSe_2 -Chalkopyrit steht auch mit den binären Seleniden des Cu-Se-Randsystems im Gleichgewicht. Dabei handelt es sich um die Selenide CuSe , CuSe_2 und Cu_2Se . Weitere koexistierende Verbindungen sind die Metalle Cu_3Ga , Cu_9Ga_4 und das bis 938 °C stabile GaSe . [4,18]

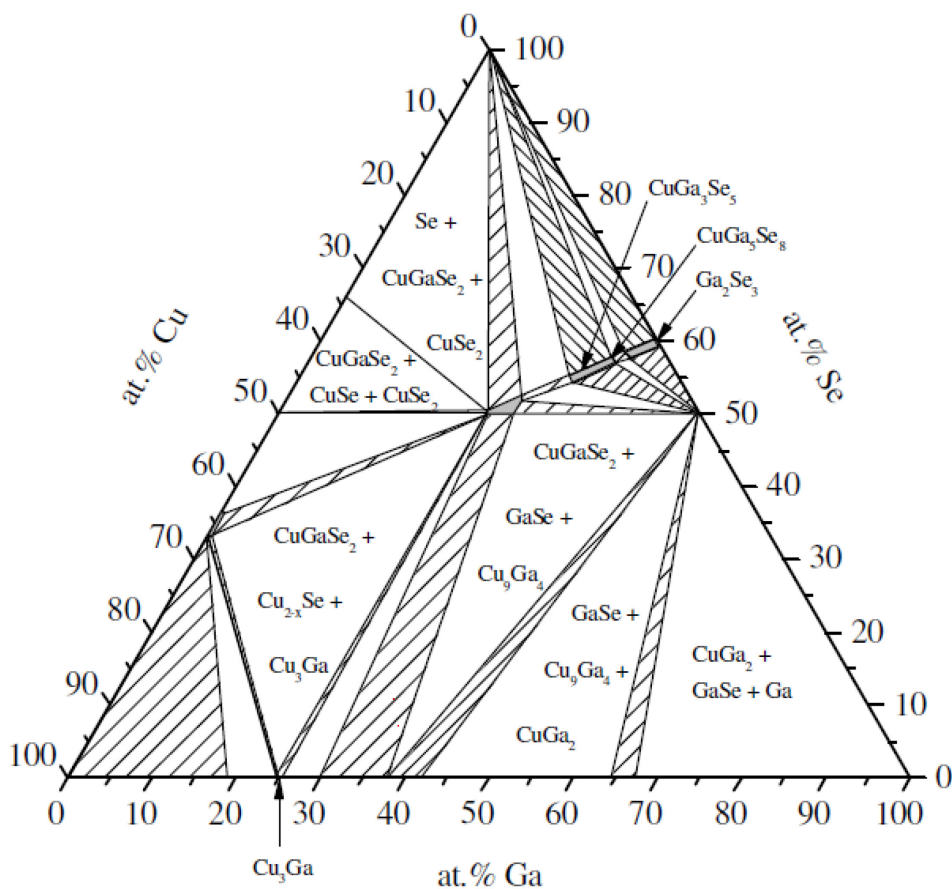


Abbildung 2.21: Ternäres Phasendiagramm Cu-Ga-Se zwischen 125 und 337 °C [4]

Die Phasenverhältnisse entlang des quasibinären Schnitts zwischen Cu_2Se und Ga_2Se_3 sind auf der galliumreichen Seite noch nicht vollständig geklärt. Es wird vermutet, dass ein großes Mischkristallgebiet zwischen 71 und 89,5 mol% Ga_2Se_3 existiert, in dem die Mischkristalle in der Struktur des CuGa_5Se_8 kristallisieren. Zwischen 90 und 100 mol% Ga_2Se_3 wird Kupfer vollständig in Ga_2Se_3 gelöst. Wie im Cu-In-Se-System ist auch hier das Existenzgebiet des Chalkopyrits in Richtung des dreiwertigen Metalls erweitert. [19,20]

In Abbildung 2.22 ist ein quasibinärer Schnitt im Cu-In-Ga-Se-Phasensystem zwischen CuInSe_2 und CuGaSe_2 dargestellt. Dabei bezeichnet $\alpha\text{-Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ den in der tetragonalen Chalkopyritstruktur kristallisierenden Mischkristall, $\delta\text{-Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ die kubische Hochtemperaturphase. Die Einphasengebiete der α -, δ - und Schmelz-Phase (L) sind von Zweiphasengebieten, in denen $\alpha + \delta$ und $\delta + \text{L}$ koexistieren, getrennt. [4,21]

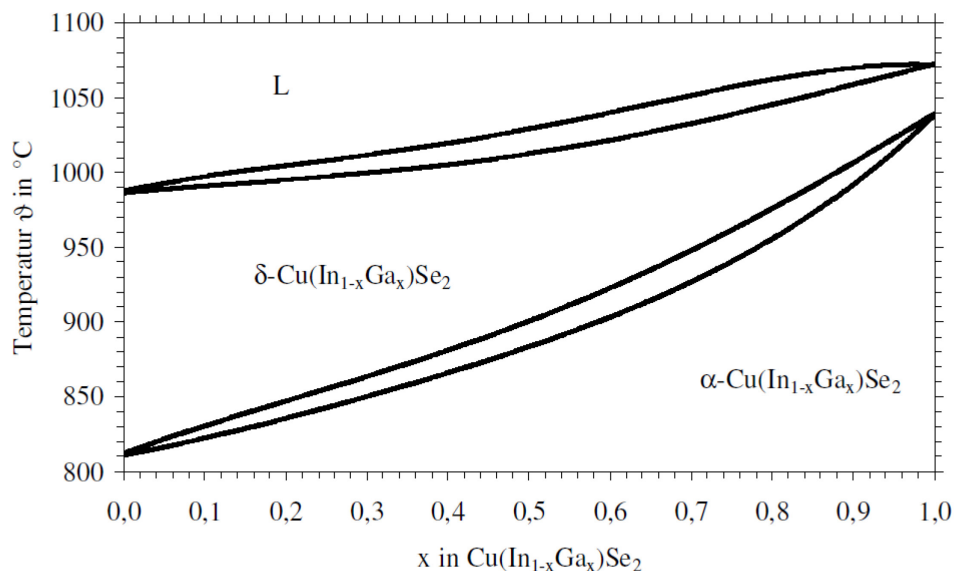


Abbildung 2.22: Quasibinärer Schnitt im Cu-In-Ga-Se-System [21]

2.2.2.3 Das quaternäre Cu-In-Ga-Se-System

Im quaternären Cu-In-Ga-Se-System wurden bisher hauptsächlich die Phasenbeziehungen entlang des quasibinären Schnitts zwischen CuInSe_2 und CuGaSe_2 untersucht. Dabei fand man heraus, dass die Chalkopyrite CuInSe_2 und CuGaSe_2 eine nahezu lückenlose Mischungsreihe bilden. Dieser quasibinäre Schnitt ist bereits in Abbildung 2.22 dargestellt.

Untersuchungen der Konstitution im quaternären Untersystem $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ ergaben, dass sich das Existenzgebiet der Chalkopyritphase bei teilweisem Ersatz des Indiums durch Gallium eine Aufweitung in Richtung geringerer Kupfergehalte stattfindet.

Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.23 schematisch angeführt. Durch Gallium ist somit der gleiche Effekt wie mit Natrium erzielbar. Infolgedessen wird durch die Zugabe von Natrium oder Gallium das Fenster für den Herstellungsprozess von Dünnschichtsolarzellen vergrößert. [21].

Die in Abbildung 2.23 dargestellte gebogene rote, Linie kennzeichnet den Verlauf des Existenzgebiets des CIGSe-Mischkristalls (α) in Richtung des $\alpha + \beta$ Zweiphasengebiets. Mit zunehmendem Galliumgehalt erweitert sich das Existenzgebiet des Chalkopyrits in Richtung eines geringeren Kupfergehalts. [4,21]

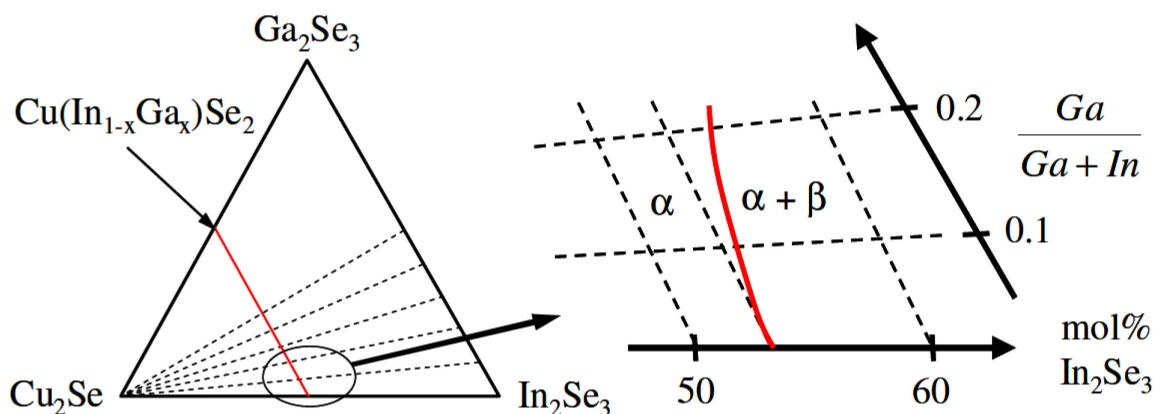


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung zur Beschreibung der Auswirkung einer Substitution von Indium durch Gallium im $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ -Mischkristall [4,21]

2.3 Reaktionsverhalten der ternären Untersysteme

Im Folgenden Abschnitt sollen die Selenisierungs- und Sulfurisierungs-Reaktionen von Cu/Ga und Cu/In-Precursoren näher beleuchtet werden.

2.3.1 Selenisierung binärer Cu/Ga-Schichten

Nachfolgend sind verschiedene durchgeführte Experimente, welche in der Literatur zu finden sind, dargestellt. Bei diesen erfolgte die Untersuchung der Bildungskinetik von CuGaSe_2 bei der Selenisierung von binären Cu/Ga-Precursoren. Dabei kam es neben der Untersuchung des Einflusses der gewählten Schichtreihenfolge (CuGa_2 auf Cu oder Cu auf CuGa_2) zur Bestimmung der Auswirkungen der Precursorzusammensetzung auf die Bildungskinetik des Chalkopyrits. [4]

2.3.1.1 Bestimmung des Einflusses der Schichtreihenfolge auf die Phasenbildung mittels thermischer Analyse

Für die Untersuchung des Einflusses des Precursoraufbaus auf die Phasenbildung bietet sich ein zweischichtiger Precursor aus Cu- und CuGa_2 -Schichten an. Dabei steht die Kupferschicht entweder im direkten Kontakt zum Selen (thermisch aufgedampft) oder wird es durch die CuGa_2 -Schicht vor dem „Angriff“ des Selens bei und nach der Abscheidung geschützt. Wichtig dabei ist, dass beide Precursoren die gleiche Zusammensetzung besitzen. [4]

In Abbildung 2.24 sind die Unterschiede der Precursorarten bezüglich ihres Reaktionsverhaltens deutlich erkennbar. Bei dieser Darstellung handelt es sich um die für verschiedene Schichtreihenfolgen erhaltenen Thermogramme der Cu/GaGa₂/Se-Precursoren. Das [Cu]/[Ga]-Verhältnis wurde mit $[\text{Cu}]=2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ zu 0,94 eingestellt. Die Abscheidung der Metalle erfolgte hierbei durch Sputtern von Cu und CuGa_2 in Si_3N_4 beschichtete Al-Tiegel abgeschieden. Selen wurde im Überschuss aufgedampft, so dass das $[\text{Se}]/([\text{Cu}]+[\text{Ga}])$ -Verhältnis 1,13 beträgt. [4]

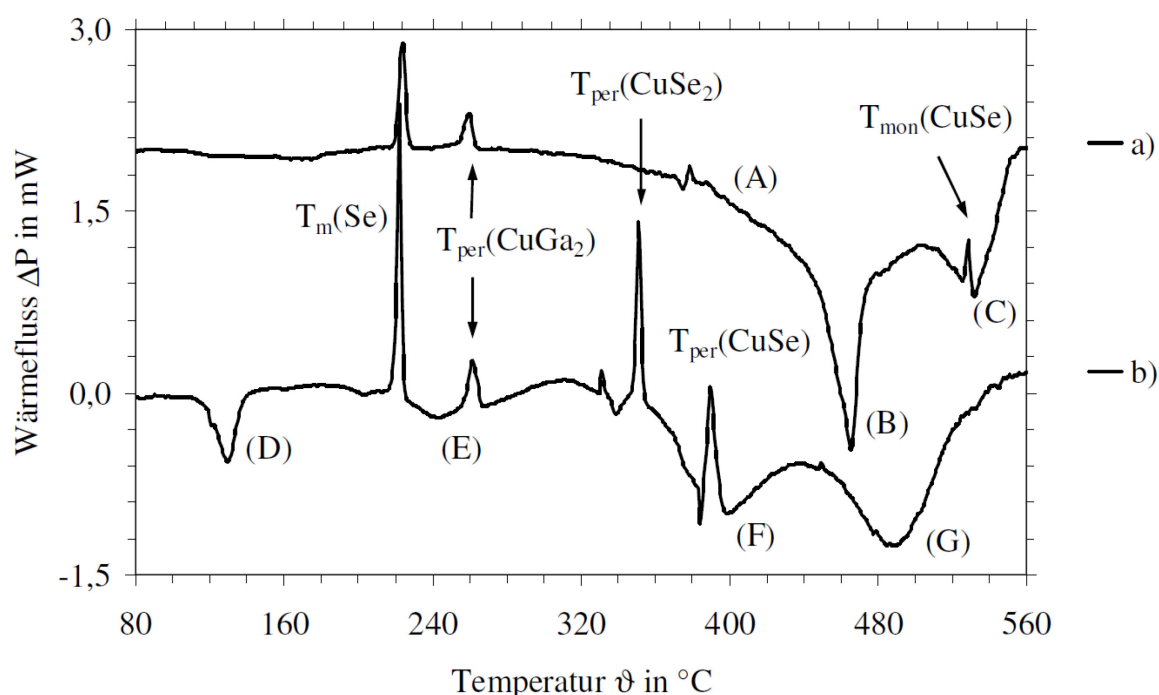


Abbildung 2.24: Wärmeflusskurven unterschiedlich aufgebauter Cu/Ga/Se-Precursoren für eine Heizrate von 30 K/min. a) Schichtfolge: Substrat/Cu/CuGa₂/Se, b) Schichtfolge: Substrat/CuGa₂/Cu/Se. [4]

Der Precursor in Kurve a) mit der Schichtfolge Substrat/Cu/CuGa₂/Se zeigt um 140 °C zunächst eine schwache exotherme Auslenkung. Nach 218 °C, dem Schmelzpunkt des

Selens und dem endothermen Zerfall des CuGa_2 bei 256 °C , ist ein kontinuierlicher Anstieg der Reaktionsrate zu beobachten, wobei das Maximum bei etwa 460 °C (B) erreicht wird. Dem starken Reaktionssignal (B) folgt in der Wärmeflusskurve eine Schulter mit abnehmender Reaktionsrate. Ab etwa 500 °C erfolgt eine neuerliche Zunahme der Reaktionsrate. Diese exotherme Reaktion (C) erreicht ihre größte Rate bei etwa 526 °C und ist vom endothermen Signal des CuSe -Monotektikums überlagert. Die Reaktionen enden bei ca. 560 °C . [4]

Bereits unterhalb des Selenschmelzpunktes unterscheidet sich das Thermogramm des Precursors mit der Schichtfolge Substrat/ CuGa_2 /Cu/Se (Kurve b) deutlich von Kurve a). Das bei 130 °C auftretende scharfe exotherme Reaktionssignal (D) schließt sich zwischen 180 und 300 °C einer breiten exotherme Auslenkung (E) an, welches vom Schmelzsignal des Selens (218 °C) und dem CuGa_2 -Zerfallssignal (256 °C) überlagert ist. Die Intensität des Selenschmelzsignals ist bei Probe b) deutlich höher als bei Kurve a). [4]

Die endothermen Signale der peritektischen Kupferselenid-Zerfälle (CuSe_2 : 348 °C und CuSe : 383 °C) überlagern das im Bereich von 300 °C einsetzende exotherme Reaktionssignal (F), welchem eine weitere exotherme Auslenkung der Wärmeflusskurve im Punkt (G) folgt. Bei etwa 560 °C ist die Gesamtreaktion abgeschlossen. [4]

In Tabelle 2.2 sind die für die in Abbildung 2.25 vorgestellten Schichtfolgen-Variationen gemessenen Reaktionsenthalpien Δ_rH aufgelistet und mit Werten aus der Literatur verglichen.

Tabelle 2.2: Zusammenstellung und Literaturvergleich der für Heizraten von 30, 60 und 100 K/min gemessenen Reaktionsenthalpien Δ_rH für die Bildung von CuGaSe_2 aus SEL-Precursoren [4]

	Schichtfolge	$-\Delta_rH$ [kJ/mol _{FP}]	Bemerkung	Literaturstelle
1	Substrat/ Cu/ CuGa_2 / Se	265 ± 12	experimentell	[3]
		316	experimentell	[21]
		275	berechnet	[21]
2	Substrat/ CuGa_2 / Cu/ Se	282 ± 29	experimentell	[3]
		264	experimentell	[22]
		251	berechnet	[23]

Die bei der Schichtfolge Substrat/ CuGa_2 /Cu/Se stark ausgeprägten Kupferselenid-Zerfallssignale bieten die Möglichkeit, die Stoffmenge der bei den peritektischen Reaktionen umgewandelten Kupferselenide mit Hilfe ihrer bekannten Zerfallsenthalpien $\Delta_{\text{per}}H$ abzuschätzen. [4]

Die in Tabelle 2.3 dargestellten Daten zeigen, dass die bis zum jeweiligen invarianten Punkt vorliegenden Kupferselenid-Stoffmengen quasi der in der Kupferschicht deponierten Kupferstoffmenge entsprechen.

Tabelle 2.3: Zusammenstellung der für eine Heizrate von 30 K/min ermittelten Kupferselenid-Stoffmengen bei der Selenisierung eines Precursors mit dem Aufbau Substrat/CuGa₂/Cu/Se [4]

zerfallendes Selenid	E_{per} [mJ]	Δ_{perH} [kJ/mol]	$n(\text{Cu})$ [10 ⁻⁶ mol]	$n(\text{Cu})_{\text{sput}}$ [10 ⁻⁶ mol]
CuSe ₂	8,7	10,9 ±3,3	0,80 ±0,27	0,96 ±0,015
CuSe	10,8	12,9 ±2,7	0,84 ±0,15	

2.3.1.2 Bestimmung Einflusses der Zusammensetzung auf die Selenisierungskinetik mittels thermischer Analyse

Aus dem in Abbildung 2.13 dargestellten Cu-Ga-Phasendiagramm ist zu erkennen, dass im thermodynamischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur, ein galliumreicher Cu/Ga-Precursor für Ga-Gehalte x_{Ga} zwischen 42 und 66 at.% aus den Phasen γ_3 -Cu₉Ga₄ und CuGa₂ besteht. Nach dem CuGa₂-Zerfall oberhalb von 254 °C stehen Cu₉Ga₄ und eine sehr galliumreiche Ga(Cu)-Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht. [4]

In Abbildung 2.25 sind die Wärmeflusskurven zweier Cu/CuGa₂/Se-Precursoren dargestellt, die sich bezüglich ihres [Cu]/[Ga]-Verhältnisses unterscheiden. Die kupferreiche Probe mit einem Cu/Ga-Verhältnis von 1,86 zeigt eine exotherme Reaktion nach 218 °C, welche bei ungefähr 500 °C endet und bei 383 °C vom Zerfallssignal des CuSe überlagert ist. Nach dem bei 445 °C ersichtlichen exothermen Peak nimmt die Reaktionsrate bis etwa 500 °C langsam ab. Das Signal für das CuSe-Monotektikum tritt bei 526 °C in Erscheinung. Im Vergleich zur galliumreichen Probe fehlen bei der kupferreichen das CuGa₂-Zerfallssignal und die mit B gekennzeichnete exotherme Reaktion. [4]

Die Proben in Abbildung 2.25 wurden durch Sputtern von CuGa₂ auf Cu hergestellt. Als Substrat dienten erneut Si₃N₄-beschichtet Al-Tiegel. Selen wurde aufgedampft. Das [Se]/([Cu]+[Ga])-Verhältnis wurde jeweils zu 1,12 eingestellt. Bei beiden Probentypen beträgt die Cu-Flächenbelegung $n_{\text{A}}(\text{Cu})$ 2,5 · 10⁻⁶ mol/cm². Die Proben unterscheiden sich im [Cu]/[Ga]-Verhältnis von 1,86 bzw. 0,95. [4]

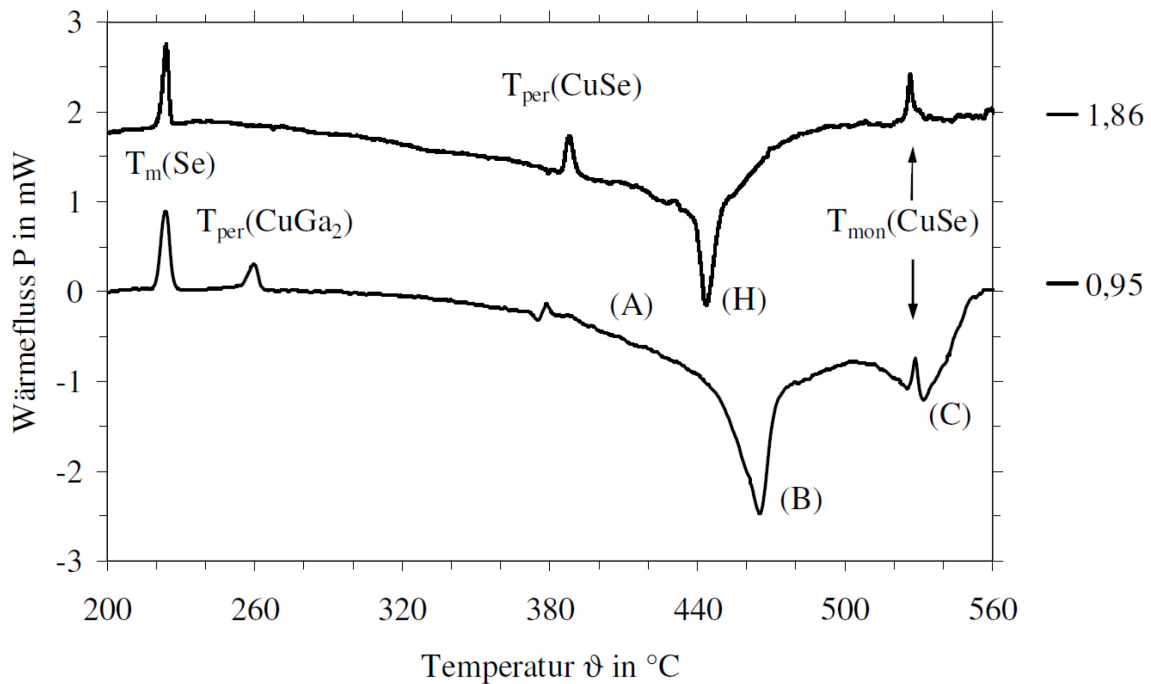


Abbildung 2.25: Wärmeflusskurven unterschiedlich zusammengesetzter Cu/CuGa₂/Se-Precursoren, die mit 30 K/min aufgeheizt wurden. [4]

2.3.2 Selenisierung von Cu/In-Precursoren

Die Herstellung von CuInSe₂-Absorbern mit Hilfe des Selenisierungsverfahrens erfolgt auf Basis indiumreicher Precursor. Dabei entspricht die Zusammensetzung des metallischen Untersystems vor dem Einsetzen der Selenisierungsreaktion jener, die durch das Cu-In-Phasendiagramm vorgegeben ist. Neben der kupferreichen intermetallischen Verbindung Cu₁₁In₉ liegt oberhalb des Eutektikums von 154 °C stets auch eine sehr indiumreiche Cu-In-Schmelze vor. Es kommt bei den Selenisierungsreaktionen der kupferreichen intermetallischen Verbindungen Cu₁₁In₉ bis 310 °C und Cu₁₆In₉ über 310 °C zur Überlagerung der Reaktionen der In(Cu)-Schmelzen mit Selen. [4]

2.3.2.1 Bestimmung der Selenisierungskinetik mittels thermischer Analyse

Das Reaktionsverhalten eines aus Cu₁₁In₉ und Cu₁₆In₉ zusammengesetzten Precursors mit einem In-Gehalt von 38 at.% ist in Abbildung 2.26 anhand von Wärmeflusskurven dargestellt. Die Umsetzung des Metallprecursors lässt sich in zwei Reaktionsabschnitte unterteilen. Der erste Teil der Reaktion erstreckt sich, bei einer Heizrate von 60 K/min, von etwa 200 bis 400 °C. (A), (B) und (C) kennzeichnet exotherme Reaktionen. Während bei einer Heizrate von 60 K/min die Reaktionen (B) und (C) von den Zerfallssignalen der Kupferselenide CuSe

(383 °C) und CuSe_2 (337 °C) überlagert sind, tritt bei geringeren Heizraten nur das CuSe -Zerfallssignal auf. In Verbindung mit den endothermen Reaktionssignalen des Selschmelzpunkts und der peritektischen Kupferselenid-Zerfälle ist keine Beeinflussung des Verlaufs der exothermen Reaktionen zu erkennen.

Am Ende des Reaktionssignals (C) kehren die Wärmeflusskurven auf die Basislinie zurück und es setzt der zweite mit (D) benannte Reaktionsabschnitt ein. Mit zunehmender Heizrate verschiebt sich das Maximum des Signals (D) zu höheren Temperaturen. [4]

Die aus acht gesputterten Cu/In-Mehrfachlagen aufgebauten Precursoren in Abbildung 2.26, wurden mit einem [Cu]/[In]-Verhältnis von 1,63 hergestellt. Die Zugabe von Selen erfolgte mit einem Überschuss von 23 % angeboten, bezogen auf die (Cu+In)-Stoffmenge von $4,17 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$. Der Al-Tiegel wurde vor der Herstellung des Cu-In-Se Precursors mit einer ca. $0,3 \mu\text{m}$ dicken Molybdän-Schicht versehen. [4]

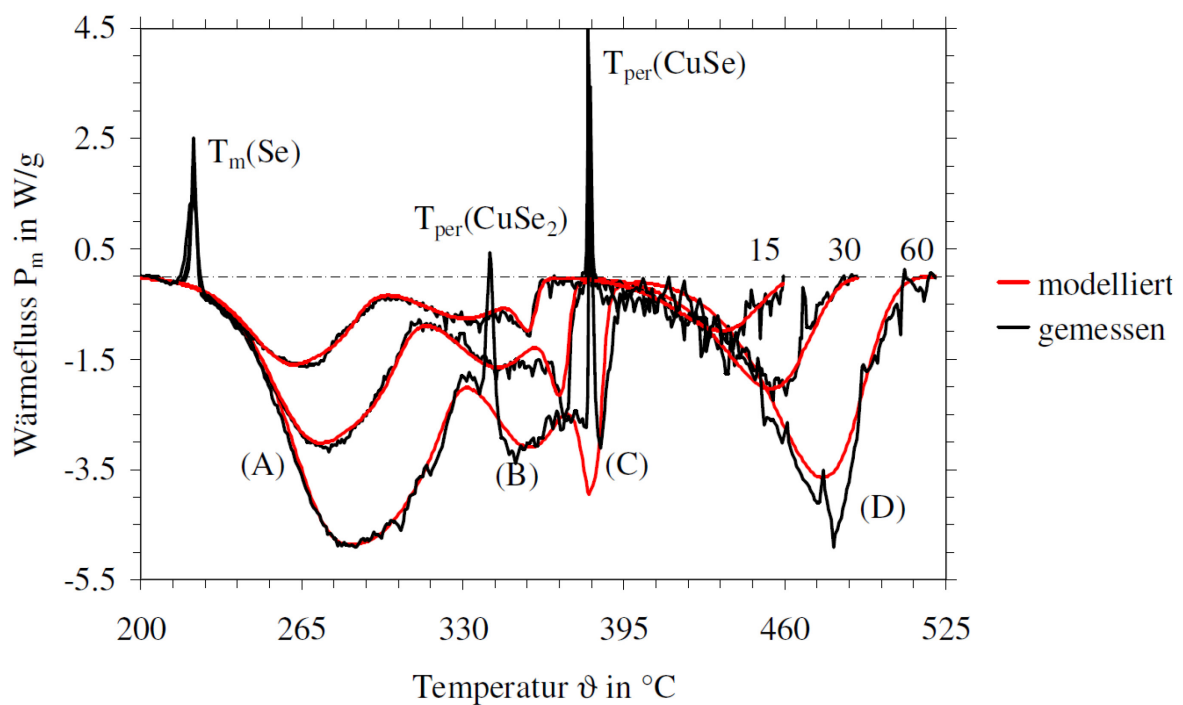


Abbildung 2.26: Vergleich gemessener und modellierter Wärmeflusskurven kupferreicher Cu/In-Precursoren für Heizraten von 15, 30 und 60 K/min [4].

3. Probenherstellung und Charakterisierung

Im folgenden Kapitel soll die Erzeugung und Charakterisierung der Proben erläutert werden. Die Probenherstellung unterteilt sich dabei in zwei wesentliche Schritte, die Vorbereitung des Substratmaterials und die Abscheidung der metallischen Precursorschichten mittels DC-Magnetron-Sputtern auf dem Substratmaterial. Für die Probencharakterisierung vor und nach der thermischen Selenisierung stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung, wobei nur die verwendeten Methoden erläutert werden sollen.

3.1 Herstellung von ClG-Precursorschichten

Als Grundmaterial der verwendeten Proben diente Stahlband mit einer Abmessung von 100mm x 100mm. Dieses wurde anschließend mit Cu, Ga und In gesputtert und thermisch behandelt.

3.1.1 Substratmaterial

Entgegen der zurzeit üblichen Praxis wurden im Zuge dieser Arbeit die Precursorschichten nicht auf Glasplatten, sondern auf einem dünnen Edelstahlband abgeschieden. Dabei handelt es sich um einen nichtrostenden ferritischen Stahl mit dem Kurznamen X6Cr17 und der Werkstoffnummer 1.4016, dessen chemische Zusammensetzung in Tabelle 3.1 gegeben ist.

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung : X6Cr17

Erzeugnisform	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]
C, H, P	≤ 0,08	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,15	16,0-18,0

C...kaltgewalztes Band; H...warmgewalztes Band; warmgewalztes Blech

Um möglichst geringe Fehlstellen bei der nachstehenden thermischen Selenisierung zu verhindern, sollte das Stahlsubstrat sehr geringe Rauheitswerte aufweisen.

3.1.2 Kathodenzerstäubung

Die zuvor erwähnten Stahlbandproben wurden an der Universität Erlangen durch eine DC-Magnetron-Sputteranlage mit den Elementen Cu, In und Ga beschichtet. Zur Herstellung der

gesputterten Schichten kamen verschiedene Targets zur Anwendung. Einerseits ein reines In- und andererseits ein Cu-Ga-Target.

Der typische Aufbau einer solchen Sputteranlage ist in Abbildung 3.1 ersichtlich. Als Sputtergas kam Argon zum Einsatz. Die Beschichtungsprozesse erfolgten im leistungsgeregelten Modus. Vor der eigentlichen Beschichtung wurde eine Befreiung des Targets von Oberflächenoxiden durch einen Vorsputterprozess durchgeführt. Dieser dient zusätzlich dazu, das Target vorzubereiten, um so während des anschließenden Schichtabscheide-Prozesses konstante und reproduzierbare Beschichtungsbedingungen sicherzustellen. Die Substrate befinden sich während der Vorsputterstufe über dem Target, es besteht jedoch Schutz vor einer Beschichtung durch eine automatisch verfahrbare Blende. Die Anlagensteuerung erlaubt die Programmierung von Beschichtungsprozessen mit bis zu 20 Einzelschichten. Dadurch ist es möglich, den metallischen Precursor aus beliebig kombinierten Einzelschichten aufzubauen. Durch Abwiegen der Substrate vor und nach dem Sputterprozess erfolgt die Einstellung der gewünschten Schichtdicken.

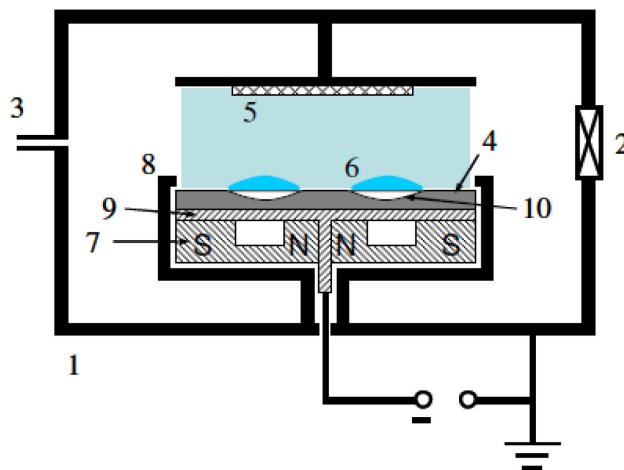


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des DC-Magnetron-Sputter-Verfahrens; 1...Rezipient, 2...Drosselventil zum Pumpstand, 3...Gaseinlass, 4...Target, 5...Anode mit Substrat, 6...Plasma, 7...Magnetron, 8...Targethalterung mit Dunkelraumabschirmung, 9...Kathode (mit Wasser gekühlte Rückplatte aus Kupfer), 10...Erosionsgraben [4]

3.2 Gesputterte Probe

Das Sputtern der Stahlbandproben wurde am Lehrstuhl „Materials for Electronics and Energy Technology“ von der Universität Erlangen vorgenommen. Eine gesputterte Probe ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Zuerst erfolgte das Aufbringen einer 400 nm dicken Mo-Rückkontaktes. Danach wurde CuGa₂₅ und Indium auf die Probe aufgebracht. Durch eine EDX-Analyse erfolgte die Bestimmung der Schichtdicken und des homogenen Bereichs der Probe. In Abbildung 3.3 sind die von der Universität Erlangen mittels EDX untersuchten

Probenbereiche dargestellt. Die Hochspannung wurde bei den Messungen so gewählt, dass die Eindringtiefe in etwa 700 nm betrug, in diesem Fall also 15 keV. Der Probenstrom betrug ca. 1,5 nA und man konnte bei allen Messungen die Counts (ca. 4100-4400) und die Deadtime (16) bei der EDX-Messung einigermaßen konstant halten. Das Ergebnis wurde jeweils aus 4 Messungen ermittelt.



Abbildung 3.2: Darstellung der gesputterten Probe

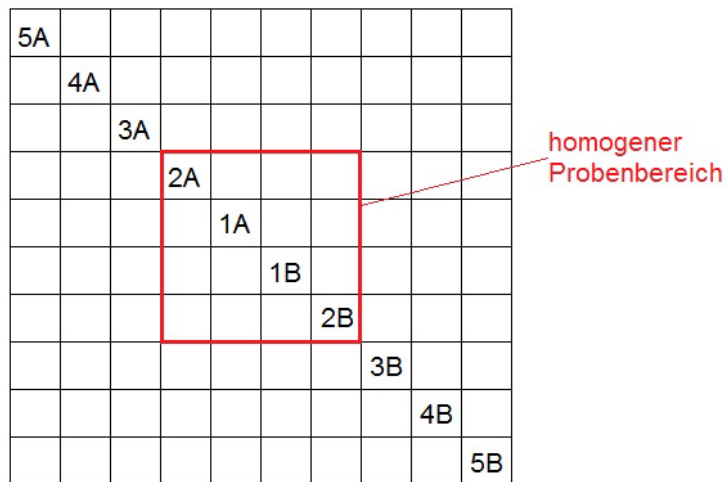


Abbildung 3.3: Bereich der EDX-Analyse

Abbildung 3.4 zeigt die Ergebnisse der EDX-Analyse des Schichtaufbaus der gesputterten CIG-Probe. Nachdem Fe und Mo zum Rand hin zunehmen und In sich verringert, ist davon auszugehen, dass die Schichtdicke zum Rand hin abnimmt. Ausgeprägt ist dies bei den Probennummern 5 zu sehen.

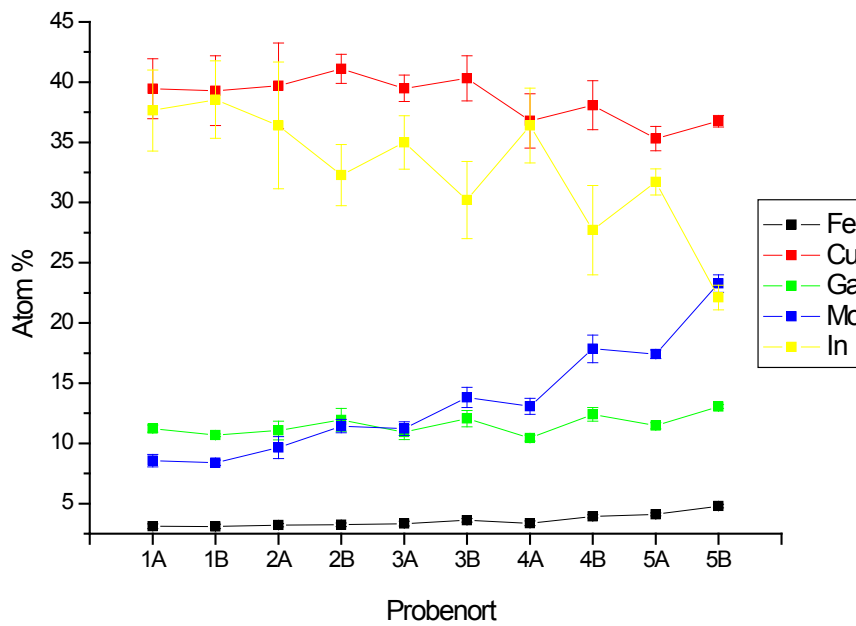


Abbildung 3.4: Ergebnisse der EDX-Analyse

Daraus ergibt sich folgender Schichtaufbau mit einer CIG-Schichtdicke von 620 nm:

- Molybdän ca. 400 nm
- Kupfer ca. 192 nm
- Gallium ca. 192 nm
- Indium ca. 320 nm

3.3 Probencharakterisierung

Zur Bewertung der chemischen und physikalischen Eigenschaften einer Photovoltaikzelle stehen verschiedenste Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Da im Zuge dieser Arbeit die Bewertung der Kristallbildung im Vordergrund stand, erfolgte die Charakterisierung der hergestellten Proben einerseits durch die Rasterelektronenmikroskopie und andererseits mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie. Im folgenden Abschnitt wird ein Überblick der erwähnten Untersuchungsmethoden gegeben.

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Nachfolgend ist eine Beschreibung des Grundprinzips der Funktionsweise des Rasterelektronenmikroskops gegeben.

3.3.1.1 Elektronenstrahlerzeugung

Die Erzeugung des Elektronenstrahls erfolgt mittels eines Drahtes der als Elektronenquelle fungiert, welcher entweder aus dem hochschmelzenden Metall Wolfram oder einem Kristall aus LaB_6 , sogenanntem Lanthanhexaborid, besteht. Dieser Draht emittiert beim Erhitzen Elektronen und wird als Glühlkathode bezeichnet. Die auf diese Weise entstehenden Elektronen werden in einem elektrischen Feld mit einer Spannung zwischen 8 und 30 kV beschleunigt. Bei technisch hochwertigeren Geräten erfolgt die Erzeugung des Elektronenstrahls mit Hilfe der Feldemission, wobei die Feldemissionskathode aus einer feinen Wolframkristallspitze besteht. Durch Anlegen einer sehr hohen elektrischen Feldstärke an diese Spitze erfolgt die Erzeugung der Elektronen. Man unterscheidet einerseits zwischen der kalten Feldemission, bei der ein Heizen der Kathode nicht notwendig ist, und andererseits der thermischen Feldemission, mit geringfügiger Vorheizung der Kathode. Der Vorteil der thermischen Variante liegt in der höheren Strahlintensität und der damit verbundenen besonders guten Bildqualität bei sehr geringer Beschleunigungsspannung. [26,27,28]

3.3.1.2 Rasterung

Mittels eines feingebündelten Elektronenstrahls erfolgt die Abrasterung der Objektoberfläche, wobei der komplette Vorgang im Hochvakuum stattfindet, um Wechselwirkungen mit den Atomen und Molekülen der Umgebungsluft zu verhindern. In Abbildung 3.5 ist das Funktionsprinzip der Rasterelektronenmikroskopie dargestellt.

Zur Fokussierung des Elektronenstrahls auf das zu untersuchende Objekt werden Magnetspulen verwendet. Beim Auftreffen des gebündelten Elektronenstrahls auf der Probe sind unterschiedliche Wechselwirkungen möglich. Durch die bei der Detektion der Wechselwirkungen erhaltenen Intensität des Signals lässt sich auf die Beschaffenheit des Objekts schließen. [26,27,28]

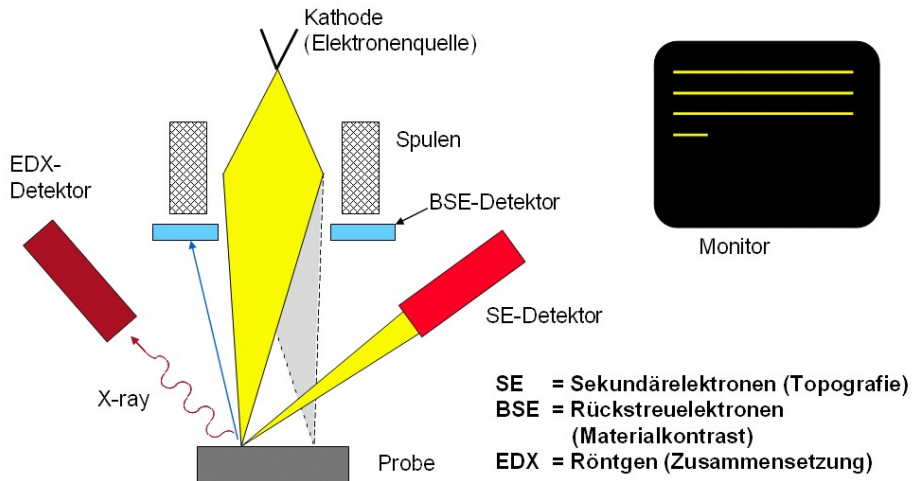


Abbildung 3.5: Funktionsprinzip der Rasterelektronenmikroskopie [27]

Beim Rastern wird der Primärelektronenstrahl zeilenweise über die Objektoberfläche geführt. Es erfolgt eine Umwandlung des Signals in Grauwertinformationen und synchron dazu eine Darstellung auf dem Bildschirm. Sind alle Zeilen des Bildes abgetastet, fängt das Rastern wieder am oberen Bildrand an und ein neues Bild entsteht. Die Vergrößerung, welche bei den meisten Geräten nahezu stufenlos erfolgt, ist das Verhältnis zwischen abgerasterter Probenfläche und der Monitorgröße. [26,27,28]

3.3.1.3 Signalarten

In Abbildung 3.6 sind die wichtigsten Signalarten der Rasterelektronenmikroskopie dargestellt.

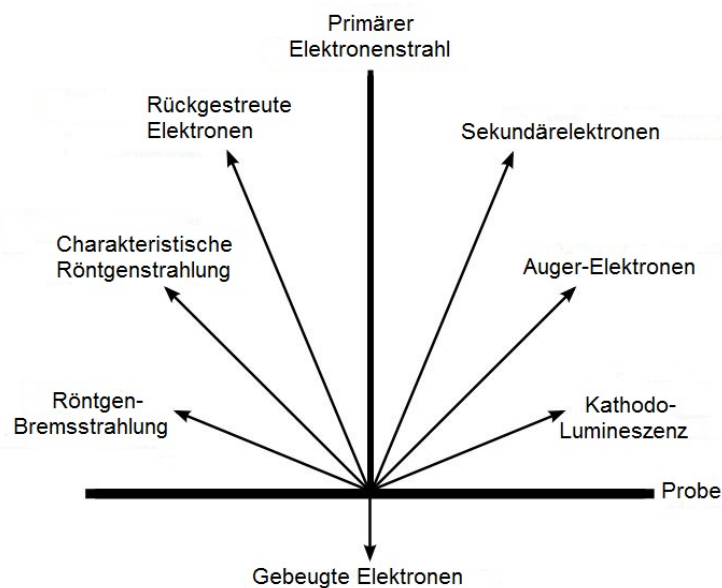


Abbildung 3.6: Signalarten bei der Rasterelektronenmikroskopie [27]

3.3.1.3.1 Sekundärelektronenkontrast

Bei der Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Atomen der zu untersuchenden Probe entstehen sogenannte Sekundärelektronen, wobei die Energie dieser Elektronen im Bereich mehrerer Elektronenvolt (eV) liegt. Der Informationsgewinn erfolgt mittels Detektion eines sogenannten Everhart-Thornley-Detektors. Durch die niedrige Energie der Sekundärelektronen stammen diese aus den obersten, nur einige Nanometer betragenden, Schichten und dienen zur Abbildung der Topographie des untersuchten Objekts. Dabei erscheinen Flächen, die zum Detektor geneigt sind, heller als jene, welche diesem abgeneigt sind, was als Flächenneigungskontrast bezeichnet wird. Zusätzlich gibt es weitere Kontrastmechanismen wie den Aufladungs-, Abschattungs- oder den Kantenkontrast. Dadurch entsteht der Eindruck als würde man das Objekt von oben betrachten, während dieses aus Richtung des Detektors beleuchtet wird. Durch das vergleichsweise kleine Volumen der Sekundärelektronen ist eine sehr hohe Auflösung im Bereich weniger μm erzielbar. [26,27,28]

3.3.1.3.2 Rückstreuelektronenkontrast

Neben der Detektion der Sekundärelektronen gilt jene von zurückgestreuten Elektronen (Backscattered electrons) als ein weiteres Abbildungsverfahren. Diese sind jene Elektronen, die von der Probe reflektiert werden und haben eine Energie von einigen Kiloelektronenvolt (keV). Dabei bestimmt die mittlere Ordnungszahl des Materials die Intensität des Signals. Schwere Elemente führen zu einer starken Rückstreuung der Elektronen und zeigen sich in hellen Bereichen. Hingegen erscheinen leichte Elemente im Rasterbild dunkel. Durch dieses Materialkontrastbild sind Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des Probenmaterials, bzw. der Verteilung verschiedener Materialien möglich.

Bei der Interpretation von Materialkontrastbildern ist darauf zu achten, dass die Topographie der Probenoberfläche den Kontrast beeinflusst und dadurch Materialinhomogenitäten vortäuschen kann. [26,27,28]

3.3.1.3.3 Röntgenanalyse (EDX/WDX)

Schlägt ein Elektron eines Elektronenstrahls im Atom der Probe ein kernnahes Elektron aus seiner Position, dann entsteht eine charakteristische Röntgenstrahlung, welche zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung kleinster Probenbereiche genutzt wird. Die dabei entstehende Lücke füllt sofort ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Orbital auf. Die dadurch entstehende Röntgenstrahlung ist charakteristisch für einen Übergang eines bestimmten Atoms eines Elements. Die elementspezifischen Intensitäten einer Probe können mit Hilfe geeigneter Halbleiterdetektoren aufgenommen werden, wodurch eine

direkte Bestimmung der Elementzusammensetzung der untersuchten Probe möglich ist. Die am häufigsten verwendete Methode am Rasterelektronenmikroskop ist die energiedispersive Röntgenstrahlenanalyse oder auch EDX (energy dispersive x-ray analysis) genannt. Dabei erfolgt eine Auswertung des Röntgenquants. Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit einer wellenlängendispersiven Röntgenstrahlenanalyse, auch WDX (wavelength dispersive x-ray analysis) genannt, die hauptsächlich bei Mikrosonden Anwendung findet. [26,27,28]

3.3.1.3.4 Weitere Signalarten

- **Probenstrom:** Absorbierte Elektronen stellen einen, durch die Probe zur Erde abfließenden Strom, dar und können zur Abbildung der Oberfläche genutzt werden.
- **Kathodolumineszenz:** Diese entsteht dadurch, dass Stoffe beim Bestrahlen mit Elektronen Licht emittieren.
- **Augerelektronen:** Ein weiterer Interaktionsmechanismus ist die Erzeugung von Augerelektronen, welche anhand von zusätzlich angeschlossenen Spektrometergeräten ausgewertet werden können.
- **Electron Back Scatter Diffraction - EBSD:** Durch EBSD ist es möglich, die kristallographische Orientierung von Kristallen an der Objektoberfläche zu bestimmen. [26,27,28]

3.3.1.3.5 Varianten der Rasterelektronenmikroskopie

- **Environmental Scanning Electron Microscope – ESEM**

Beim ESEM findet die Elektronenstrahlerzeugung im Hochvakuum statt. Die Strahlmanipulation erfolgt in der Probenkammer und einer elektronenoptischen Säule, welche nur unter leichtem Vakuum stehen. Das Restgas der Kammer wirkt dabei als Verstärker und Oszillator und sorgt für eine Ladungskompensation, wodurch eine Probenbeschichtung unnötig ist. [26,27,28]

- **Scanning Transmission Electron Microscope - STEM**

Das Raster-Transmissionselektronenmikroskop stellt eine spezielle Variante des Transmissionselektronenmikroskops dar. Der Detektor befindet sich bei dieser Verfahrensvariante unterhalb der Probe, wobei die Streuung der Elektronen in Transmission gemessen wird. Zu diesem Zweck muss die Probe zwischen 50 und 500 nm dünn sein. [26,27,28]

3.3.2 Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Proben vor und nach der thermischen Prozessierung erfolgte der Einsatz der Röntgendiffraktometrie oder auch X-ray-diffraction genannt. Es besteht sowohl die Möglichkeit die röntgendiffraktometrische Untersuchung ex-situ wie auch in-situ durchzuführen. Im Zuge dieser Arbeit erfolgten die Untersuchungen nur ex-situ, jedoch sollen der Vollständigkeit halber beide Möglichkeiten erwähnt werden.

3.3.2.1 Eigenschaften und Erzeugung von Röntgenstrahlen

Röntgenstrahlen haben mit dem Licht gemeinsam, dass sie elektromagnetische Wellen darstellen, die sich geradlinig ausbreiten, und gleichzeitig aus Photonen bestehend aufgefasst werden können. Aufgrund ihrer viel kürzeren Wellenlänge sind Röntgenstrahlen allerdings erheblich energiereicher als das sichtbare oder ultraviolette Licht. [29]

Eigenschaften von Röntgenstrahlen:

- Wellenlängerbereich: 0,01-10 nm
- Materialabhängiges Durchdringungsvermögen
- Durch magnetische Felder und Linsen nicht ablenkbar
- Keine Interferenz mit gewöhnlichen Beugungsgittern

In einer Röntgenröhre werden die an der Glühkathode austretenden Elektronen durch eine zwischen Kathode und Anode angelegte Hochspannung im Bereich von ca. 20 bis 60 kV beschleunigt. Die Elektronen prallen auf die Anode, wobei Röntgenstrahlung aufgrund zweier unterschiedlicher Mechanismen erzeugt wird:

1. Die beschleunigten Elektronen werden in der Nähe von Atomkernen des Anodenmaterials abgebremst und geben dabei einen Teil ihrer Energie als so genannte Bremsstrahlung ab, die das kontinuierliche Röntgenspektrum liefert.
2. Auftreffende Elektronen schlagen aus den K-Schalen der Anodenmetall-Atome Elektronen heraus, so dass in dieser Lücken entstehen, die durch Elektronen der L-Schale oder darüberliegender Schalen ersetzt werden. Bei diesem Übergang wird jeweils ein Photon emittiert, dessen Energie im Bereich der Röntgenstrahlung liegt. Dieser zweite Mechanismus liefert das charakteristische Röntgenspektrum oder Linienspektrum, dessen Peak-Lage vom Anodenmaterial (z.B. Kupfer oder Wolfram) abhängig ist und das kontinuierliche Bremsspektrum überlagert. Für röntgendiffraktometrische Untersuchungen wird eine bestimmte Wellenlänge aus dem Linienspektrum herausfiltriert, was eine monochromatische Röntgenstrahlung liefert. [29]

In Abbildung 3.7 ist eine schematisch dargestellte Röntgenröhre ersichtlich.

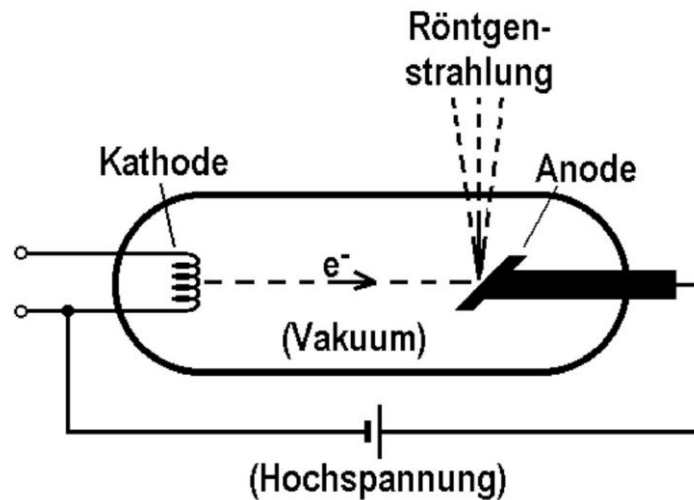


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung einer Röntgenröhre [29]

3.3.2.2 Beugung von Röntgenstrahlen

Die Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegt im Bereich von Atom- bis Molekülgröße. Kristalle, die ein dreidimensionales Gitter aus Atomen oder Molekülen darstellen, wirken somit auf Röntgenstrahlen wie eine Vielzahl von in parallelen Ebenen angeordneten Beugungsgittern. Die ebenen, parallelen Schichten aus Atomen oder Molekülen bezeichnet man als Netzebenen. Die Atome in einem Kristall werden durch den auftreffenden Röntgenstrahl zu Schwingungen angeregt und strahlen dabei selbst Wellenfronten gleicher Wellenlänge ab. Diese ist die sogenannte Sekundärstrahlung, deren Wellen miteinander interferieren. Sie legen je nach Entstehungsort und Geometrie des Kristallgitters unterschiedlich lange Wege zurück, so dass parallele Strahlen durch Phasenverschiebung gegeneinander eine Verstärkung oder Abschwächung ihrer Intensität erfahren können. Die Bedingungen, unter denen eine Interferenz im Sinne einer maximalen Verstärkung (Schwingen paralleler Sekundärwellen in Phase) auftreten kann, wird durch das Braggsche Gesetz beschrieben: [29]

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

n...ganze Zahl

d...Netzebenenabstand

θ ...Einfallswinkel des Primärstrahls

Dies bedeutet, es tritt eine maximale Verstärkung, also ein Intensitätsmaximum auf, wenn $2d\sin\theta$ einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht.

In Abbildung 3.8 sind zwei in Phase schwingende, unter dem Winkel θ einfallende Röntgenstrahlen dargestellt, die in den Punkten A und B an der obersten Netzebene 1 gebeugt werden. Gleichzeitig erfolgt die Beugung der eindringenden Strahlen auch an der Netzebene 2 in den Punkten C und D. Es werden nachfolgend nur die Sekundärstrahlen betrachtet, die unter gleichem Winkel θ (wie bei einer Reflexion) abgelenkt werden. Der in der tieferen Netzebene 2 in Punkt C gebeugte Strahl legt einen um die Strecke $2l$ längeren Weg bis zum Punkt S_3 zurück als der an Netzebene 1 in B gebeugte Strahl bis zum Punkt S_2 , wobei $l=d\sin\theta$ ist. Entspricht $2l (=2d\sin\theta)$ der Wellenlänge λ , treffen die Sekundärstrahlen in S_2 und S_3 mit einer Wellenlänge Gangunterschied, das heißt in gleicher Phase auf und interferieren im Sinne einer Intensitätsverstärkung. [29]

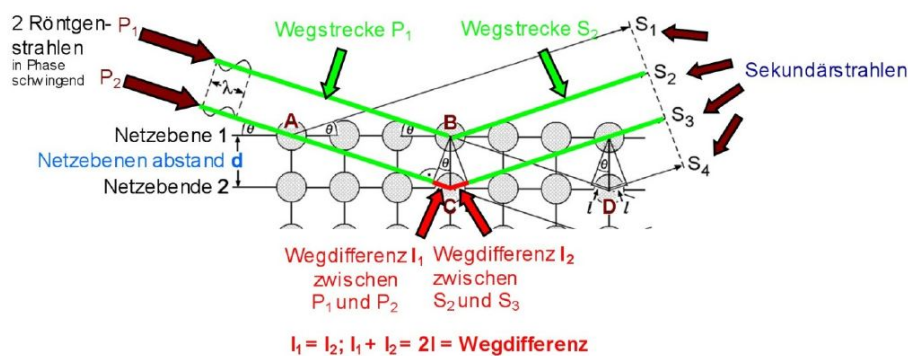


Abbildung 3.8: Prinzip der Röntgendiffraktometrie [29]

3.3.2.3 Ex-situ-Röntgendiffraktometrie

In der nachstehenden Abbildung 3.9 sind zwei verschiedene Anordnungen von Röntgenbeugungsverfahren dargestellt.

Bei der Bragg-Brentano-Anordnung befinden sich die Röntgenquelle Q und der Detektor D im Fokus des primären bzw. gebeugten Strahls. Für die Messung unter streifendem Einfall trifft der parallelisierte Primärstrahl immer im gleichen Winkel α auf die Probe. In beiden Messgeometrien wird die Intensität des gebeugten Strahls als Funktion der Detektorposition 2θ aufgezeichnet. Im Fall der GID-Geometrie bewirkt die Sollerblende SB, dass nur die unter dem Winkel 2θ gebeugte und sich zu den Kollimatorplatten parallel ausbreitende Strahlung vom Detektor erfasst wird. Hierdurch erfolgt eine deutliche Reduzierung der Halbwertsbreite der gemessenen Reflexe. [29]

Eine schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse für Bragg-Brentano- und GID-Messungen sind in Abbildung 3.9 angeführt. [29]

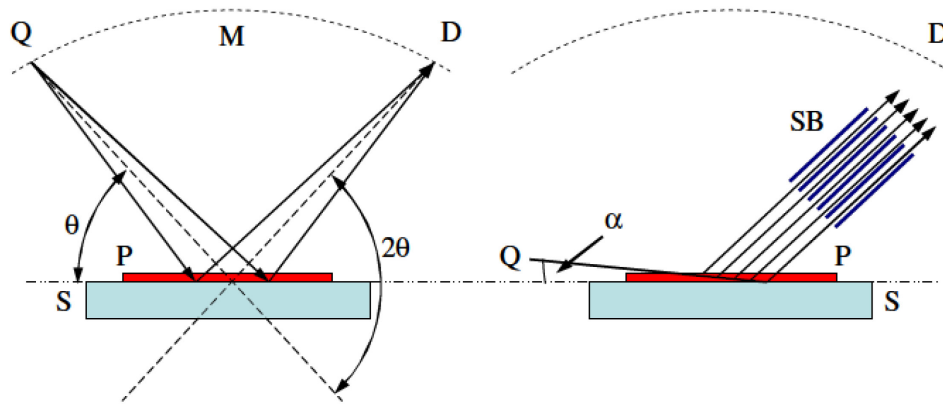


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse bei Röntgenbeugungsexperimenten in Bragg-Brentano- (links) und GID-Geometrie (rechts) [29]

Während beim Bragg-Brentano-Verfahren die Quelle und der Detektor synchron entlang des Messkreises um die Probe rotieren, wird bei Messungen unter streifendem Einfall nur der Detektor bewegt. Bei dünnen Schichten ergibt sich für Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie, dass sich das beugende Probenvolumen, aufgrund der mit steigendem Einfallswinkel zunehmenden Eindringtiefe des Primärstrahls im Laufe der Messung ändert. Mit sich erhöhenden Einfallswinkel des Primärstrahls, trägt ein immer geringerer Teil des Probenvolumens, aber ein zunehmend größerer Teil des Substrats, zur Beugung und damit zur Signalintensität bei. Im Gegensatz hierzu bleibt bei Messungen unter streifendem Einfall das zur Beugung beitragende Probenvolumen und somit auch das bestrahlte konstant. Bei der Analyse dünner Schichten ist daher die GID-Methode der Bragg-Brentano-Methode eindeutig vorzuziehen. Bei geeigneter Wahl des Einfallswinkels ist es möglich, die vom Substrat verursachten Beugungssignale vollkommen zu unterdrücken. [29]

3.3.2.4 In-situ Röntgendiffraktometrie

Dieses Verfahren ermöglicht eine kristallographische Phasenanalyse des während des Aufheizprozesses mit Selen oder Schwefel reagierenden Cu-In-Ga- Precursors. Dabei ist es möglich, die während der thermischen Prozessierung entstehenden Phasen zu analysieren. In Abbildung 3.10 ist der experimentelle Aufbau einer In-situ-Röntgendiffraktometrie schematisch skizziert. Dabei ist ersichtlich, dass die Probenstruktur vom primären Röntgenstrahl durchstrahlt wird. Es erfolgt eine Registrierung von der mit konstanter Heizrate aufgeheizten Probe gebeugten Strahlung von einem Flächendetektor. Die Integrationszeit

beträgt pro Aufnahme in etwa 19 s. Inklusive der für die Auslesung des Detektors benötigten Zeit durchläuft die Probe im Laufe einer Aufnahme ein Temperaturintervall von ungefähr 18 K. Um die erhaltenen zweidimensionalen Daten auf die gleiche Weise wie die mit Hilfe der zuvor vorgestellten Ex-situ-Verfahren erhaltenen Diffraktogramme auswerten zu können, erfolgt eine Integration radial entlang 2θ , der vom Detektor orts aufgelöst gespeicherten Daten. [29]

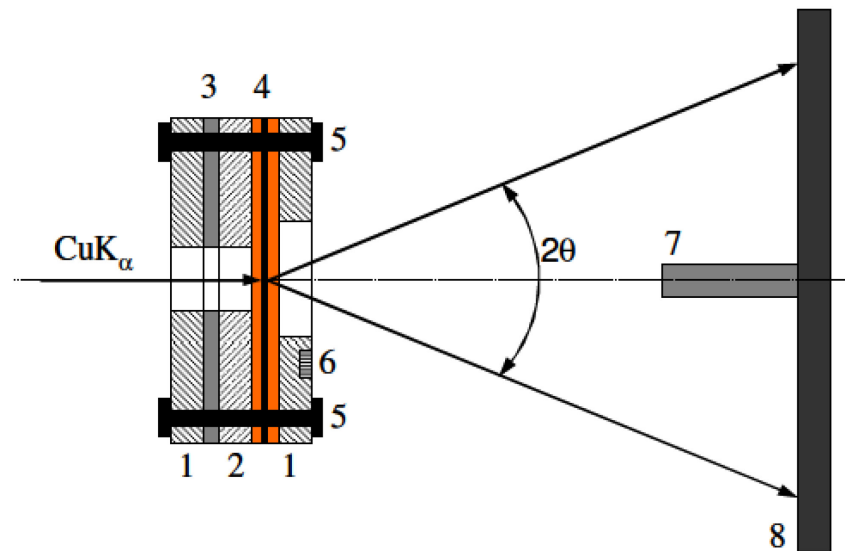


Abbildung 3.10: Prinzipskizze des Messaufbaus zur In-situ-Phasenanalyse der Selenisierung von Cu-In-Ga-Precursoren [29]

4. Versuchsaufbau

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde von der Firma EBNER Industrieofenbau eine Versuchsanlage zur Wärmebehandlung von metallischen Bändern zur Verfügung gestellt. Nachstehend erfolgt eine Vorstellung des verwendeten Versuchsofens und dessen Adaptierung.

4.1 Bestehende Versuchsanlage

Im Gegensatz zu allen bisher verwendeten Verfahren zur thermischen Behandlung und Selenisierung von CIGSe bedient man sich bei diesem Versuchsofen einer elektrischen Beheizung. Dabei erfolgt eine direkte Erwärmung des beschichteten Metallbandes. Es fungiert die Probe als elektrischer Leiter, welche mit Strom durchflossen wird. Dadurch ist eine genaue Einstellung der erforderlichen Wärmebehandlungstemperatur möglich. In Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 ist der Versuchsofen vor den Umbauarbeiten dargestellt. Das Herzstück des Versuchssystems ist ein Stahlkorpus der gasdicht verschweißt wurde. Um die Dichtheit zu gewährleisten, hat der Korpus zusätzlich eine Ausnehmung mit einer Gummidichtung. Durch das Aufsetzen des Deckels und Verschraubung ist es möglich, den Versuchsofen gasdicht zu halten. Die Überprüfung der Gasdichtheit erfolgt mit Hilfe eines H_2 -Drucktest. Dabei wurde der Ofen mit H_2 geflutet und durch die Schließung aller Auslassventile ein Überdruck im Ofeninnenraum erzeugt. Es konnte dabei auch nach einigen Stunden Standzeit kein Druckabfall erkannt werden. Auch das verwendete H_2 -Messgerät konnte keinen Gasaustritt feststellen.

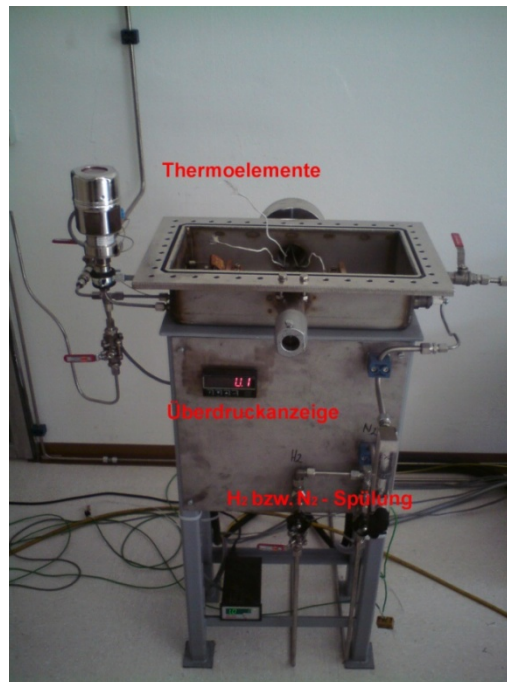


Abbildung 4.1: Versuchsofen vor Adaptierung

Im Inneren des Ofens befinden sich zwei Kupferklemmen zur Befestigung des Versuchsblechs. Diese Kupferbauteile dienen während der Untersuchung, zur Stromführung durch das Band. Zusätzlich sind Stromzuführungen für weitere Heizelemente vorhanden. Durch die Hinterseite des Korpus können mehrere Thermoelemente eingeführt werden.

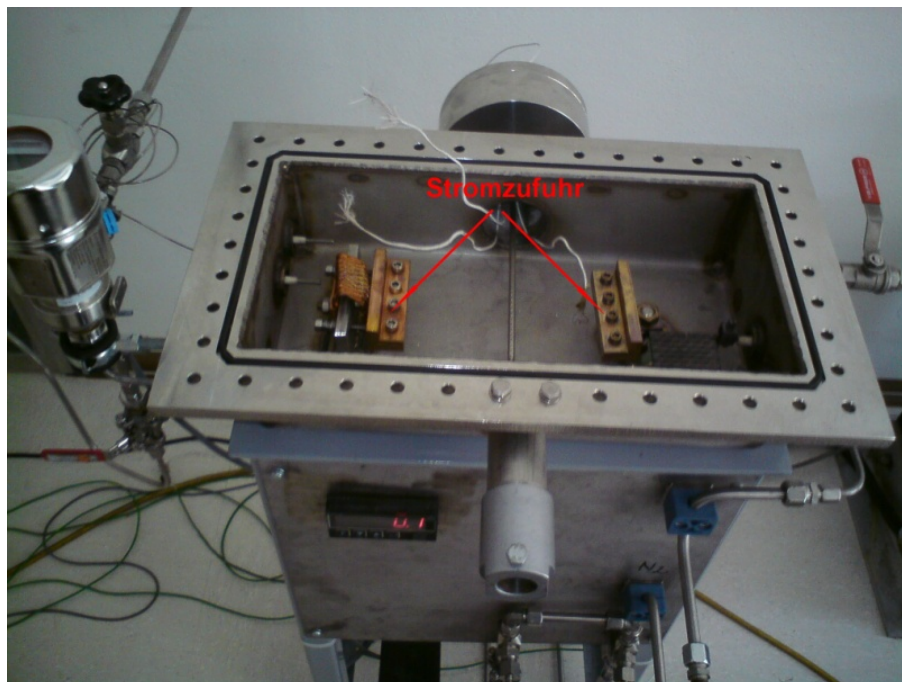


Abbildung 4.2: Darstellung des Versuchssaggregates mit Kupferklemmen

Aufgrund der toxischen Wirkung des bei der Selenisierung entstehenden Selenwasserstoffs, ist eine absolute Gasdichtheit der Anlage von größter Wichtigkeit. Um diese Gefahrenquelle zu beseitigen, wurde darauf verzichtet, mit Wasserstoff als Trägergas zu arbeiten. Stattdessen kam Stickstoff zum Einsatz. Trotz der Verwendung von N_2 als Transportgas für den Selendampf musste die Anlage gasdicht sein, um den Austritt des Selens zu verhindern. Zu diesem Zweck wurden einige Adaptierungen an der Anlage vorgenommen, welche nachfolgend erläutert sind.

4.2 Adaptierung der Versuchsanlage

Aufgrund der zuvor bereits erwähnten Probleme mit Selenwasserstoff ist eine absolute Gasdichtheit der Versuchsanlage unabdingbar, weshalb einige Umbauarbeiten und Adaptierungen an der Apparatur notwendig waren. Im Folgenden sind die wichtigsten Änderungen der Anlage aufgeführt.

4.2.1 Reaktionskammer

Um den Reaktionsraum und den damit verbundenen Selenverbrauch so gering wie möglich zu halten, kam eine aus Quarzglas bestehende Glaskammer zur Anwendung. Die Wahl, die Reaktionskammer aus Glas auszuführen, hat den Grund, dass eine Reaktion des Selens mit der Kammer verhindert werden sollte. Bei einer metallischen Kammer kann dies nicht gewährleistet werden. Diese Quarzglaskammer besteht aus einer oberen und einer unteren Hälfte. Der Oberteil der Glaskammer hat jeweils eine Öffnung für die Gaszufuhr und eine für die Abfuhr des überschüssigen Selens. Eine Öffnung am Unterteil des Glaskörpers dient zur gezielten Kühlung des thermisch und chemisch behandelten Probenkörpers. Die Oberschale der Reaktionskammer ist in Abbildung 4.3 ersichtlich. Das zu behandelnde Probenblech wird zwischen den beiden Glaskammerteilen positioniert.

4.2.2 Isolierung

Um die Abstrahlung der Temperatur der Glasreaktionskammer und damit eine unerwünschte Abkühlung des Bandes zu verhindern, erfolgt eine Ummantelung der Glasteile mit thermisch beständigen Platten. Zusätzlich dienen diese Isolierungsteile zur richtigen Positionierung der Glaskammer ober- bzw. unterhalb des eingespannten Bandes. Zusätzlich kann dadurch die Dichtheit der Reaktionskammer gewährleistet werden.

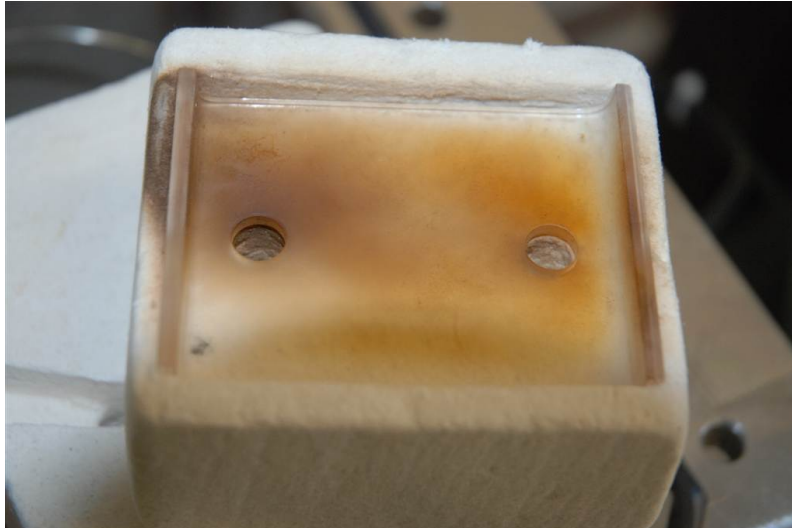


Abbildung 4.3: Oberschale der Reaktionskammer mit Isolierung

4.2.3 Selenheizung und Gaszuleitungen

Aufgrund der Toxizität des Selen und dessen Reaktionsprodukt mit dem Sauerstoff der Luft, erfolgt die Verdampfung des Metalls innerhalb der abgeschlossenen Versuchsapparatur. Wie in Abbildung 4.4 ersichtlich, wird die Verdampfung des Selen in einer Edelstahlkammer durchgeführt, wo eine Graphitplatte zur Beheizung zum Einsatz kommt. Von oben ragt ein Thermoelement in den Selenbehälter, wo die Temperatur der Selengasphase über dem entstehenden Metallbad gemessen wird.

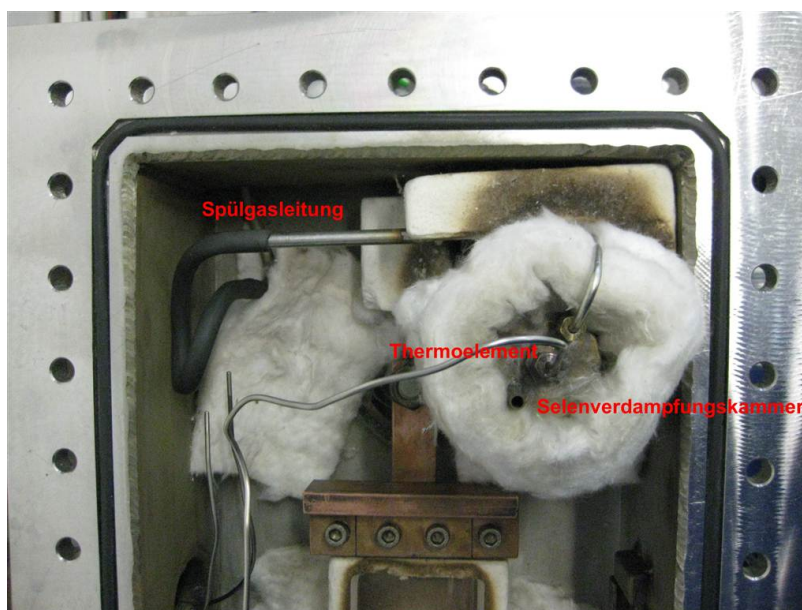


Abbildung 4.4: Darstellung der Selenverdampfungskammer

Um die Abkühlung des Selendampfes vom Selenpot zur Reaktionskammer zu verhindern, erfolgt eine elektrische Erwärmung der Glasrohrleitungen. Diese sind in Abbildung 4.5 dargestellt.



Abbildung 4.5: Glasrohre mit Heizung

4.2.4 Gasvorwärmung

Damit die Transportfähigkeit des Spülgases für den Selendampf gewährleistet werden kann, muss eine Vorwärmung des Spülgases erfolgen. Da diese, wie in Abbildung 4.6 zu sehen, außerhalb des Versuchsapparates nicht den gewünschten Erfolg brachte, wurde das Spülgasleitungsrohr unter die Heizplatte des Selenpots geführt. So ist es möglich, annähernd dieselbe Temperatur des Transportgases und des Selens zu gewährleisten.



Abbildung 4.6: Darstellung der Ex-situ-Spülgasvorwärmung

4.2.5 Kühleinheit

Das Ziel der thermischen Behandlung der gesputterten Proben ist es, die CIGSe-Phase herzustellen. Um eine Auflösung dieser Kristallphase nach Beendigung der Selenisierung und Wärmebehandlung weitestgehend zu verhindern, muss die Probe gezielt gekühlt werden. Zu diesem Zweck erfolgt die Kühlung mittels N_2 -Spülung auf der unbeschichteten Unterseite der Probe.

5. Experimentelle Untersuchungen

Als eines der größten Probleme dieser Versuchsanordnung stellte sich die gleichmäßige Temperaturführung und damit verbundene Temperaturkontrolle heraus. Als beste Möglichkeit eine konstante und exakte Regelung der gewünschten Temperaturen zu gewährleisten, dient die Steuerung über ein Niedrigfrequenzinfrarotregelsystem, welches Abweichungen von ein bis zwei Grad Celsius vom Sollwert sicherstellen kann. Da es sich jedoch bei der vorliegenden Versuchsanordnung um eine Pilotstudie handelte, sollte der Aufwand und damit die Kosten so gering wie möglich gehalten werden, weshalb auf eine Infrarotregleinheit verzichtet wurde. Um trotzdem eine gewisse thermische Stabilität und Gleichmäßigkeit des Versuchssystems sicherstellen zu können, erfolgten unzählige Untersuchungen mit verschiedenen Thermoelementen und Positionierung dieser auf der Probe. Zusätzlich wurde versucht, die Temperatur über die an das Probenmaterial angelegte Spannung zu regeln. Weiters sollte die Menge des benötigten Selens, sowie die kritische zum Transport des Selendampfes nötige Strömungsgeschwindigkeit und der richtige Zugabezeitpunkt des Selens, mit verschiedenen Untersuchungen in- und ex-situ festgestellt werden. Nach Bestimmung der wichtigsten Einflussfaktoren erfolgte eine Überprüfung der Effektivität der Selensierung mit einer gesputterten Stahlbandprobe.

5.1 Temperaturregelung

Durch verschiedene Untersuchungen soll die richtige Position eines Thermoelements auf der Probe gefunden werden, damit dieses möglichst wenig Einfluss auf den Erfolg der Wärmebehandlung und Selenisierung hat.

5.1.1 Spannungssteuerung

Die beste Möglichkeit auf eine Temperaturregelung durch niederfrequentes Infrarot zu verzichten und trotzdem die Probe zerstörungsfrei thermisch zu behandeln, stellt die Steuerung über eine vorab eingestellte Spannung dar. Zu diesem Zweck erfolgten verschiedene Versuche, um die für ein bestimmtes Temperaturprofil notwendige Spannungsregelung zu finden. Die Untersuchungen zeigten, dass bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten und immer gleichen Probenabmessungen diese Variante vergleichbare Ergebnisse liefert. Im vorliegenden Fall herrschen jedoch in der Reaktionskammer im Laufe des Versuchs viele unterschiedliche Strömungsbedingungen. Durch diese Schwankungen der Fluidströme und den damit verbundenen

Temperaturfluktuationen der elektrisch beheizten Probe ist es nicht möglich, eine exakte Steuerung über ein Spannungsprofil zu gewährleisten. Aufgrund des vorab ermittelten und eingestellten Spannungsverlaufes regelt das System bei Schwankungen der Temperatur nicht selbstständig nach und somit ist die benötigte Temperaturgleichmäßigkeit nicht erreicht. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 dargestellt. Bei diesen Versuchen wurde mit einer Aufheizrate von 2 K/s und einer Haltedauer auf 550 °C von fünf Minuten gearbeitet. Diese Temperaturrampe soll auch bei der Selenisierung der CIG-Probe zur Anwendung kommen, weshalb diese auch bei allen vorhergehenden Versuchen gleich gehalten wurde. Alle neun Versuche erfolgten mit jeweils neuen Proben aus Stahlband der Qualität 1.4016, welches als Substratmaterial der CIG-Proben dient, durchgeführt um möglichst praxisrelevante und verwertbare Ergebnisse zu erhalten. Dabei wurde die Positionierung der Thermoelemente immer an derselben Stelle des Probenblechs durchgeführt. Das Aufbringen des Steuer- und Kontrollelementes erfolgte gegenüberliegend voneinander in der Mitte der Probe, was in Abbildung 5.1 ersichtlich ist.



Abbildung 5.1: Position des Kontroll- bzw. Steuerelement

Mit Ausnahme des ersten Versuchs sind die Temperaturverläufe aller Experimente sehr gleichmäßig. Vergleicht man jedoch die Spannungsverläufe, so sind diese teils sehr unterschiedlich. Aus diesem Grunde wurde festgestellt, dass für die vorliegende Selenisierungsapparatur eine Temperaturregelung mit Hilfe der Spannungssteuerung nicht möglich ist.

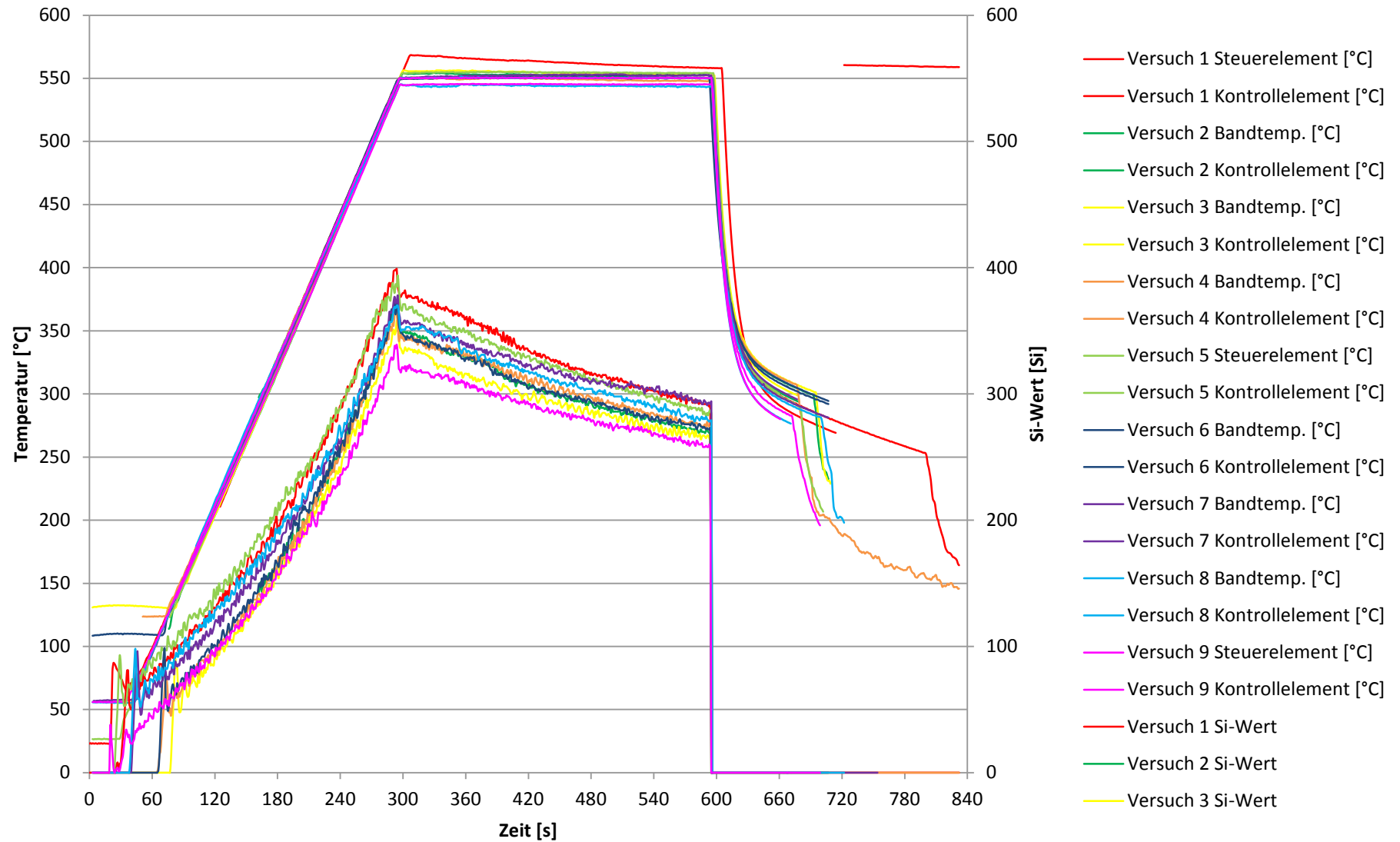


Abbildung 5.2: Bestimmung der Spannungswerte bei 550 °C; Si-Wert entspricht der benötigten Spannung zum Aufheizen der Probe

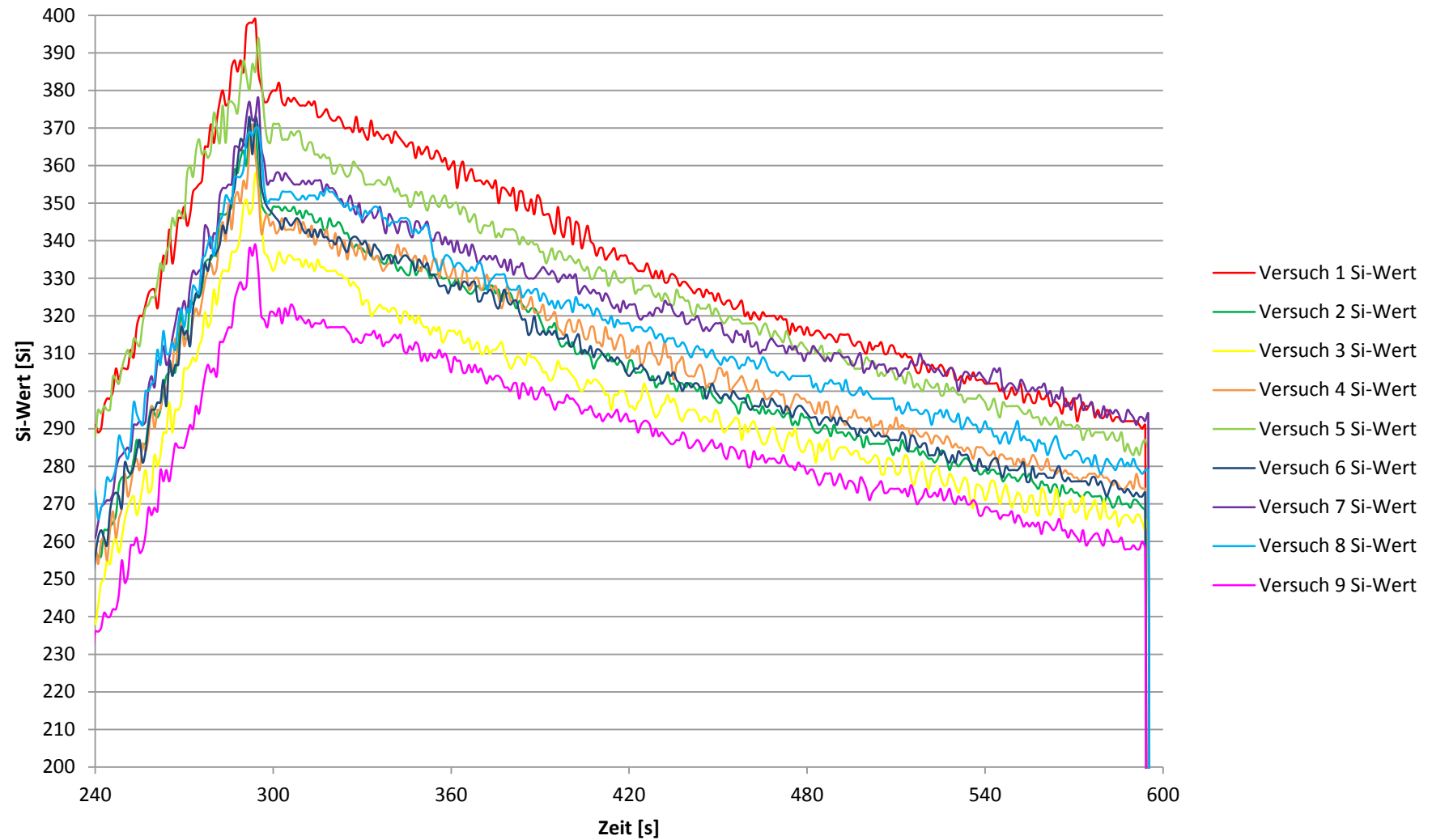


Abbildung 5.3: Spannungswerte bei 550 °C

5.1.2 Positionierung der Thermoelemente

Durch die Sputterung der Proben ergibt sich ein Konzentrationsprofil mit bester Homogenität in der Mitte der Probe. Bei immer gleicher Positionierung der Thermoelemente ist jedoch die Teilung der Proben in der Mitte zulässig, wodurch sich eine erhebliche Kostenersparnis ergibt. Zu diesem Zweck wurden die 100 mm x 100 mm gesputterten Proben in der Hälfte geteilt. Dadurch war es notwendig, das Steuerelement auf der Außenseite im Bereich der abfallenden Homogenität der CIG-Beschichtung zu befestigen. Eingehend sollte die Temperaturgleichmäßigkeit über die Breite der Probe festgestellt werden. Dazu erfolgte eine Reihe von Versuchen mit unterschiedlichen Positionierungen der Thermoelemente auf der Blechprobe. Da alle durchgeführten Experimente bis zum finalen Setup den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden, sollen nachstehend nur die endgültigen Ergebnisse, welche die Temperaturgleichmäßigkeit widerspiegeln, dargestellt werden. Die untersuchten Probenbereiche sind in Abbildung 5.4 zu sehen.

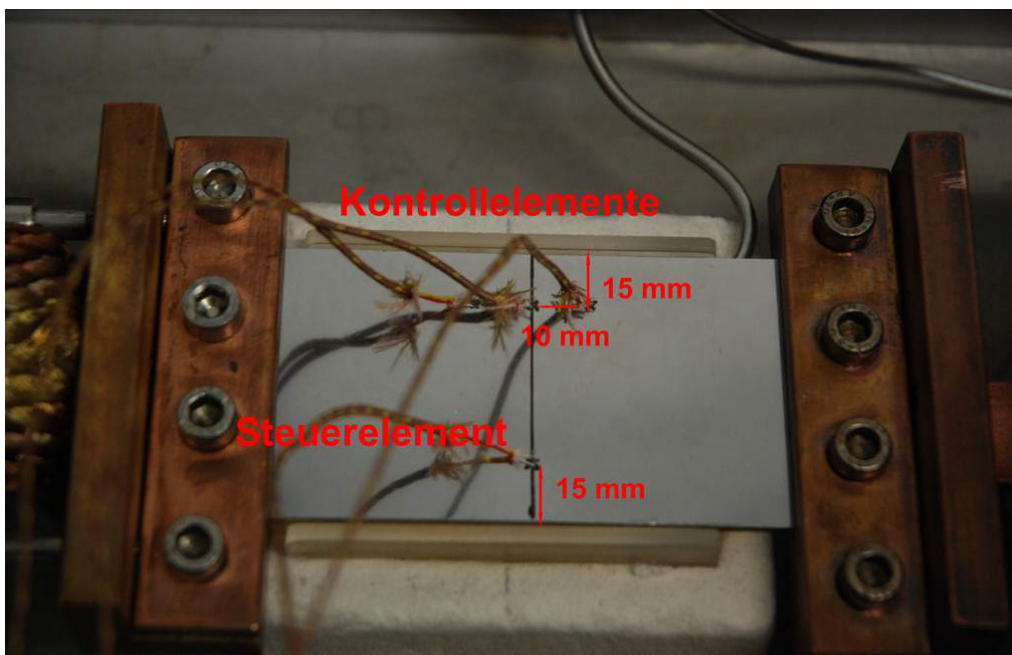


Abbildung 5.4: Positionierung der Thermoelemente

Um die gegenseitige Beeinflussung der Thermoelemente zu verhindern, wurden Versuche mit jeweils einer Position des Thermoelements durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen kamen jeweils ein Steuer- und ein Kontrollelement zum Einsatz.

- **Kontrollelement links**

In der nachstehenden Abbildung 5.5 ist ein Stahlblech mit angebrachten Thermoelementen dargestellt. Das Steuerelement dient zur Regelung der Temperatur und das Kontrollelement hat die Aufgabe, die Temperatur auf der gegenüberliegenden Seite zu messen, um so die Temperaturdifferenz der beiden Probeseiten zu bestimmen.

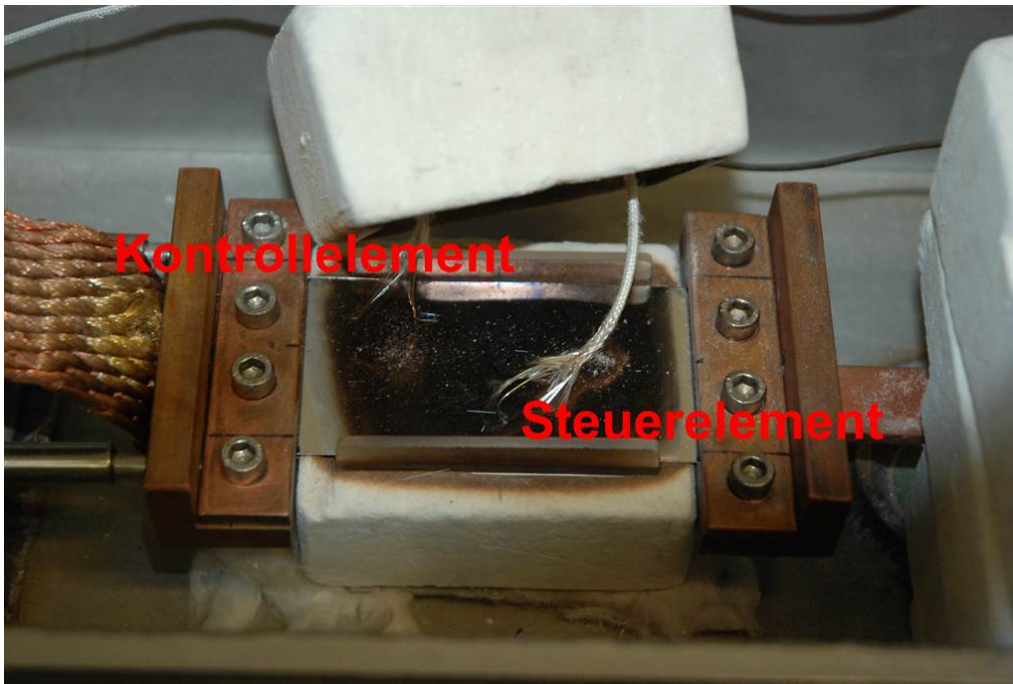
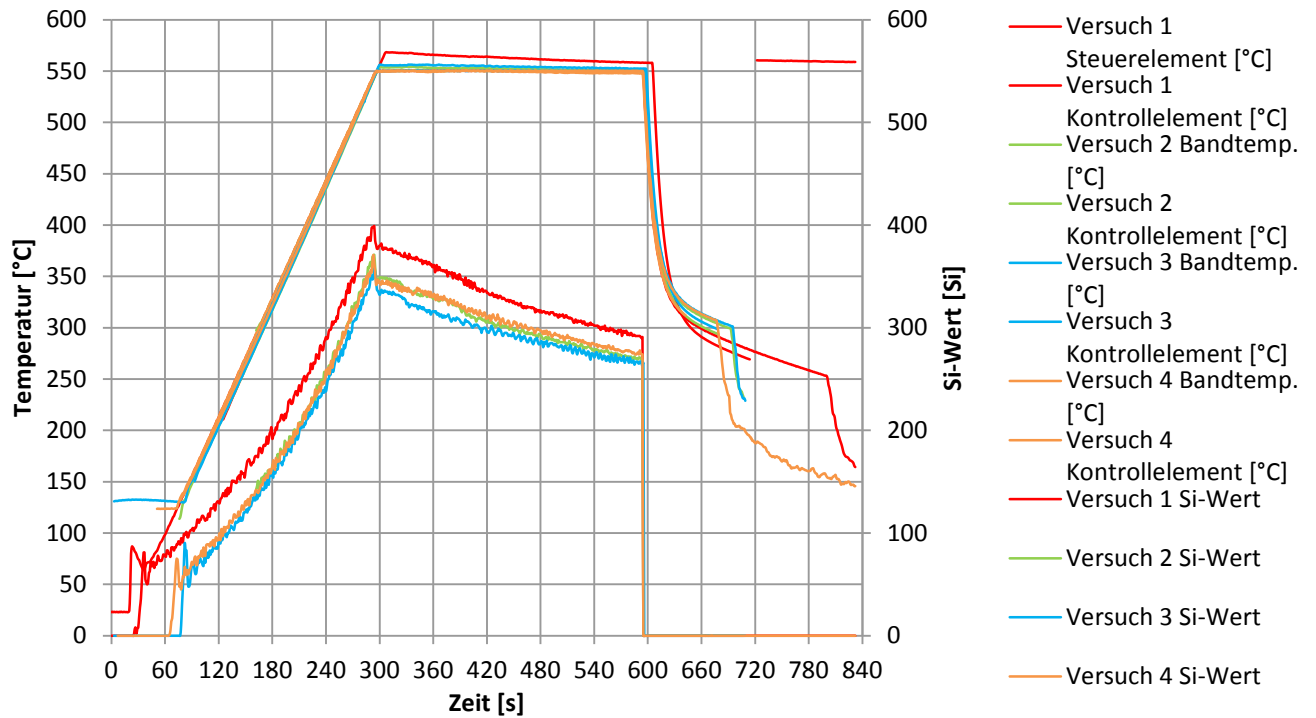


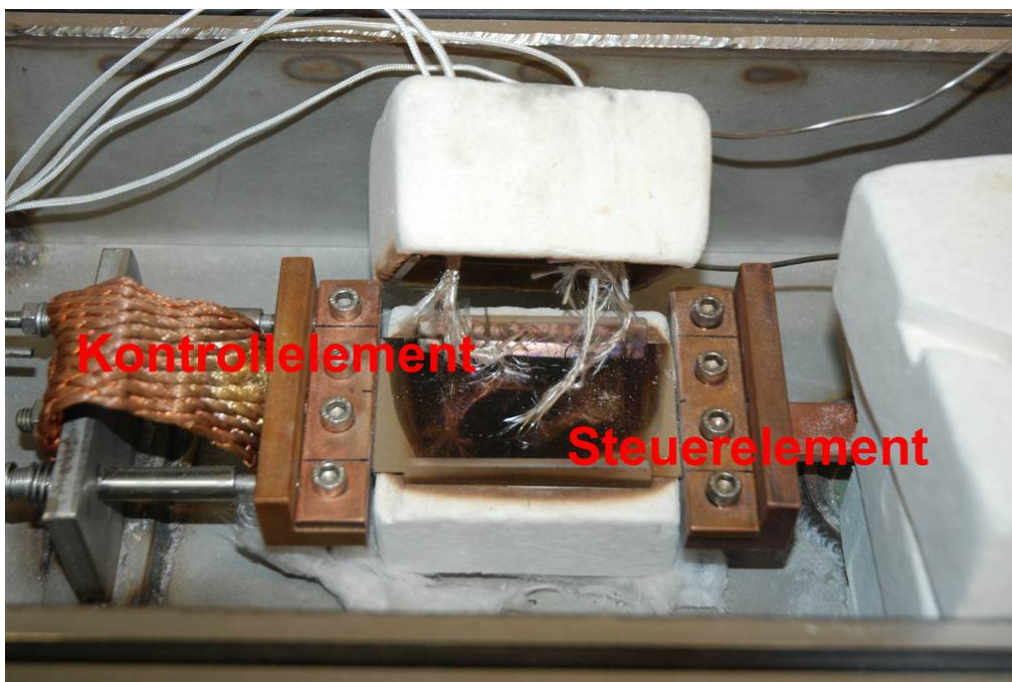
Abbildung 5.5: Versuchsanordnung mit dem Kontrollelement links

Die in Abbildung 5.6 ersichtlichen Temperaturkurven der Steuer- und Kontrollelemente zeigen sehr geringer Abweichungen von der angestrebten Solltemperatur von 550 °C. Bei Versuch 1 handelt es sich um einen Ausreißer, bei dem sich die Schweißstelle des Thermoelements von der Probenoberfläche löste.



- **Kontrollelement mitte**

Bei diesem Aufbau wurde das Kontrollelement am mittleren Bereich des Probenahmeteils genau gegenüber des Steuerelements positioniert, was in Abbildung 5.7 dargestellt ist.



Entgegen der Versuchsreihe im linken Probenbereich kam es in der Mitte zu keinerlei Probleme bei mit den Thermoelementen. Wie in Abbildung 5.8 zu sehen, sind die Temperaturunterschiede der Thermoelemente bei allen Versuchen sehr gering und bewegen sich im Toleranzfeld von $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

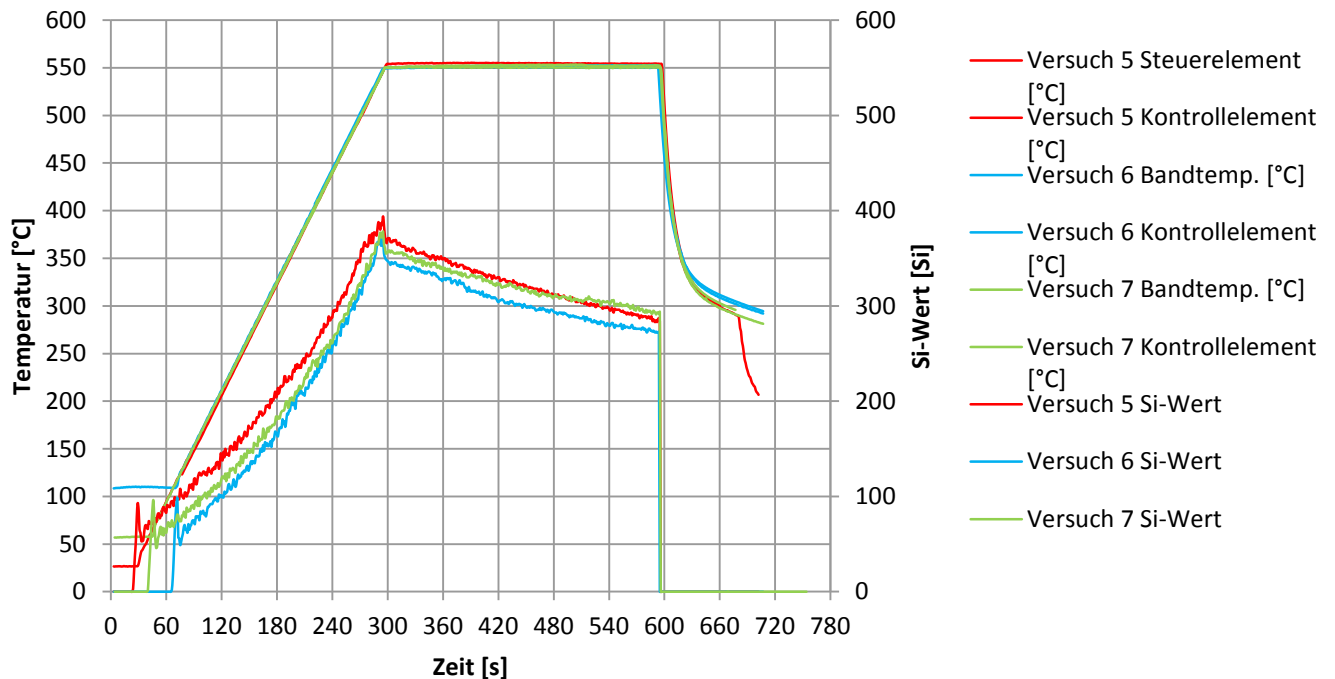


Abbildung 5.8: Temperaturverlauf über die Zeit - Versuchsanordnung mit dem Kontrollelement in der Mitte

- **Kontrollelement rechts**

Um einen möglichst großen Probenbereich auf Temperaturgleichmäßigkeit zu überprüfen, erfolgten weitere Versuche am rechten Rand der bevorzugten Probenahmezone. Das Kontrollelement, auf der rechten Seite angebracht, ist in Abbildung 5.9 dargestellt.



Abbildung 5.9: Versuchsanordnung mit dem Kontrollelement rechts

Auch bei dieser Anordnung der Thermoelemente befinden sich die Temperaturunterschiede im Toleranzbereich, was in der nachstehenden Abbildung 5.10 ersichtlich ist.

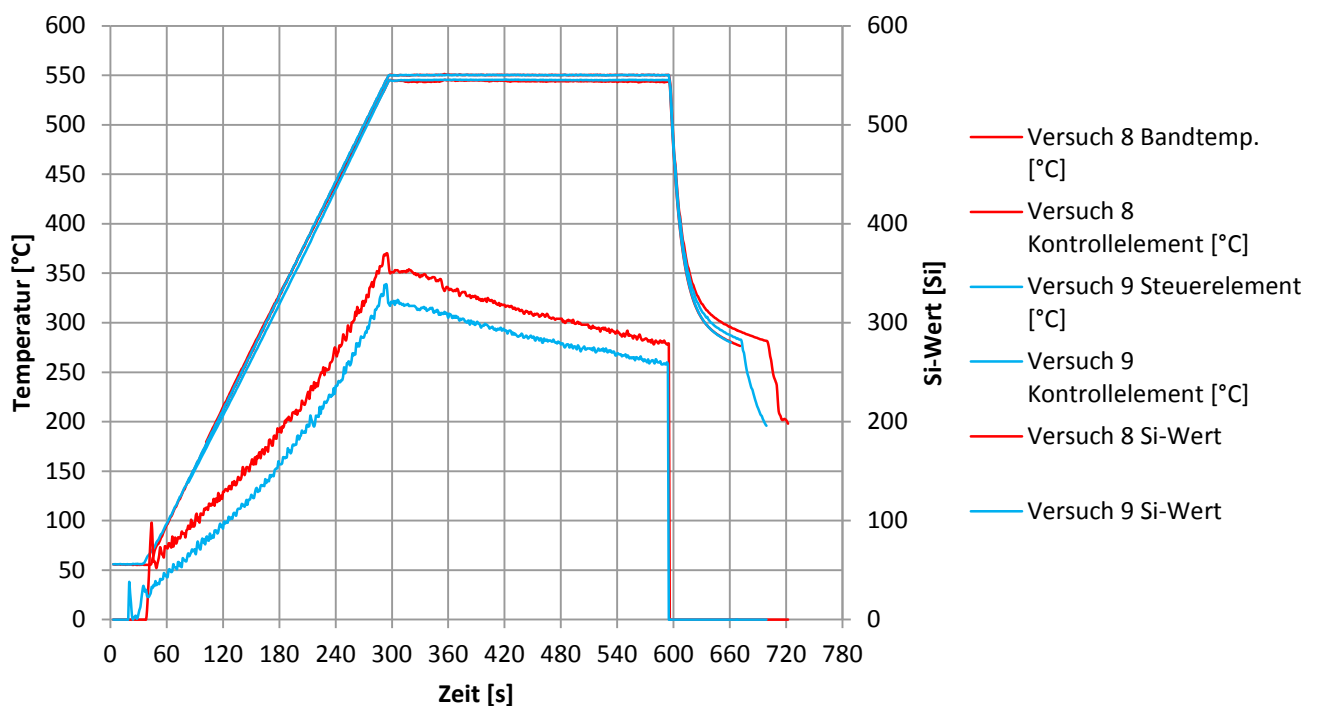


Abbildung 5.10: Temperaturverlauf über die Zeit - Versuchsanordnung mit dem Kontrollelement rechts

5.2 Selenverdampfungsversuche

Um die benötigte Dauer zum Verdampfen des metallischen Selen festzustellen und damit den richtigen Zugabezeitpunkt bei der Selenisierung des CIG-Bandes zu ermitteln, wurden eine Reihe Versuche durchgeführt. Die Bestimmung des Verdampfungszeitpunktes des Selen erfolgte durch Verdampfungsversuche einerseits in einem beheizten Reagenzglas und andererseits in der Versuchsanordnung selbst. Zusätzlich sollte die benötigte Selenmenge sowohl theoretisch als auch praktisch ermittelt werden.

5.2.1 Theoretische Bestimmung der Selenmenge

Um die zur Selenisierung der gesputterten CIG-Proben nötige Mindestmenge an Selen zu bestimmen, werden die Analysedaten der Schichtstärken der drei Schichten Cu, In und Ga herangezogen. Nachfolgend ist die Berechnung der nötigen Selenmenge bei stöchiometrischer Zusammensetzung der CIGSe_2 -Phase dargestellt.

- Massenprozent Se im $\text{Cu}(\text{In}_{75}\text{Ga}_{25})\text{Se}_2$

$$M(\text{Cu}) = 64 \text{ g / mol}$$

$$M(\text{In}) = 115 \text{ g / mol}$$

$$M(\text{Ga}) = 69 \text{ g / mol}$$

$$M(\text{Se}) = 79 \text{ g / mol}$$

$$\% \text{Se} = \frac{2 \cdot M(\text{Se})}{M(\text{Cu}) + 0,75 \cdot M(\text{In}) + 0,25 \cdot M(\text{Ga}) + 2 \cdot M(\text{Se})}$$

$$\underline{\underline{\% \text{Se}}} = \frac{2 \cdot 79}{64 + 0,75 \cdot 115 + 0,25 \cdot 69 + 2 \cdot 79} = \underline{\underline{48,55}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\text{CIG} : \text{Se} \cong 1 : 1}}$$

- Theoretische Se-Menge

Schichtdicken laut Analyse: vgl. Kapitel 3.2

$$\left. \begin{array}{l} - \text{ Cu} = 192 \text{ nm} \\ - \text{ Ga} = 106 \text{ nm} \\ - \text{ In} = 320 \text{ nm} \end{array} \right\} \rightarrow \text{Schichtstärke gesamt} = 620 \text{ nm}$$

Probenoberfläche: 100 mm x 50 mm = 5000 mm²

$$V(\text{Cu}) = 5000 \cdot 192 \cdot 10^{-6} = 0,96 \text{ mm}^3$$

$$V(\text{In}) = 5000 \cdot 320 \cdot 10^{-6} = 1,6 \text{ mm}^3$$

$$V(\text{Ga}) = 5000 \cdot 106 \cdot 10^{-6} = 0,54 \text{ mm}^3$$

$$\underline{\underline{\text{Gesamt volumen} = 3,1 \text{ mm}^3 = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3}}$$

$$\rho(\text{Cu}) = 8,92 \text{ g / cm}^3$$

$$\rho(\text{In}) = 7,31 \text{ g / cm}^3$$

$$\rho(\text{Ga}) = 5,90 \text{ g / cm}^3$$

$$m(\text{Cu}) = \rho(\text{Cu}) \cdot V(\text{Cu}) = 0,0086 \text{ g}$$

$$m(\text{In}) = \rho(\text{In}) \cdot V(\text{In}) = 0,0117 \text{ g}$$

$$m(\text{Ga}) = \rho(\text{Ga}) \cdot V(\text{Ga}) = 0,00313 \text{ g}$$

$$\underline{\underline{m(\text{CIG}) = m(\text{Cu}) + m(\text{In}) + m(\text{Ga}) = 0,02343 \text{ g}}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{m(\text{CIG}) : m(\text{Se}) = 1 : 1 \Rightarrow m(\text{Se}) = 0,02343 \text{ g}}}$$

Dies entspricht der theoretisch zur stöchiometrischen Bindung des Cu, In und Ga in die CIGSe-Phase erforderliche Se-Menge. Da jedoch, durch den Versuchsaufbau bedingt, ein gewisser Verlust beim Selenverdampfen und -transportieren zu erwarten ist, soll mit einem deutlichen Überschuss gearbeitet werden, der mindestens der zehnfachen theoretischen Selenmenge entspricht. Tatsächlich erfolgte bei allen Versuchen die Durchführung mit einer Masse von 5 g Selen.

5.2.2 Verdampfung des Selen im Reagenzglas

Die Ermittlung des Selenverdampfungszeitpunktes erfolgte mit Hilfe eines beheizten Reagenzglases unter einem Abzug. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

Durch Anlegen einer Spannung an der Heizspirale erwärmt sich mit der Zeit das metallische Selen im Reagenzglas. Zusätzlich ist es möglich, eine Temperatur-Zeit-Kurve aufzunehmen. Die Bestimmung des Zeitpunktes der Selenverdampfung erfolgt empirisch durch Beobachtung des aufschmelzenden Selen im Reagenzglas.

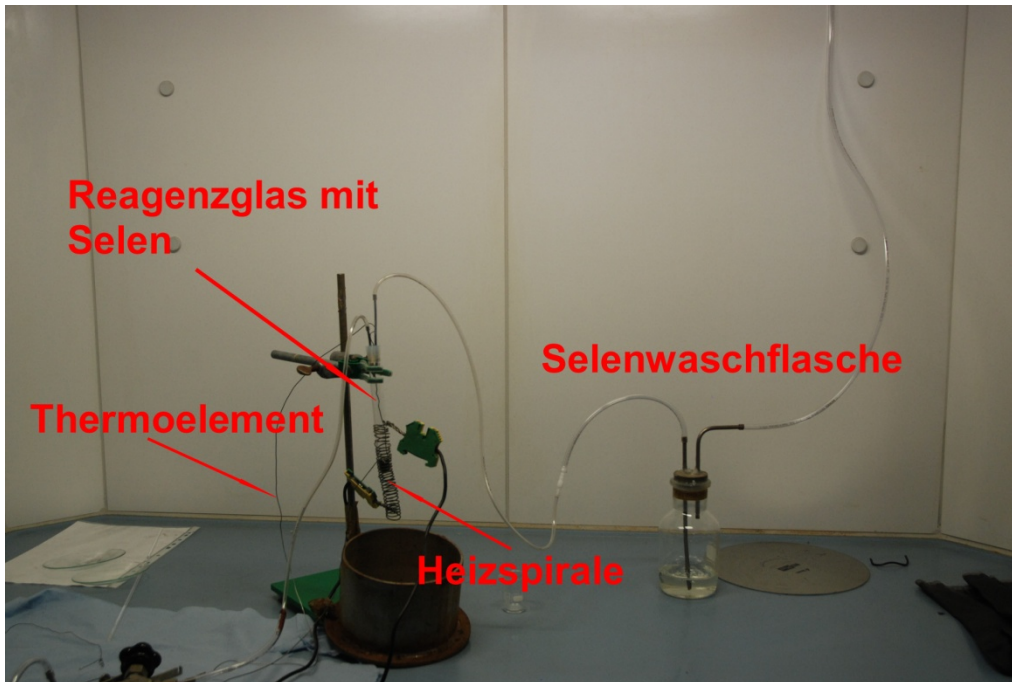


Abbildung 5.11: Versuchsaufbau zur Selenverdampfung im Reagenzglas

Die nachstehende Abbildung 5.12 zeigt den Temperaturverlauf während des Verdampfungsversuchs. Der Bereich B markiert den Zeitpunkt der Dampfentwicklung oberhalb des Metallbades. Die Verdampfung ist in Abbildung 5.13 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Schmelz- bzw. Verdampfung des Selen mindestens 30 Minuten in Anspruch nimmt. Dies ist beim Selenisieren der CIG-Proben zu beachten.

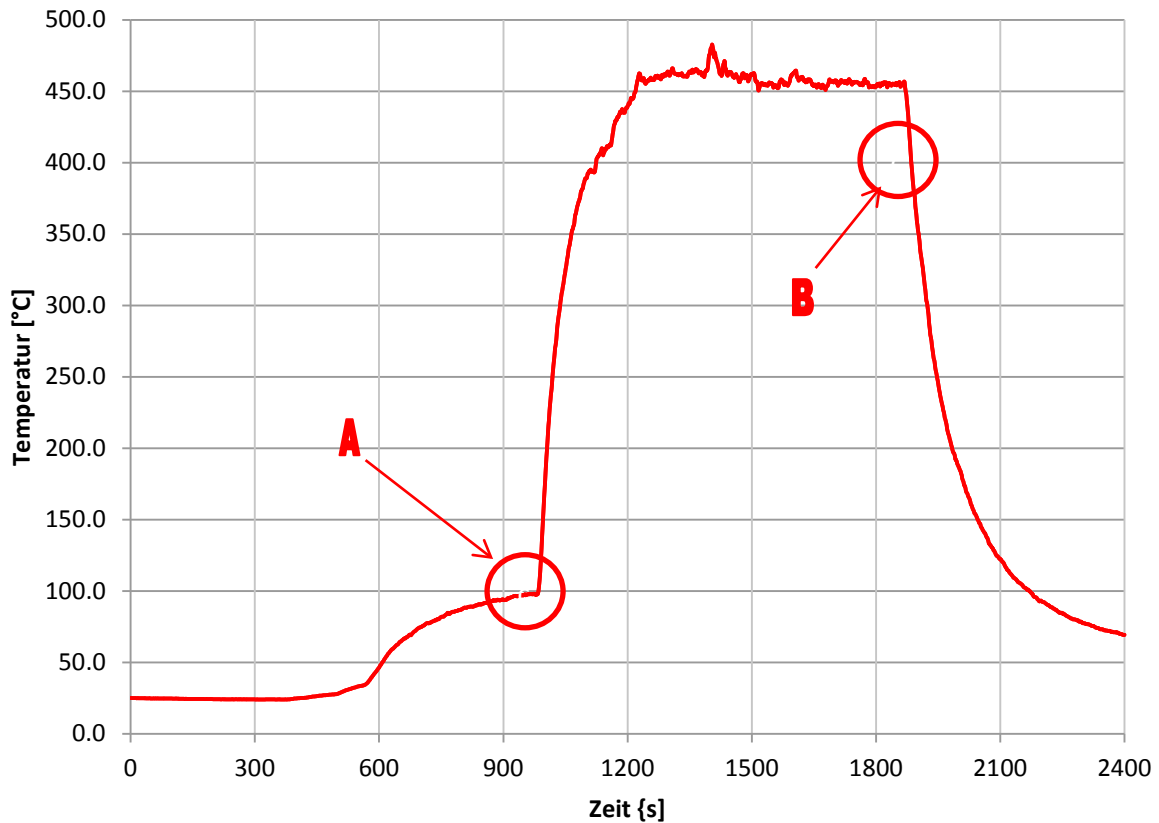


Abbildung 5.12: Temperaturverlauf des Selenverdampfungsversuchs beim Reagenzglasversuch: A...Schmelzpunkt Selen, B...Verdampfungspunkt Selen

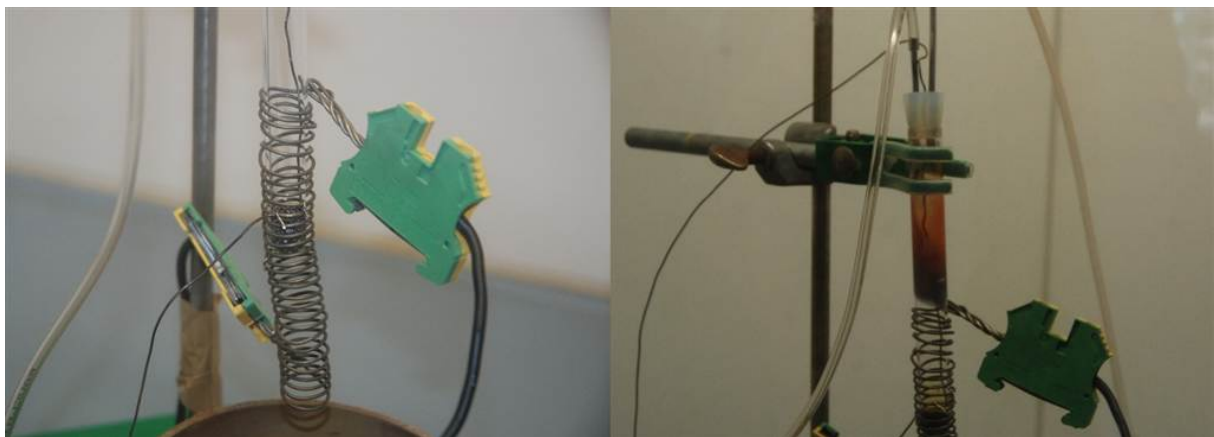


Abbildung 5.13: Versuchsaufbau beim Selenverdampfungsversuch: links: Schmelzpunkt; rechts: Verdampfungspunkt

5.2.3 Verdampfung des Selens in der Versuchsanlage

Nach der Bestimmung der Verdampfungsdauer des Selens in einem Reagenzglas erfolgte die experimentelle Bestimmung des Zeitpunktes des ersten Selendampfaustritts aus der Selenverdampfungskammer der Versuchsanlage. Zu diesem Zweck wurde die

Versuchsanlage zu Selenisierung unter dem Abzug neu aufgebaut und angeschlossen, was in Abbildung 5.14 dargestellt ist.

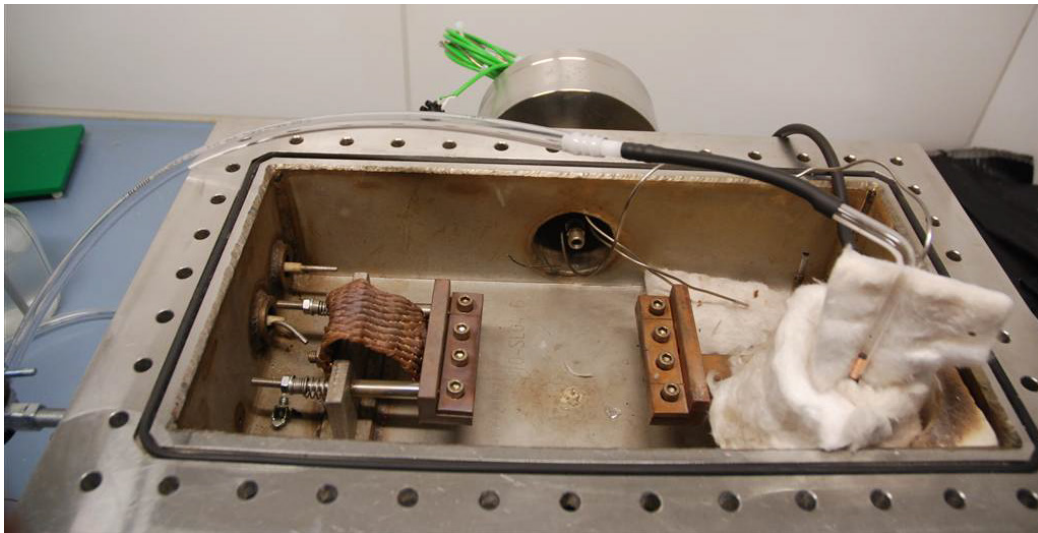


Abbildung 5.14: Selenisierungsapparatur unter Abzug zur Bestimmung des Verdampfungszeitpunktes

Die nachstehende Abbildung 5.15 zeigt einerseits den Start der Selenverdampfung und andererseits den Beginn des Selenaustritts aus der Verdampfungskammer. Wie auch schon im Reagenzglas, ist auch bei diesem Versuch ein Dampfaustritt nach rund 35 bis 40 Minuten nach Beginn des Selenerwärmens zu erkennen.



Abbildung 5.15: Versuchsanordnung zur Selenverdampfung (links: Beginn der Selenverdampfung; rechts: Beginn des Selendampfaustritts aus der Verdampfungskammer)

5.3 Thermische Behandlung und Selenisierung der ClG-Stahlbandprobe

Nach Bestimmung des Einflusses der Thermoelemente und deren unterschiedlichen Positionen auf der Probe und jener der nötigen Selenemenge und deren Zugabezeitpunkt

erfolgte der Hauptversuch mit der gesputterten CIG-Probe. Da es sich bei der vorliegenden Arbeit um eine Machbarkeitsstudie bzw. Entwicklung einer Pilotanlage handelte, sollte mit diesem Versuch die prinzipielle Durchführbarkeit der Selenisierung in der vorhandenen Versuchsanlage gezeigt werden. Dabei galt es zu beweisen, dass die Möglichkeit besteht, eine Probe oder zumindest einen gewissen Bereich der Probe thermisch zu behandeln und mit Selen zu Cu(In,Ga)Se_2 umzusetzen.

In der nachstehenden Abbildung 5.16 ist die eingespannte gesputterte CIG-Probe vor der thermischen Behandlung mit Selen dargestellt. Bei diesem Versuch war besonders darauf zu achten, so schnell wie möglich die Probe mit dem Thermoelement zu versehen und zu evakuieren, um die Bildung unerwünschter Oxide weitestgehend zu vermeiden.



Abbildung 5.16: Darstellung der gesputterten CIG-Probe

Nach dem Schließen der Versuchsanlage und dem Evakuieren beginnt die Erwärmung des Selens im Selen-Gefäß. Abbildung 5.17 zeigt die Verläufe der Bandtemperatur, der Temperatur innerhalb des Se-Tiegels und jenen der Heizspirale zur Gasvorwärmung des Selentransportgases zur Probe hin. Aus diesen Verläufen ist zu erkennen, dass eine gewisse Zeit benötigt wird, ehe das Selen im Tiegel verdampft und in der Reaktionskammer zur Verfügung steht. Daher ist auch der relativ späte Anstieg der Bandtemperatur im Vergleich zu den beiden anderen Temperaturverläufen zu erklären. Die rote Kurve entspricht jener der Transportgasvorwärmung, welche direkt unter dem Se-Gefäß angebracht ist und die grüne Linie stellt den Temperaturanstieg über die Zeit im Se-Tiegel selbst dar. Wie auch bei den anderen Versuchen, wurde hier mit einer Temperaturrampe von 2 K/s gearbeitet. Die Haltezeit auf den vorgegebenen 550 °C betrug 5 Minuten. Nach Ende der Selenierungsphase erfolgte eine rasche Abkühlung auf Raumtemperatur, um eine eventuelle Phasenauflösung oder -neubildung zu unterdrücken bzw. zu minimieren.

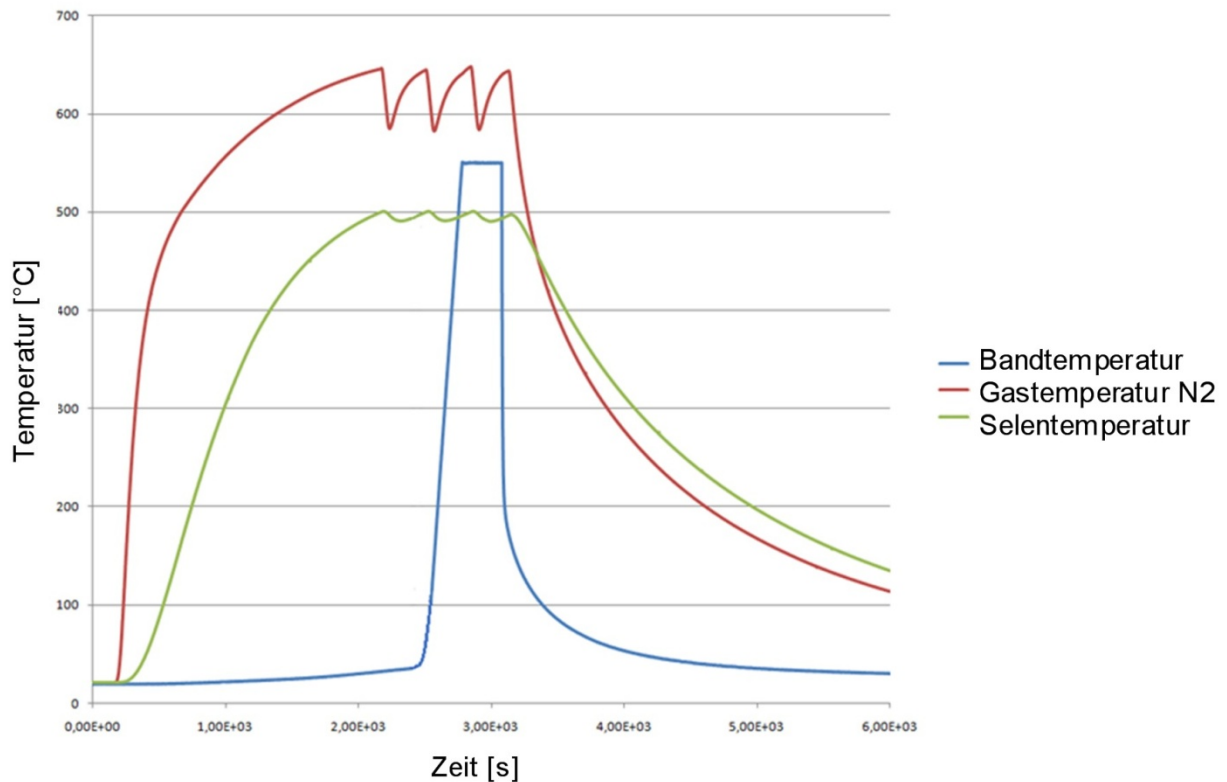


Abbildung 5.17: Temperaturverläufe bei der Selenisierung der CIG-Probe

Nach einer genügend langen Nachspülung mit Stickstoff, um alles eventuell in der Anlage verbliebene Selen zu entfernen, erfolgte die Probeentnahme aus der Versuchsanlage. Um die behandelte Oberfläche nicht zu zerstören und eine mögliche Oberflächenoxidation oder andere Reaktionen zu unterbinden, wurde die Probe sofort nach Entnahme in einen eigens dafür konzipierten Probenbehälter verpackt und dieser mit Stickstoff gespült.

Abbildung 5.18 und Abbildung 5.19 zeigen die Versuchsobjekte vor bzw. nach dem thermischen und chemischen Prozess. Das Aussehen der Probe nach der Selenisierung lässt darauf schließen, dass sich beim Gaseintritt eine Anhäufung von Selen gebildet hat, was sehr deutlich durch den dunklen Bereich zu sehen ist.



Abbildung 5.18: CIG-Probe vor der Selenisierung

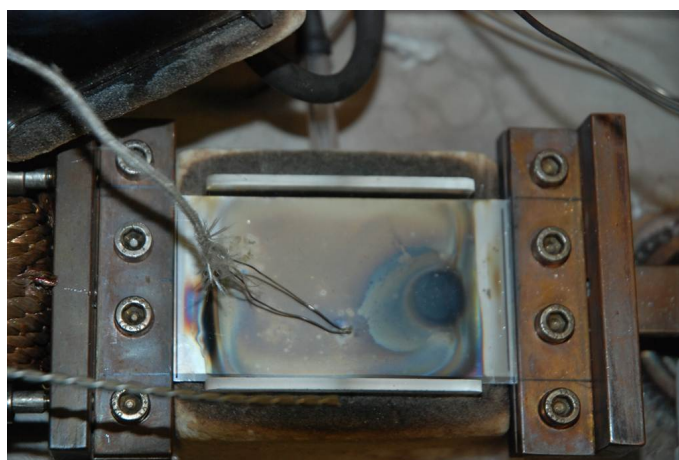


Abbildung 5.19: CIG-Probe nach der Selenisierung

Der Verdacht der Bildung eines Selen-Hot-Spots bei der thermischen Behandlung, sollte sich bei der durchgeführten röntgenografischen und mikroskopischen Untersuchung bestätigen.

6. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden wird ein Überblick von den Ergebnissen der röntgenografischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der selenisierten Probe gegeben. Einleitend erfolgt die Darstellung der erhaltenen Daten der Eingangsanalysen der unbehandelten CIG-Probe.

6.1 Eingangsanalyse der gesputterten Probe

Um die Gleichmäßigkeit der Cu-, Ga- und In-Schichtbestandteile der Probe festzustellen erfolgte die Untersuchung der Probenoberfläche mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie. Dabei wurde sowohl eine grafische Darstellung der Probenoberfläche, als auch eine elementspezifische Untersuchung der beschichteten Probe durchgeführt.

6.1.1 Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop

Zur Feststellung der Homogenität der gesputterten Schichten von Cu, In und Ga erfolgte eine Charakterisierung eines Teils der Probenoberfläche mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie. Hierbei wurden mehrere Probenbereiche mikroskopisch untersucht, welche alle ähnliche Resultate lieferten. In Abbildung 6.1 ist das Ergebnis der REM-Untersuchung eines Probenbereichs dargestellt, der die homogene Schichtverteilung zeigt. In Tabelle 6.1 sind die Zusammensetzungen der unterschiedlichen Probenbereiche gegeben. Dabei ist zu erkennen, dass bei allen drei untersuchten Spektren der Sauerstoffgehalt relativ hoch ist, was durch den Kontakt mit der Atmosphäre bei der Probenvorbereitung zu erklären ist. Bezüglich des Ga-Gehalts zeigt sich ähnlich wie beim Sauerstoff eine gleichmäßige Verteilung bei allen drei untersuchten Spektren. Das dargestellte Spektrum 1 lässt im Gegensatz zu den beiden anderen einen deutlich Cu-Gehalt erkennen, welcher sich durch die Besputterung mittels Cu-Ga-Target ergibt. Das Spektrum 2 liefert einen hohen Gehalt an Molybdän, welches aus der Pufferschicht unterhalb der Absorberschicht stammt. Spektrum 3 stellt ein Indiumkorn dar. Dieses ist durch die abschließende Sputterung der Probe mit Indium zu erklären.

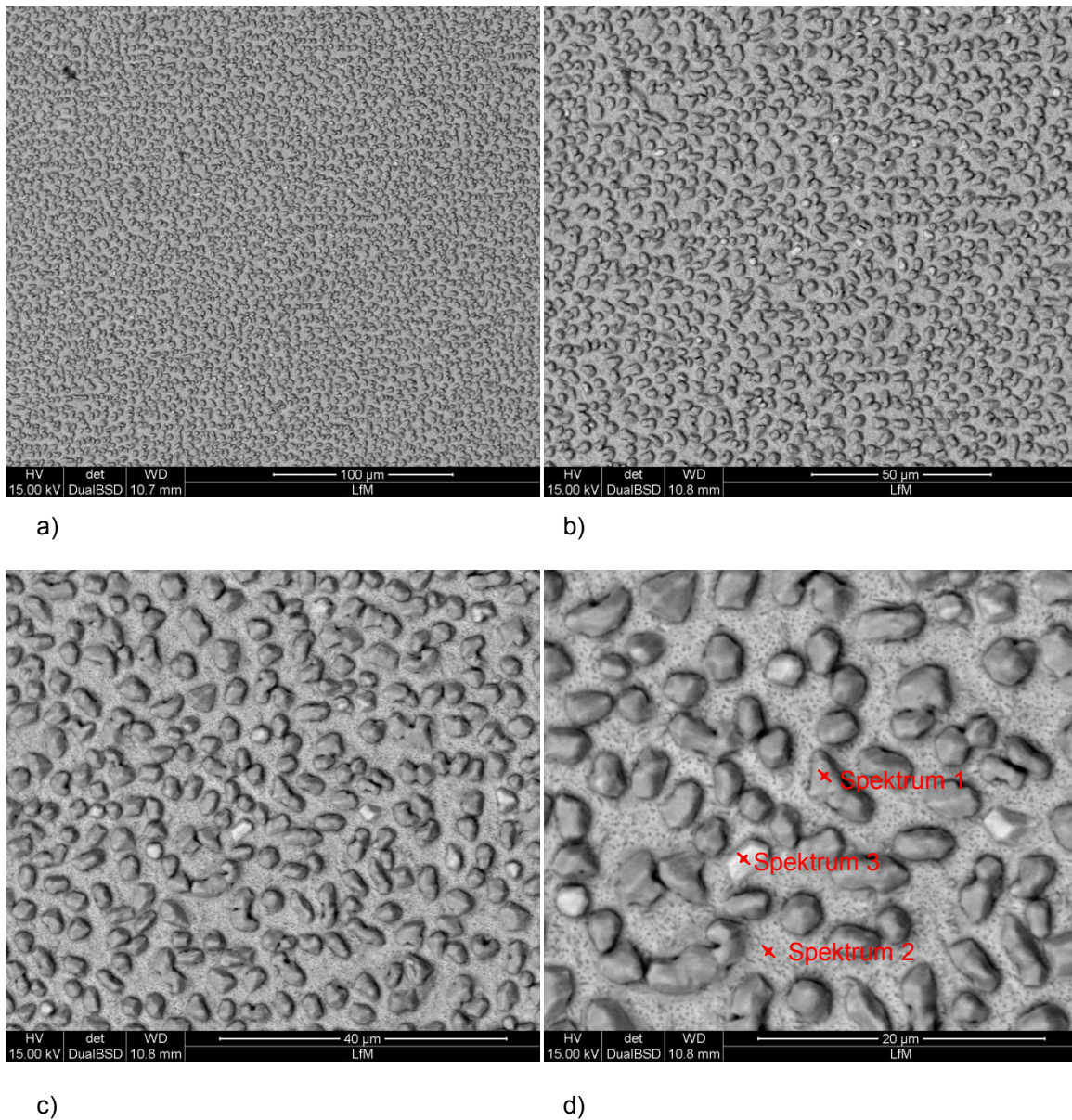


Abbildung 6.1: REM-Aufnahme der unbehandelten CIG-Probe: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000

Tabelle 6.1: Zusammensetzung der unbehandelten Probe

	O [Atom%]	Ga [Atom%]	Cu [Atom%]	In [Atom%]	Mo [Atom%]
Spektrum 1	49,02	9,24	25,45	16,29	-
Spektrum 2	58,10	8,94	-	10,73	22,22
Spektrum 3	58,21	8,69	-	33,11	-

6.1.2 Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie

Um die Zusammensetzung der gesputterten Probe und deren Schichten bestimmen zu können, erfolgte die Charakterisierung der Probenhomogenität mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie. Diese Untersuchungen wurden am Christian Doppler Labor ASEC der Universität Salzburg durchgeführt und ausgewertet.

6.1.2.1 Vergleich der Probenbereiche

Für die Bestimmung der Homogenität bzw. der Gleichmäßigkeit der Probenzusammensetzung, wurden die in Abbildung 6.2 dargestellten Bereiche der gesputterten Probe untersucht.

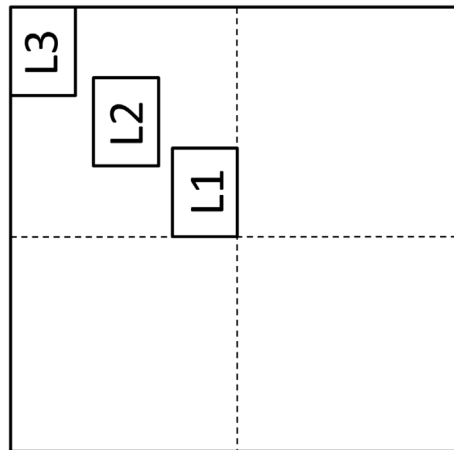


Abbildung 6.2: Bereiche der XRD-Analyse

In der nachstehenden Abbildung 6.3 sind die Ergebnisse der XRD-Analyse der unbehandelten CIG-Probe ersichtlich. Dabei sind die drei untersuchten Bereiche in einem Reflexbild gegenübergestellt. Es zeigt sich eindeutig, dass in allen drei untersuchten Gebieten ähnliche Reflexe der verschiedenen Elemente bzw. Verbindungen auftreten. Der größte Unterschied ist beim Reflex der Cu-Ga-Phase zu sehen, welcher zum Rand der Probe hin abnimmt. Diese Ergebnisse korrelieren mit den erhaltenen Resultaten der Universität Erlangen, welche in Abschnitt 3.2 angeführt sind. Der mit SS bezeichnete Röntgenpeak in Abbildung 6.3 stellt den Reflex des Stahlbandes, welches als Substratmaterial dient, dar.

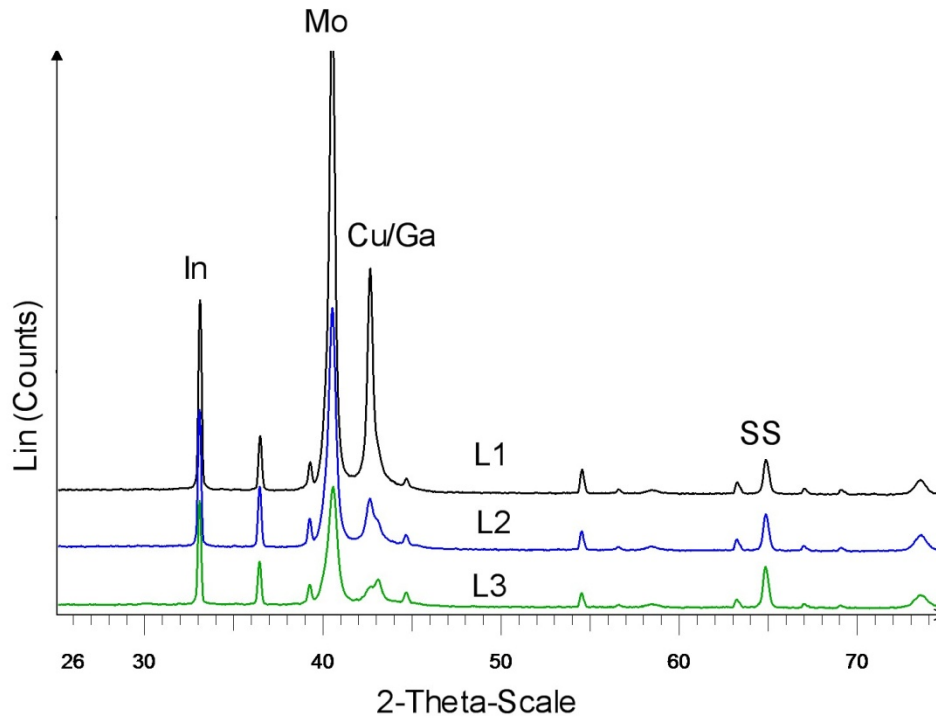


Abbildung 6.3: XRD-Analyse der unbehandelten Probe (Mo...Molybdän, In...Indium, Cu/Ga...Kupfer/Gallium, SS...Stainless Steel)

6.2 Analyse der selenisierten Proben

Zur Beurteilung des Erfolgs der thermischen Behandlung und Selenisierung der CIG-Probe wurden die in Abbildung 6.4 dargestellten Probenbereiche 1 bis 11 mittels Rasterelektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht.

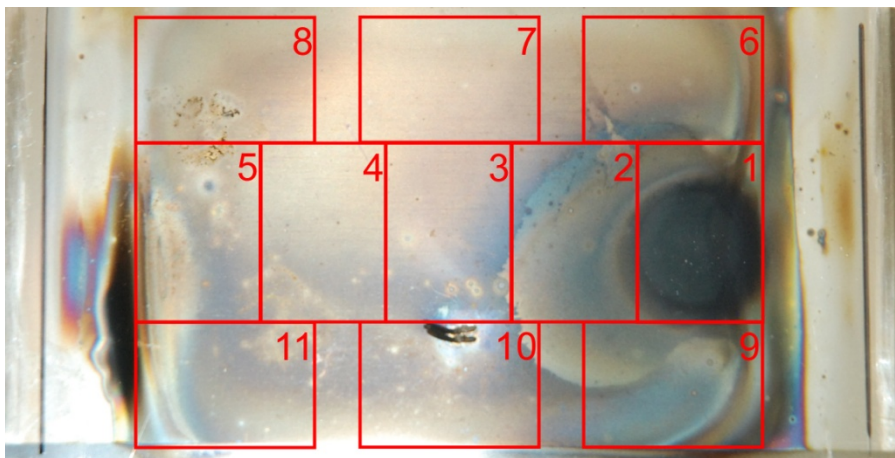


Abbildung 6.4: Untersuchte Bereiche der selenisierten Probe

6.2.1 Probe 1

Der Probe 1 ist, wie in Abbildung 6.4 angeführt direkt beim Seleneinlass entnommen worden. Laut Analyse der Zusammensetzung in Tabelle 6.2 besteht die Oberfläche der Probe zu 40-50 % aus Se. Die XRD-Analyse, dargestellt in Abbildung 6.6, zeigt zweimal einen deutlichen Reflex einer Verbindung mit Se, der Phase $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$. Diese alleine erklärt jedoch nicht den hohen Anteil an Selen. Das lässt darauf schließen, dass nach Sättigung der CIGSe-Kristalle mit Selen, dieses sich als zusätzliche Schicht auf der Oberfläche abgesetzt hat. Daher auch die hohen Selengehalte bei der Elementaruntersuchung.

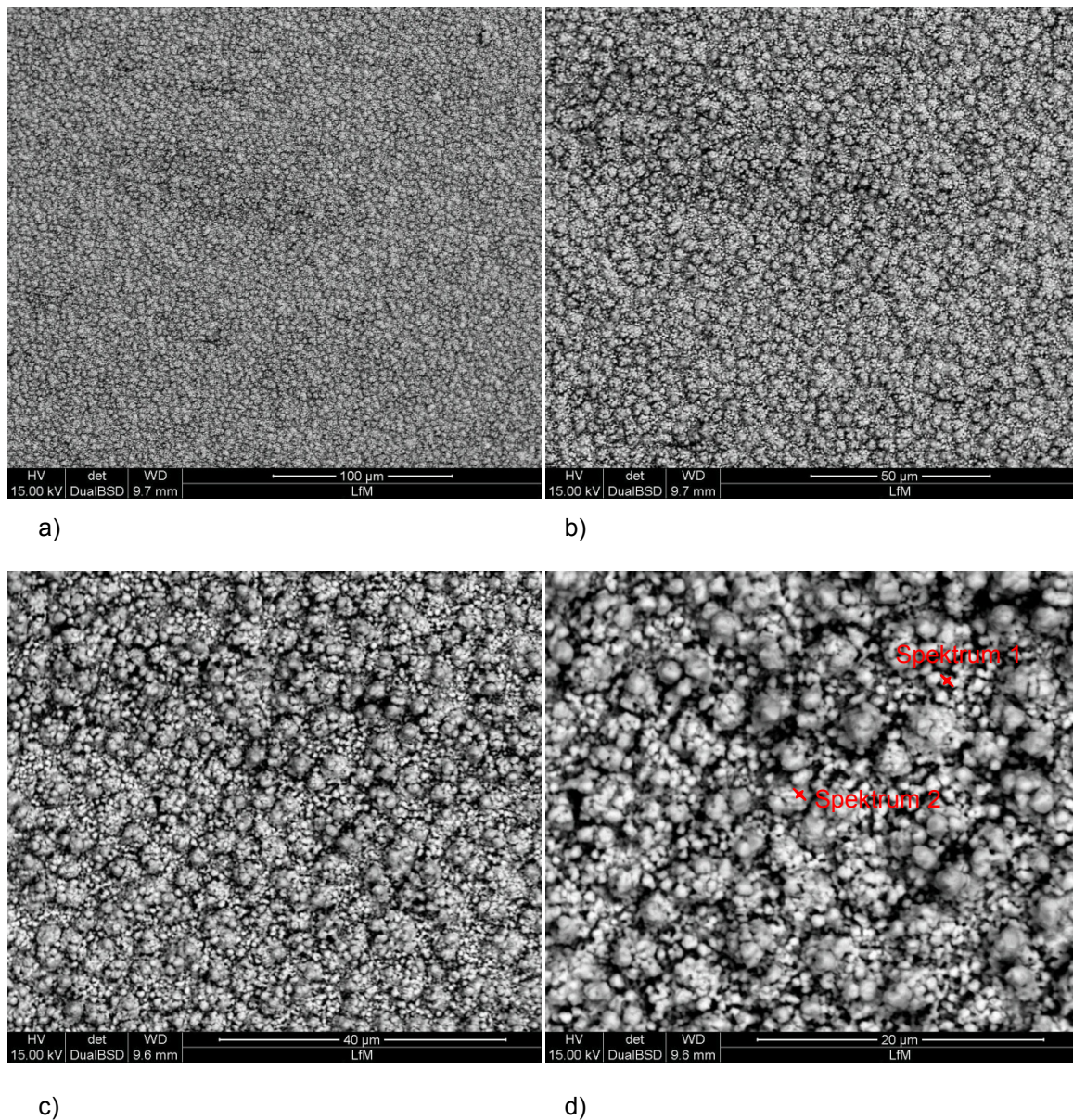


Abbildung 6.5: REM-Aufnahme der Probe 1: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000

Tabelle 6.2: Zusammensetzung der Probe 1

	Se [Atom%]	Ga [Atom%]	Cu [Atom%]	In [Atom%]	Mo [Atom%]
Spektrum 1	40,73	7,99	28,47	17,12	5,70
Spektrum 2	48,14	4,60	24,78	22,04	0,44

Das Ergebnis der XRD-Analyse, dargestellt in Abbildung 6.6, zeigt deutlich, dass die Bildung einer CISE-Phase stattgefunden hat. Es ist erkennbar, dass das Gallium bei dieser Probe anscheinend keine Bindung in Form einer Phase eingegangen ist, sondern weiterhin teilweise nur elementar vorliegt. Jedoch wirkt die zusätzlich entstandene Selenschicht eher störend für die Funktionstüchtigkeit der CISE-Phase. Um die Bildung der Se-Schicht zu verhindern bzw. diese zu entfernen, sollte nach Beendigung der Selenisierungsphase nicht direkt gekühlt, sondern eine gewisse Zeit die Temperatur gehalten werden, um dem überschüssigen Selen die Zeit für das Abdampfen zu geben. Zusätzlich sind in Abbildung 6.6 Reflexe der Mo-Pufferschicht und des Stahlsubstrates zu erkennen. Das bei der REM-Untersuchung gefundene Ga tritt bei der XRD-Analyse nicht zum Vorschein, da bei der Charakterisierung der selenisierten Probe nur nach Reflexen gebildeter Phasen gesucht wurde.

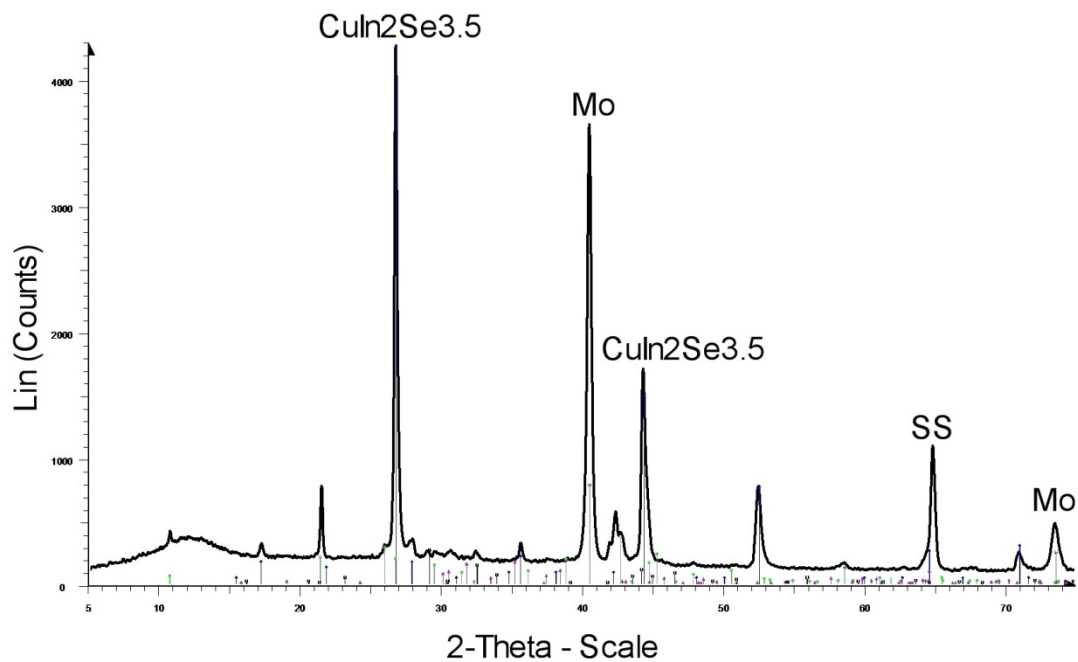


Abbildung 6.6: XRD-Analyse der Probe 1

6.2.2 Probe 2

Die Entnahme dieser Probe erfolgte direkt im Anschluss an den Selendampfeintrag. Betrachtet man die REM-Aufnahmen in Abbildung 6.7, so ist ein deutlicher Unterschied zur Probe 1 erkennbar. Die optische Differenz bestätigt sich bei Betrachtung der Werte in Tabelle 6.3. Nur bei Spektrum 2 ist überhaupt ein Selengehalt zu erkennen, welcher jedoch sehr viel geringer als bei Probe 1 ist. Dies lässt vermuten, dass der Transport des Selens nicht über die gesamte Probenoberfläche gleichmäßig stattgefunden hat.

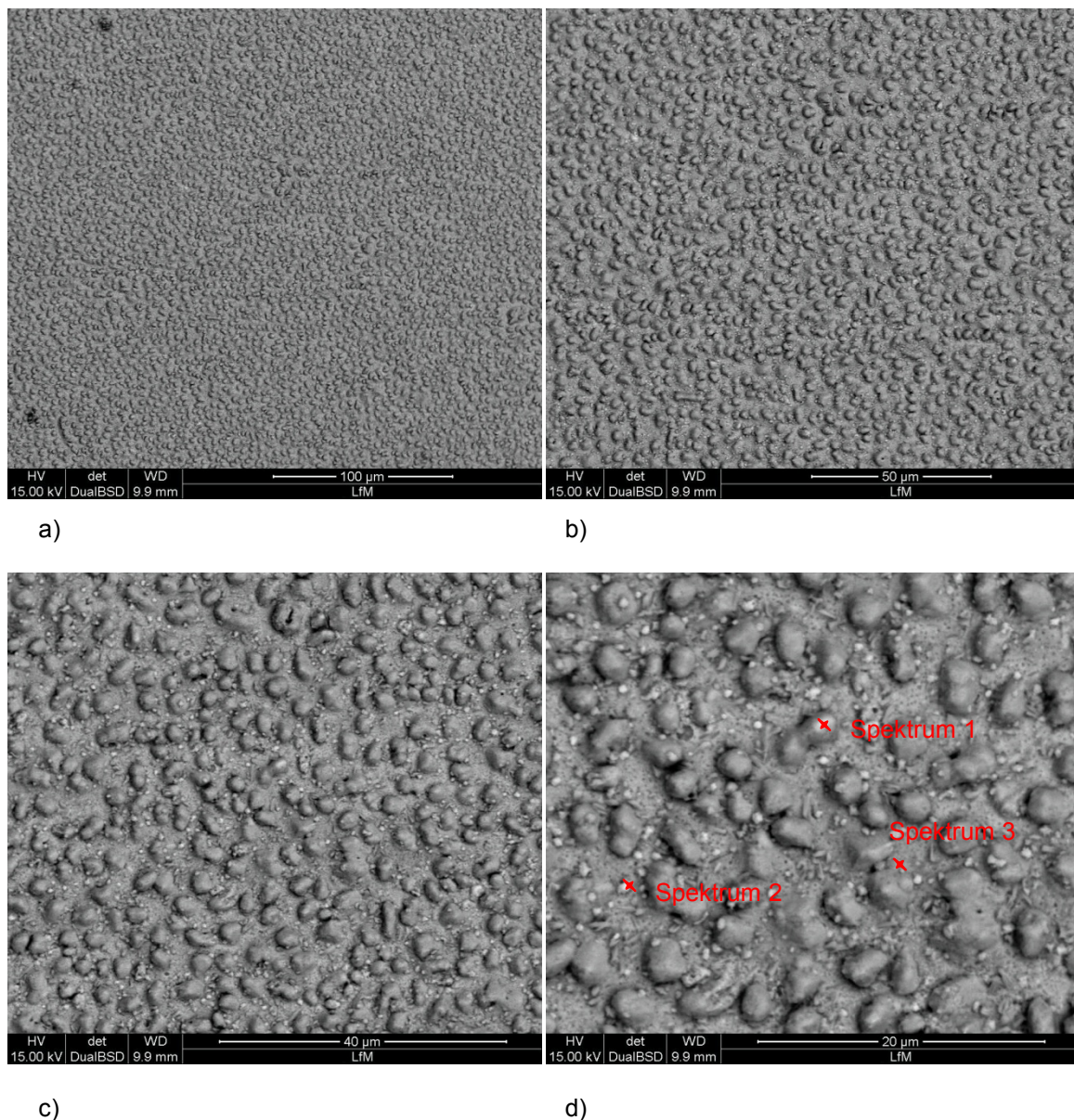


Abbildung 6.7: REM-Aufnahme der Probe 2: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000

Tabelle 6.3: Zusammensetzung der Probe 2

	O [Atom%]	Ga [Atom%]	Cu [Atom%]	In [Atom%]	Mo [Atom%]	Se [Atom%]	N [Atom%]	Fe [Atom%]
Spektrum 1	60,46	8,83	5,32	15,95	-	-	9,44	-
Spektrum 2	59,89	8,82	4,03	14,78	8,14	4,34	-	-
Spektrum 3	44,70	15,31	-	13,14	8,25	-	-	2,43

Das vorhandene Selen diente zur Bildung der Phase $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$ wie in Abbildung 6.8 zu erkennen. Zusätzlich bildete sich eine Cu_4In -Phase, jedoch gleich wie bei Probe 1 erfolgte keine Kristallisation in die gewünschte CIGSe-Phase. Das Diffraktogramm ähnelt dem der Probe 1, jedoch nimmt der Reflex der CIGSe-Phase deutlich ab, was durch den verminderten Se-Gehalt zu erklären ist.

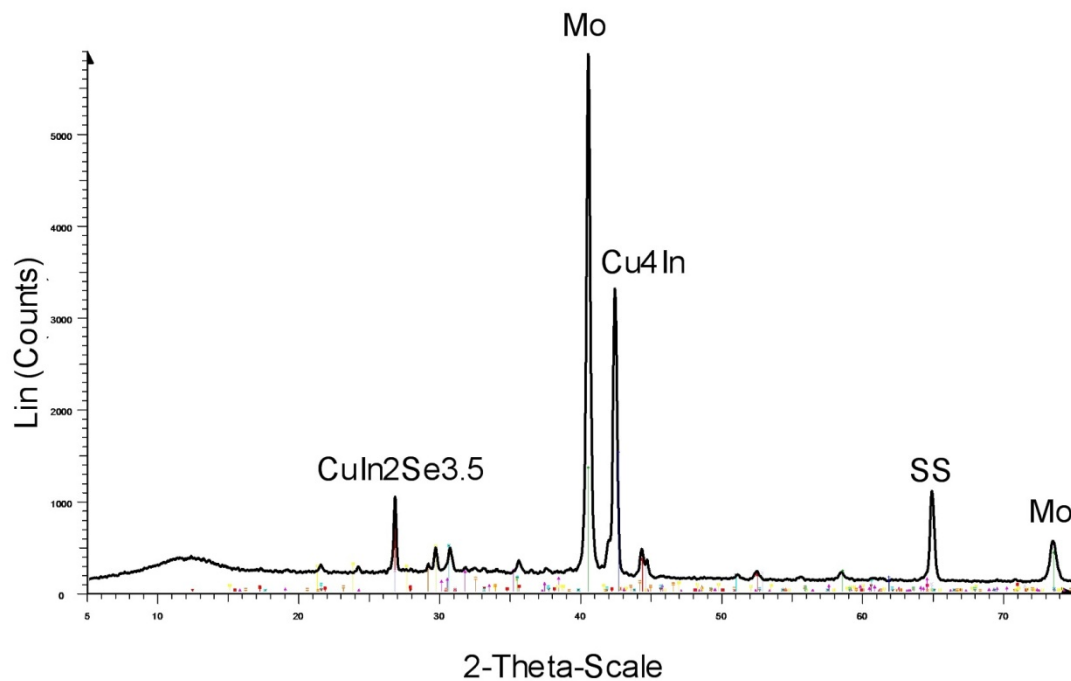


Abbildung 6.8: XRD-Analyse der Probe 2

6.2.3 Probe 3

Die Position der Probe 3 ist in Abbildung 6.4 ersichtlich. Optisch sind im Vergleich zur Probe 2 keine Unterschiede erkennbar, wie dies Abbildung 6.9 darstellt. Auch die elementspezifische Analyse laut Tabelle 6.4 stellt einen ähnlichen Trend dar. Der größte Unterschied der beiden Proben zeigt sich im dargestellten Röntgenogramm (siehe Abbildung 6.10). Dabei ist zu erkennen, dass im Gegensatz zum Seleneinlassbereich der Proben 1 und 2, es zu keiner Bildung von CIG- bzw. CIGSe-Phasen gekommen ist. Ein Grund dafür ist die ungleichmäßige Selenverteilung über die gesamte Oberfläche. Deshalb ist nicht genug Selen zur Verfügung gestanden, um einen CIGSe-Kristall zu formen.

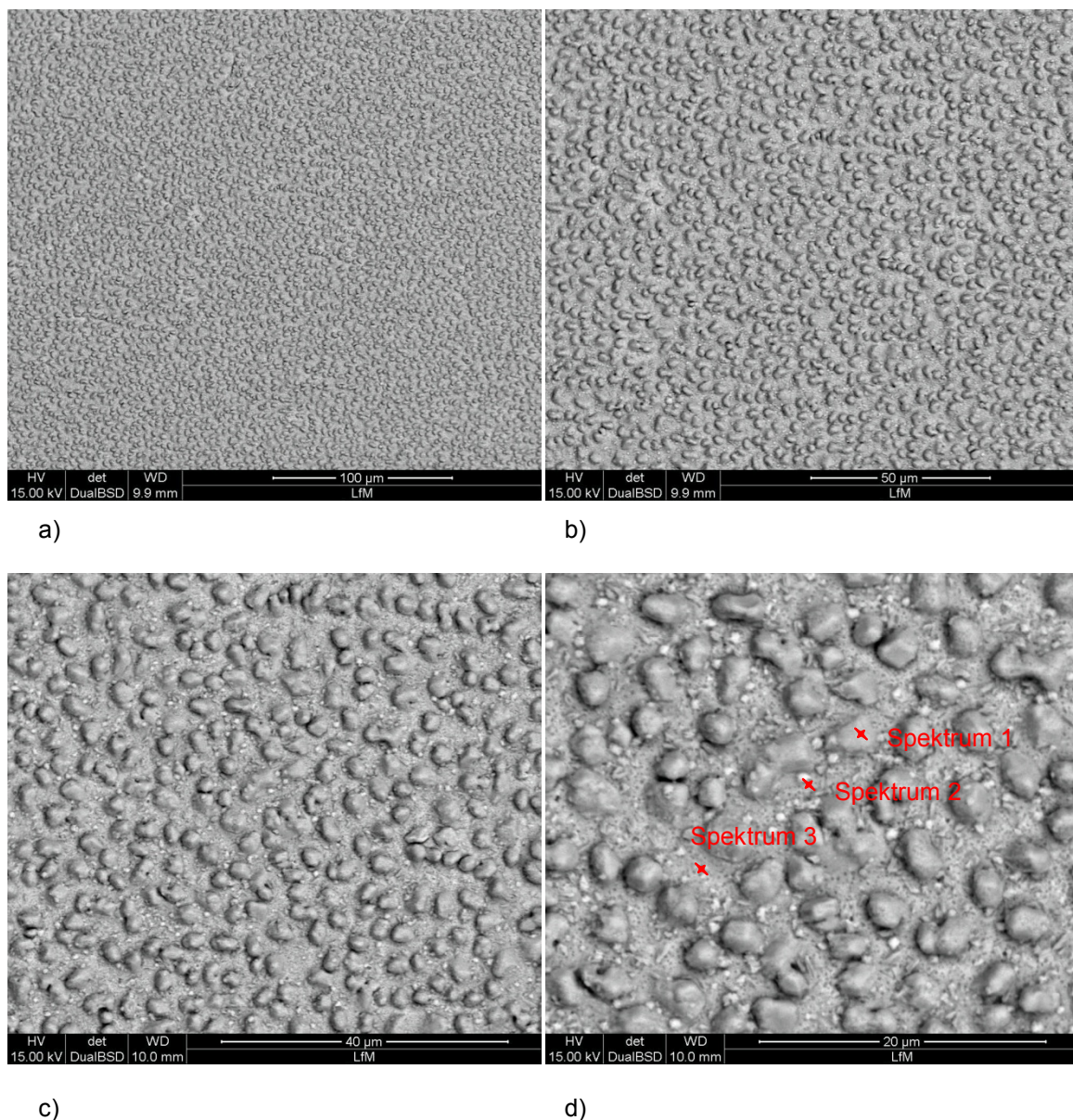


Abbildung 6.9: REM-Aufnahme der Probe 3: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000

Tabelle 6.4: Zusammensetzung der Probe 3

	O [Atom%]	Ga [Atom%]	Cu [Atom%]	In [Atom%]	Mo [Atom%]	Se [Atom%]	Fe [Atom%]
Spektrum 1	41,67	9,48	28,49	18,00	-	-	2,36
Spektrum 2	60,00	7,29	9,24	11,86	-	11,61	-
Spektrum 3	50,36	7,30	18,28	11,25	10,70	-	2,10,

Aufgrund der geringen vorhandenen Selenmenge konnte keine CIG- bzw. CIGSe-Phase gebildet werden. Es kam dadurch nur zu einer thermischen Umsetzung des Cu und In in die Cu_4In -Phase. Weiters sind Reflexe der Mo-Pufferschicht, des Substratmaterials und reinem Indiums in Abbildung 6.10 zu erkennen.

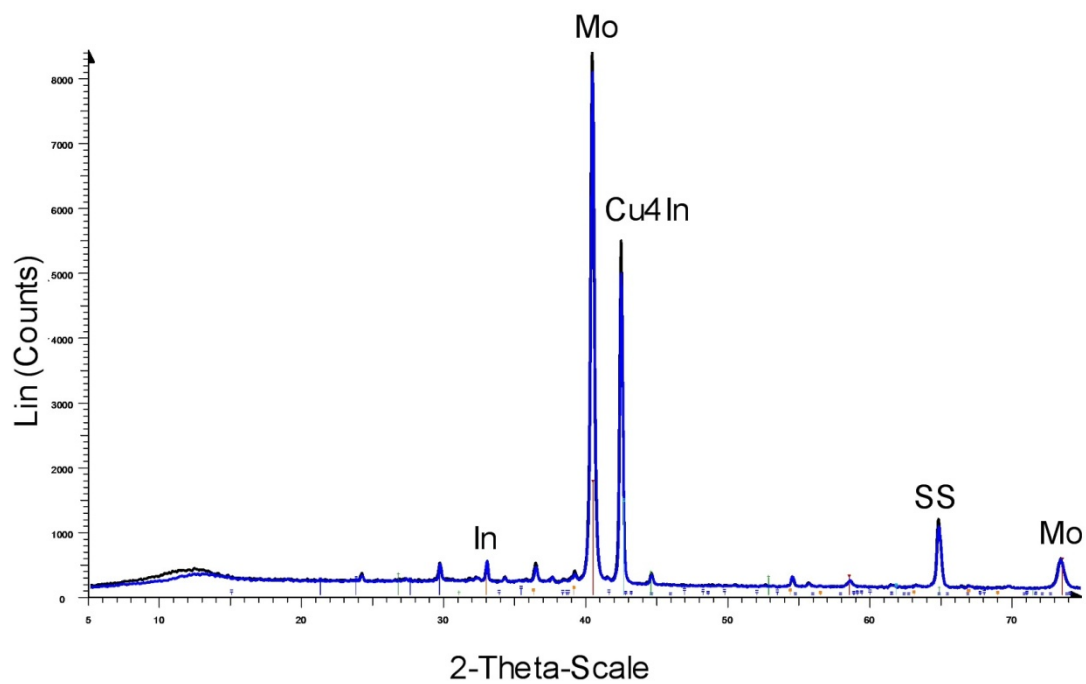


Abbildung 6.10: XRD-Analyse der Probe 3

6.2.4 Probe 4

Bei Betrachtung der Elementanalyse in Tabelle 6.5 ist zu erkennen, dass bei diesem Bereich der Probe kein Selen auftritt. Daraus kann geschlossen werden, dass aufgrund der ungenügenden und ungleichmäßigen Selenverteilung während der thermischen Behandlung mit Selendampf kein Reaktionsgastransport bis zu diesem Probenbereich stattfand. Dieser Sachverhalt ist auch beim Vergleich der REM-Aufnahme in Abbildung 6.11 mit jenen im Seleneinlassbereich, beispielsweise Probe 1 oder Probe 2, deutlich erkennbar.

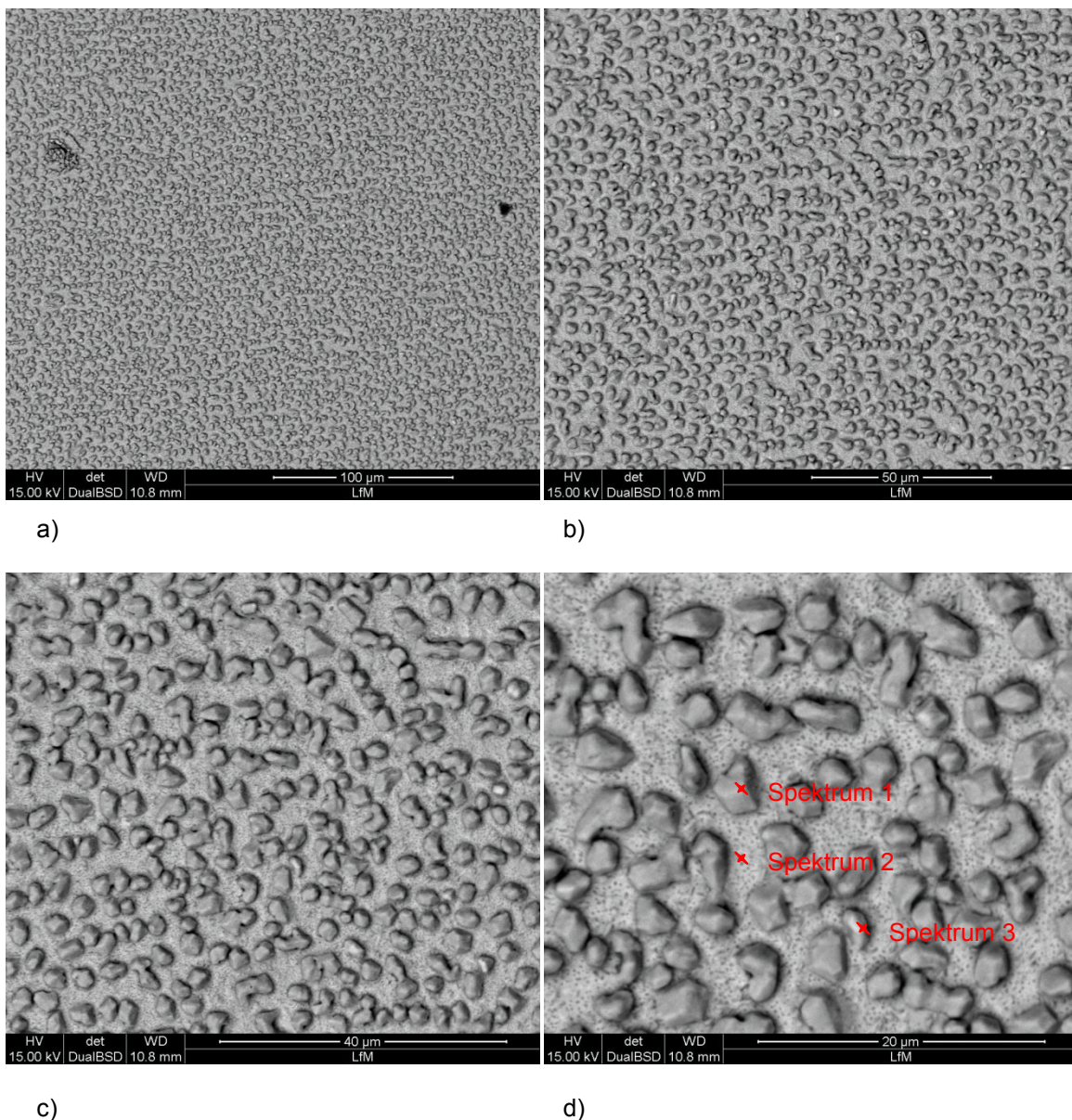


Abbildung 6.11: REM-Aufnahme der Probe 4: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000

Tabelle 6.5: Zusammensetzung der Probe 4

	O [Atom%]	Ga [Atom%]	Cu [Atom%]	In [Atom%]	Mo [Atom%]	Se [Atom%]	Fe [Atom%]
Spektrum 1	44,33	7,76	29,04	18,87	-	-	-
Spektrum 2	50,48	7,87	-	11,86	22,03	-	3,01
Spektrum 3	68,49	7,08	-	24,43	-	-	-

Das Röntgenogramm in Abbildung 6.12 zeigt auch, dass bei diesem Bereich der Probe keine Phasenbildung mit Selen stattgefunden hat. Neben den Molybdän- und Substratmaterialreflexen tritt nur ein weiterer Reflex, jener des Cu_4In auf. Zusätzlich ist erkennbar, dass auch bei diesem Probenbereich Gallium keine Rolle bei der Phasenbildung spielte. Darüber hinaus ist ein Reflex von reinem Indium zu sehen.

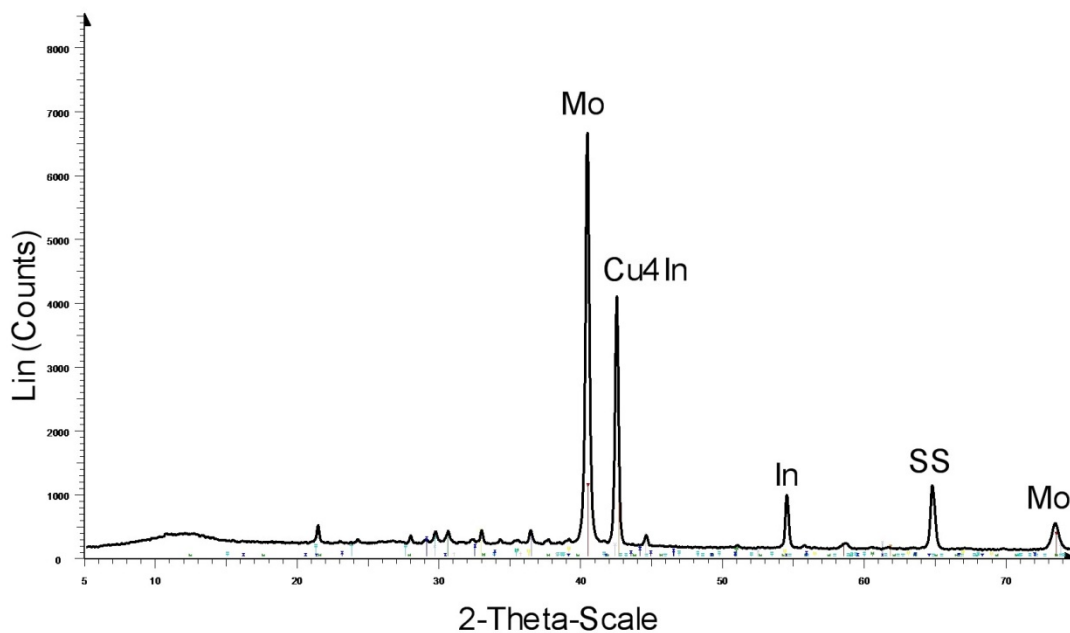


Abbildung 6.12: XRD-Analyse der Probe 4

6.2.5 Probe 5

Der Probenbereich 5 befindet sich, wie in Abbildung 6.4 zu sehen, direkt beim Auslass des dampfförmigen Selens. Wie die Werte in Tabelle 6.6 belegen, sind am Austritt des Gases aus der Reaktionskammer Selengehalte zwischen 7 und 12 % vorhanden. Bei Betrachtung des Beugungsdiagramms der Probe 5 in Abbildung 6.14 ist jedoch zu erkennen, dass keine Phasenbildung des Selens mit Kupfer, Indium oder Gallium stattgefunden hat. Betrachtet man beispielsweise Spektrum 2 in den REM-Aufnahmen in Abbildung 6.13, sind helle Bereiche zu sehen, bei denen es sich um Selen handelt, welches zwar zur Phasenbildung zur Verfügung gestanden hätte, jedoch aufgrund falsch eingestellter Kinetik bei der Selenisierung nicht zur Verbindungsbildung führte.

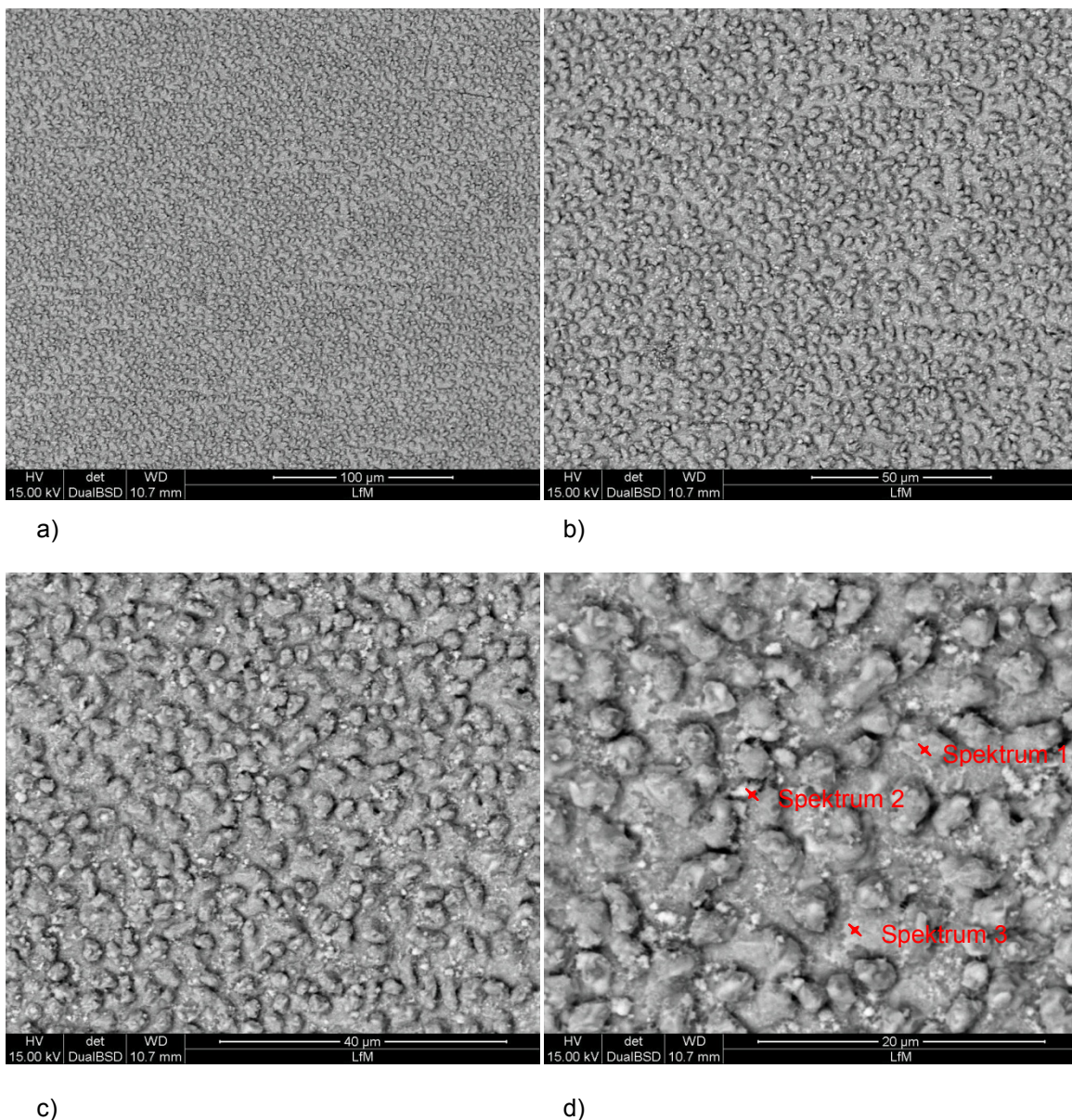


Abbildung 6.13: REM-Aufnahme der Probe 5: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000

Tabelle 6.6: Zusammensetzung der Probe 5

	O [Atom%]	Ga [Atom%]	Cu [Atom%]	In [Atom%]	N [Atom%]	Se [Atom%]
Spektrum 1	38,52	14,28	17,39	20,34	-	9,48
Spektrum 2	48,66	2,10	2,23-	18,04	15,61	12,75
Spektrum 3	52,00	8,18	-	11,99	20,78	7,05

Bei Vergleich der beiden Röntgenogramme der Probe 4 (Abbildung 6.12) und Probe 5 (Abbildung 6.14) ist zu erkennen, dass sich beide nur geringfügig unterscheiden. Dies lässt darauf schließen, dass bei beiden Bereichen ähnliche Bedingungen während des Versuchs herrschten. Neben den Reflexen von Molybdän, Indium und des Stahlsubstrats, tritt ein Peak der Phase Cu_4In auf.

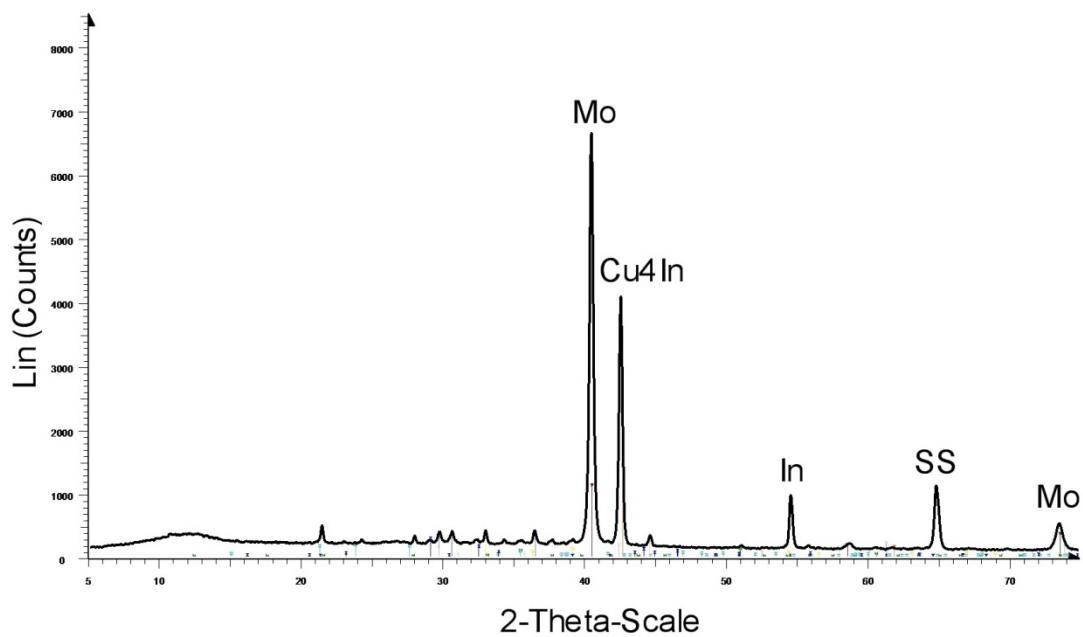


Abbildung 6.14: XRD-Analyse der Probe 5

6.2.6 Probe 6

Aufgrund der Lage der Probe 6 auf der selenisierten CIG-Probe (siehe Abbildung 6.4) ist zu erwarten, dass Selen elementar oder als Bindung vorliegen sollte. Bei Betrachtung der Elementaranalyse der Probe in Tabelle 6.7 und des Reflexdiagramms in Abbildung 6.16 ist weder elementares noch gebundenes Selen zu erkennen. Daraus kann geschlossen werden, dass der Fluss des mit Selen beladenen Transportgases direkt vom Einlass zu Auslass führte. Daraus resultiert eine ungleichmäßige Verteilung des Selen in der Probenkammer. Dieser Sachverhalt ist auch optisch in der Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Probe 6 in Abbildung 6.15 zu erkennen.

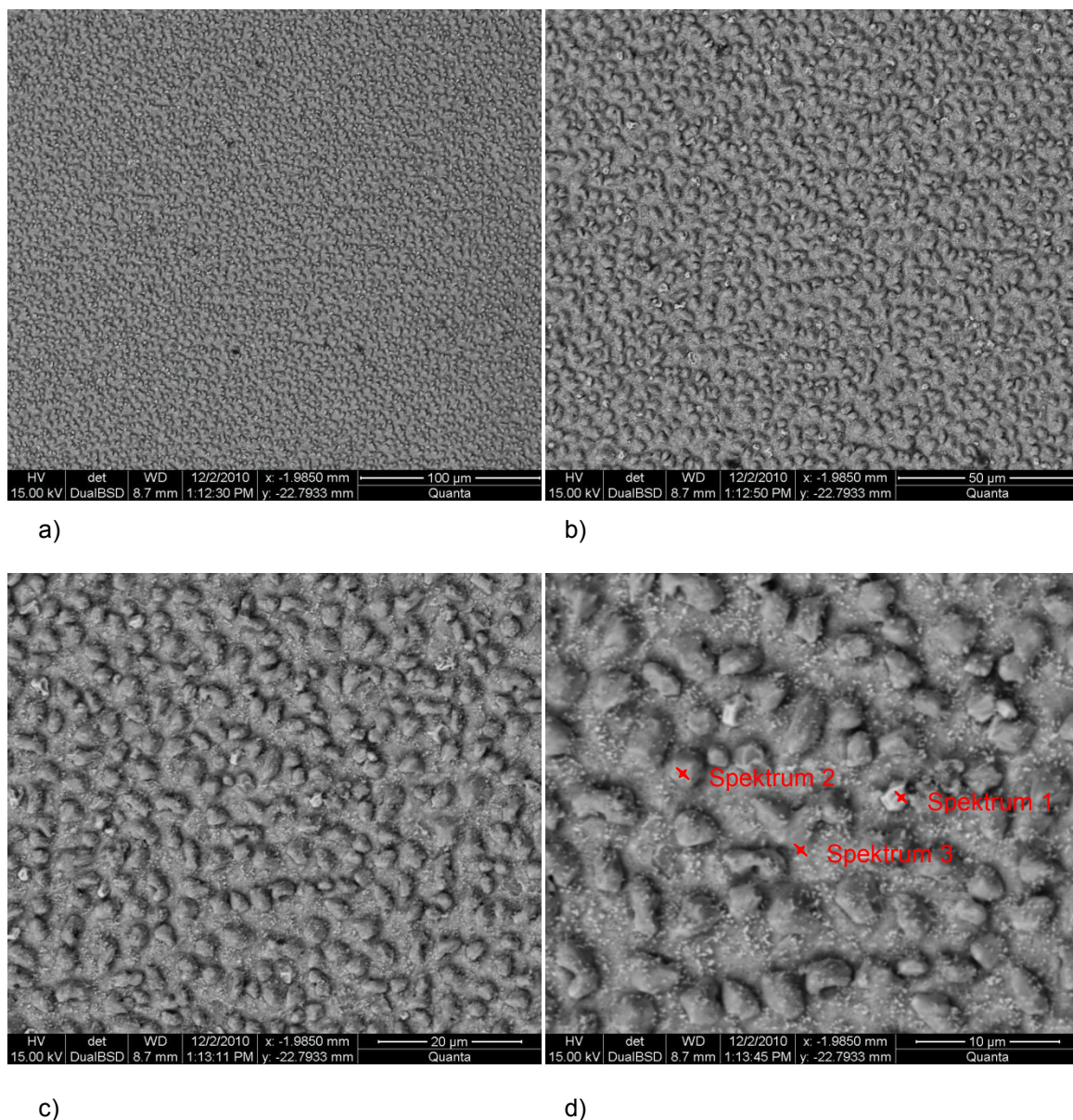


Abbildung 6.15: REM-Aufnahme der Probe 6: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000

Tabelle 6.7: Zusammensetzung der Probe 6

	O [Atom%]	Ga [Atom%]	Cu [Atom%]	In [Atom%]	Mo [Atom%]	Fe [Atom%]
Spektrum 1	46,11	12,75	3,80	37,34	-	-
Spektrum 2	25,18	12,48	41,47-	17,45	-	3,06
Spektrum 3	44,41	8,75	-	15,88	27,96	3,01

Neben der schon bei anderen Probenbereichen auftretenden Cu_4In -Phase ist in Abbildung 6.16 nur der Reflex des Mo-Rückkontaktes erkennbar.

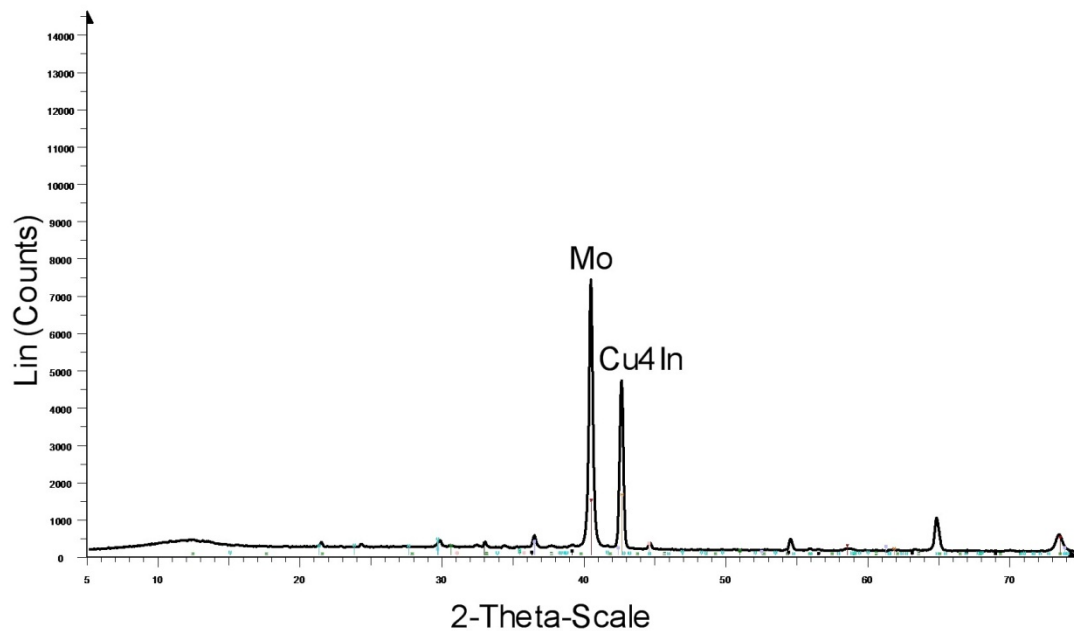


Abbildung 6.16: XRD-Analyse der Probe 6

6.2.7 Probe 7

Die Ergebnisse der Probe 7 ähneln sehr stark jener der Probe 6. Auch hierbei kam es zu keiner Phasenbildung mit Selen, da in diesem Bereich kein Selentransport stattfand. Bei Betrachtung der mikroskopischen Aufnahmen des thermisch behandelten Probe in Abbildung 6.17 sind keine hellen Selenbereiche erkennbar, was auch durch die Elementaranalyse in Tabelle 6.8 belegt wird.

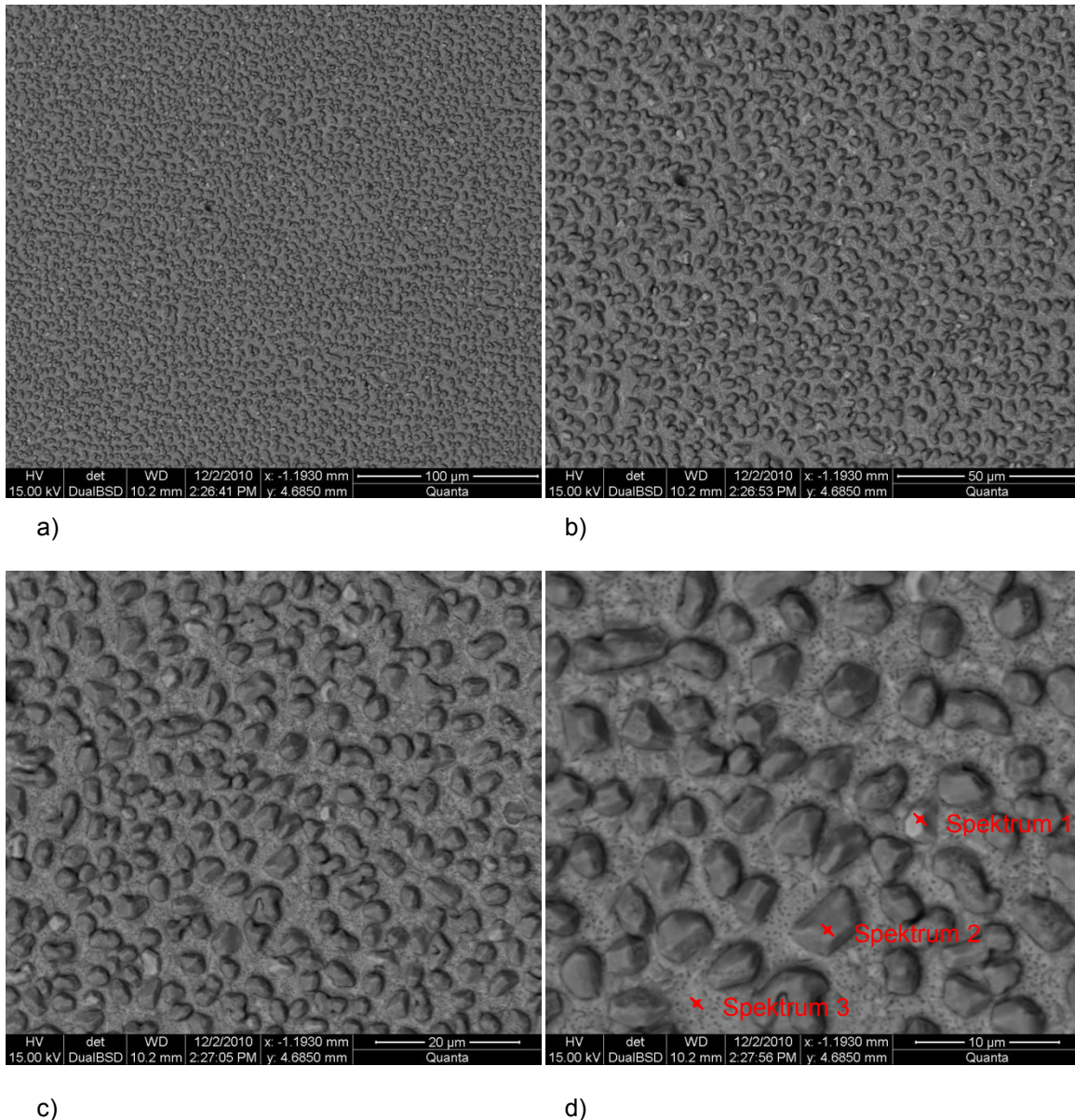


Abbildung 6.17: REM-Aufnahme der Probe 7: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000

Tabelle 6.8: Zusammensetzung der Probe 7

	O [Atom%]	Ga [Atom%]	Cu [Atom%]	In [Atom%]	Mo [Atom%]	N [Atom%]	Fe [Atom%]
Spektrum 1	44,07	8,36	-	33,80	-	13,77	-
Spektrum 2	24,86	16,71	40,25	16,53	-	-	1,65
Spektrum 3	50,30	11,2	-	13,27	23,28	-	1,95

Die XRD-Aufnahme der vorliegenden Probe in Abbildung 6.18 zeigt neben den bereits bekannten Beugungsinterferenzen des Molybdän und der Cu_4In -Phase eine weitere, nämlich jene der Cu_2O -Verbindung. Diese kann sich aufgrund der unter Stickstoffatmosphäre durchgeführten Selenisierung und thermischen Behandlung nur nachträglich beim Kontakt der Probe mit der Atmosphäre gebildet haben. Daraus lässt sich schließen, dass bereits kurze Verweilzeiten an der Luft zu Veränderungen der Probenoberfläche und damit zu Änderungen der Eigenschaften führen können.

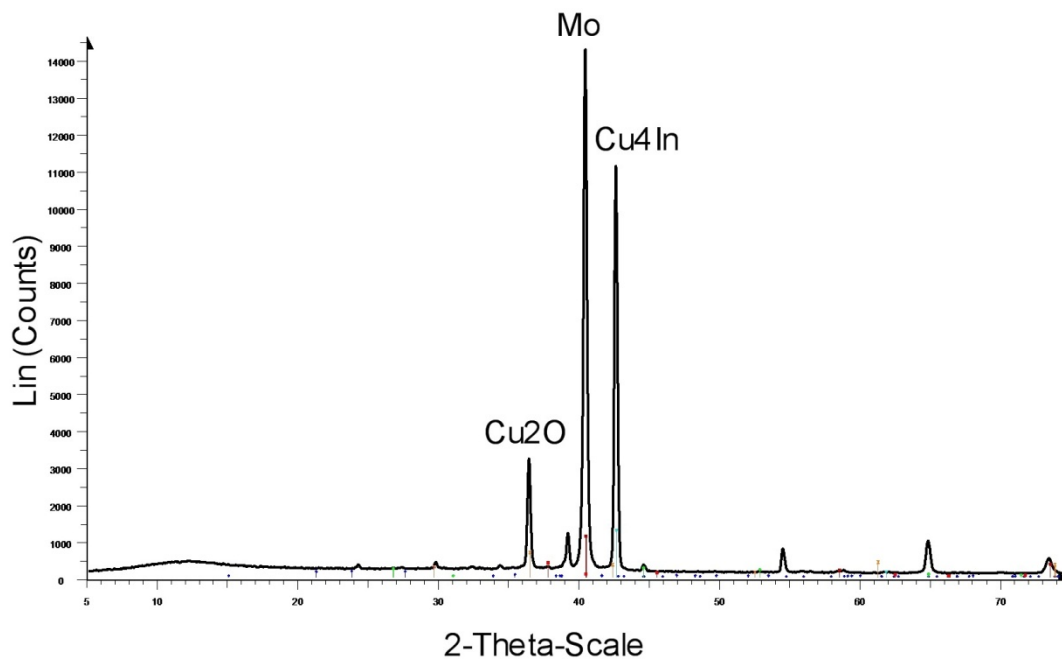


Abbildung 6.18: XRD-Analyse der Probe 7

6.2.8 Probe 8

Hierbei treten keine signifikanten Unterschiede zu den vorhergehenden Probenbereichen auf. Dies erkennt man bei Betrachtung der REM-Aufnahmen in Abbildung 6.19 und der Elementaranalyse der Probe in Tabelle 6.9.

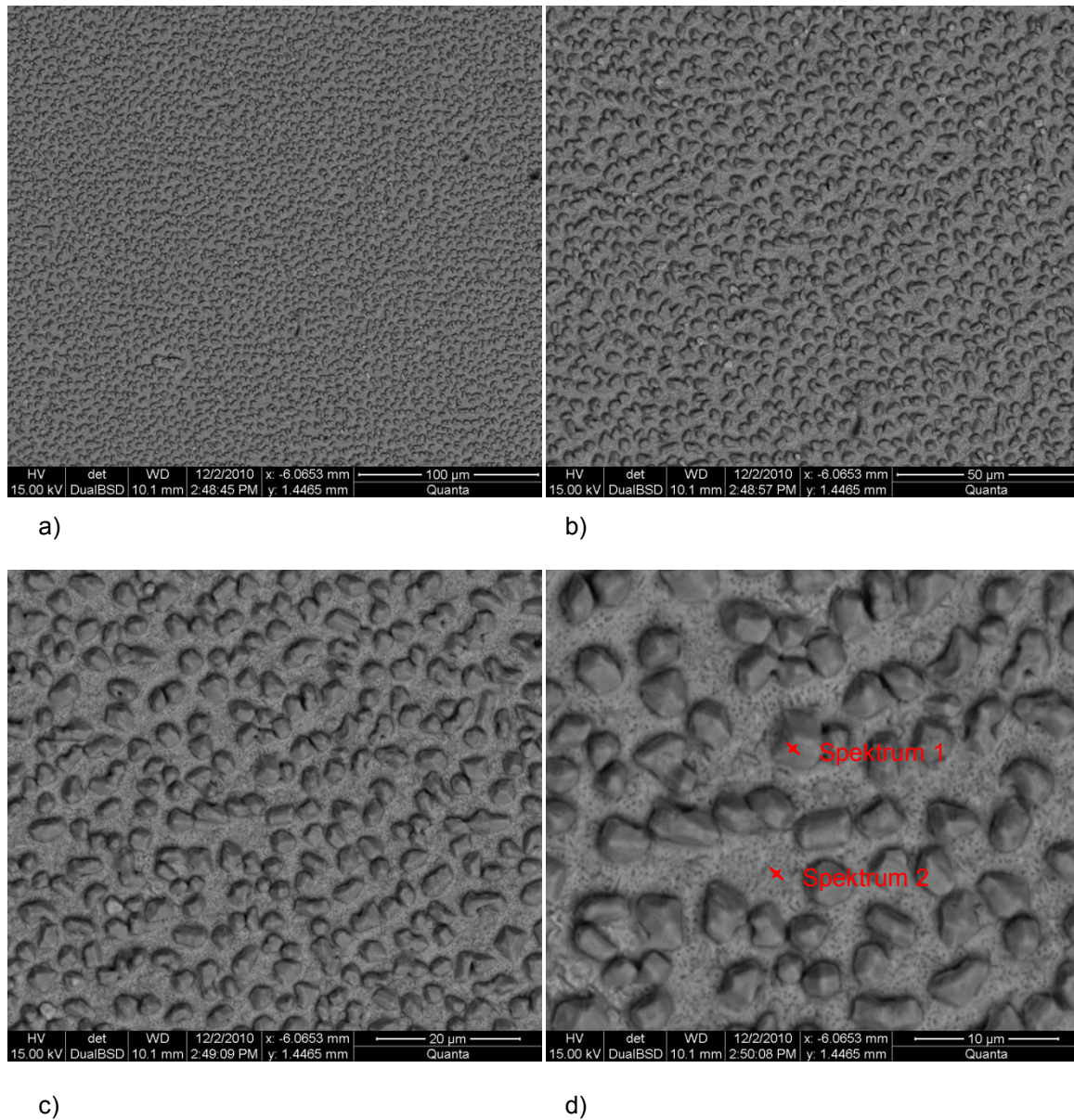


Abbildung 6.19: REM-Aufnahme der Probe 8: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000

Tabelle 6.9: Zusammensetzung der Probe 8

	O [Atom%]	Ga [Atom%]	Cu [Atom%]	In [Atom%]	Mo [Atom%]	N [Atom%]	Fe [Atom%]
Spektrum 1	35,53	15,83	33,48	15,17	-	-	-
Spektrum 2	48,53	11,16	-	9,66	15,97	13,22	1,45

Das Röntgenogramm der Probe 8 in Abbildung 6.20 zeigt neben den bekannten Reflexen der Mo-Pufferschicht und der Cu_4In -Verbindung ein starker Peak der Cu_2O -Phase. Diese entsteht, wie schon erwähnt, beim Kontakt der behandelten Schicht mit der Atmosphäre. Zusätzlich tritt ein großer Ausschlag von vorliegendem Gallium auf. Wie auch bei den anderen Probenbereichen erfolgte hier keine Bildung der gewünschten CIGSe- bzw. CIGSe-Kristalle.

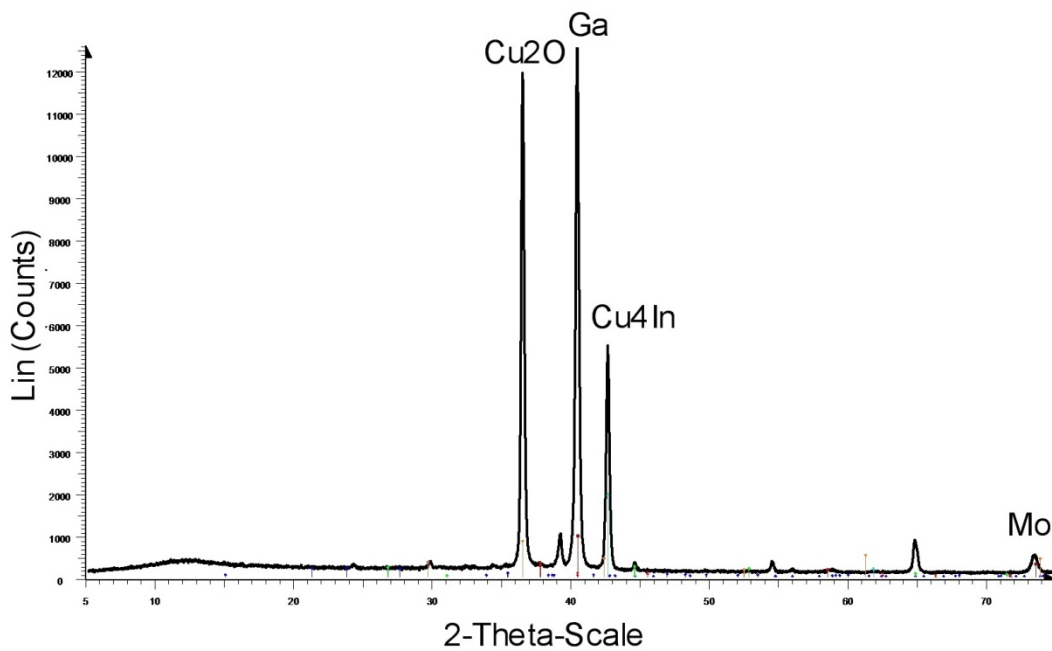


Abbildung 6.20: XRD-Analyse der Probe 8

6.2.9 Probe 9

Die Lage der Probe 9 auf der thermisch behandelten und selenisierten Probe ist in Abbildung 6.4 dargestellt und befindet sich in der Nähe des Reaktionsgaseinlasses. Im Gegensatz zu Probe 6 (Abschnitt 6.2.6) liegt hier wie zu erwarten war Selen vor. Dieser Sachverhalt ist in Tabelle 6.10 ersichtlich. Die Zusammensetzung des Spektrum 1 in Abbildung 6.23 zeigt einen geringen Gehalt an Selen auf der Probenoberfläche.

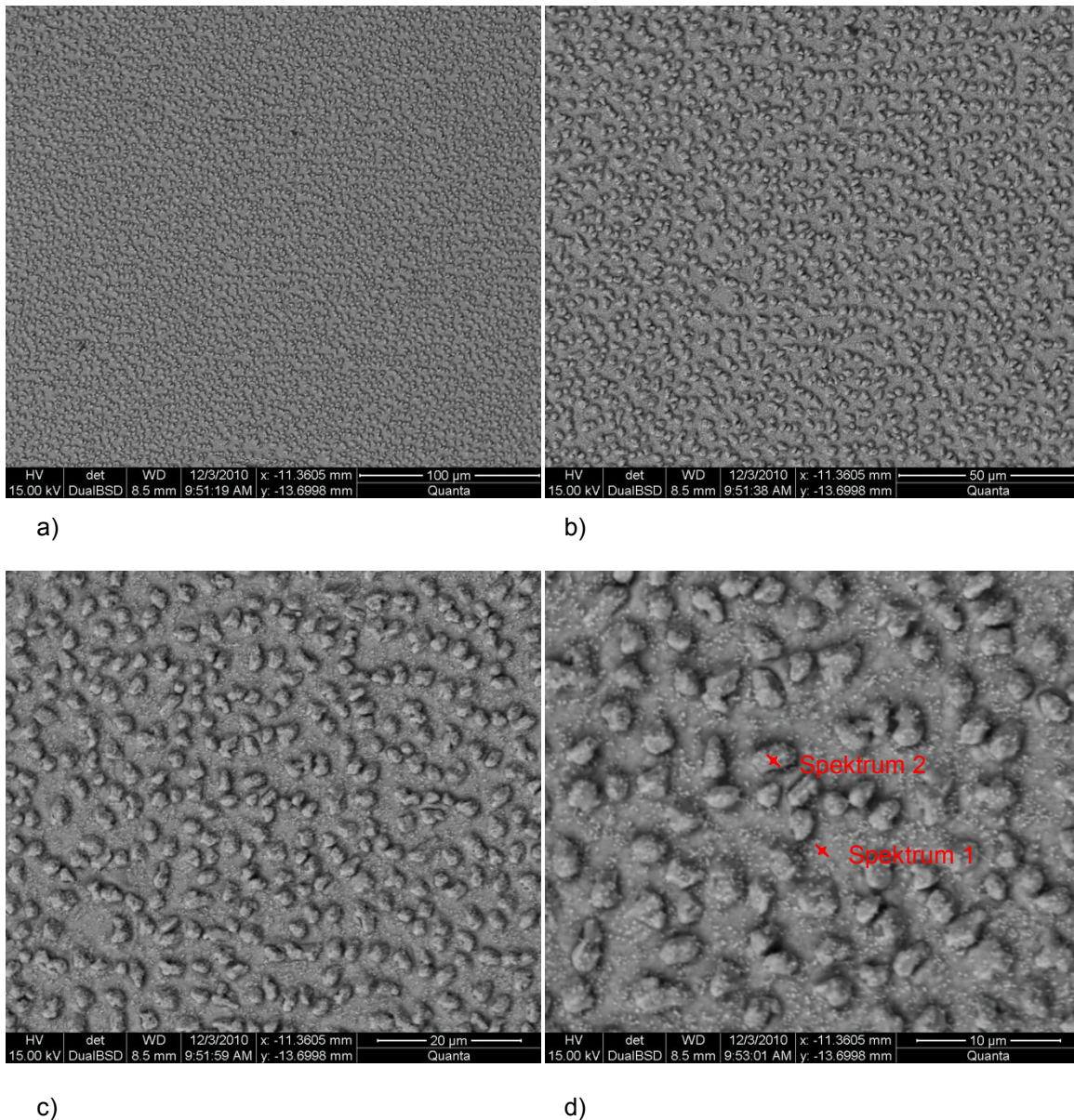


Abbildung 6.21: REM-Aufnahme der Probe 9: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000

Tabelle 6.10: Zusammensetzung der Probe 9

	O [Atom%]	Ga [Atom%]	Cu [Atom%]	In [Atom%]	Mo [Atom%]	Se [Atom%]	Fe [Atom%]
Spektrum 1	35,31	7,90	5,15	-	44,27	1,14	6,23
Spektrum 2	36,45	12,93	27,55	17,80	-	-	2,61

Das nachstehende Röntgenreflexschaubild in Abbildung 6.24 zeigt, dass bei diesem Bereich der selenisierten Probe es zur Bildung verschiedener Phasen kam. Zwei der drei analysierten gebildeten Verbindungen konnten eindeutig als In_2O_3 bzw. Cu_4In identifiziert werden. Eine klare Bestimmung der auftretenden Se-Phasen war nicht möglich. Es handelt sich dabei um eine Cu_{2-x}Se -Verbindung, wobei das x nicht bekannt ist.

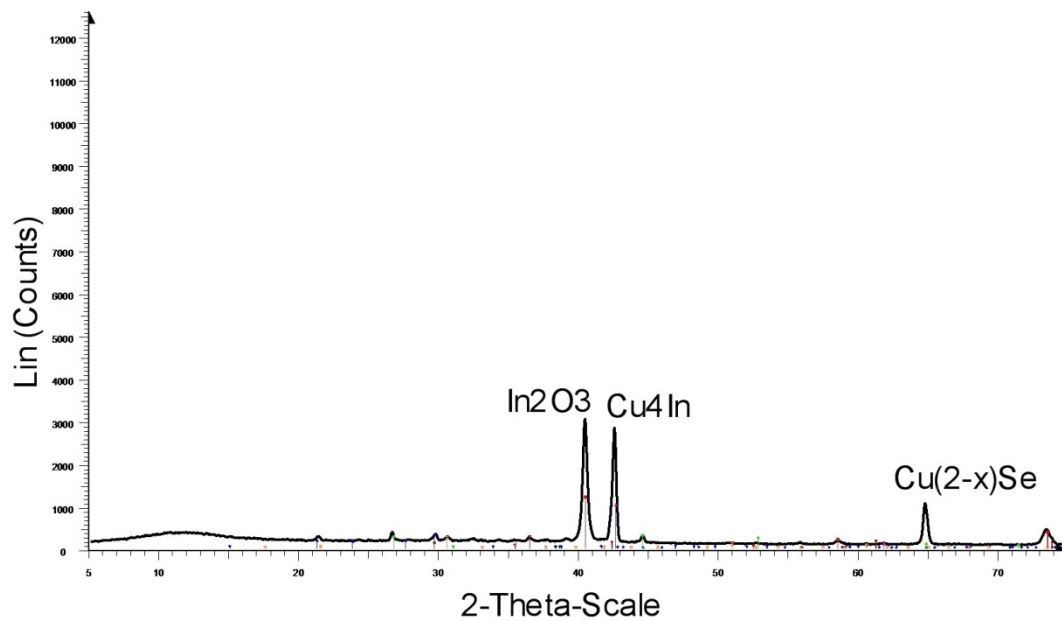


Abbildung 6.22: XRD-Analyse der Probe 9

6.2.10 Probe 10

Die Probe 10 wurde laut Abbildung 6.4 aus dem gesputterten und thermisch behandelten Bereich entnommen. Ähnlich der Probe 9 (Abschnitt 6.2.9) liegen, wie in Tabelle 6.11 zu erkennen, geringe Gehalte an Selen vor. Diese Tatsache lässt wiederum auf eine ungleichmäßige Selenverteilung in der Reaktionskammer schließen. Wie die Elementanalyse zeigt, liegt beim Spektrum 1 Selen vor, was auf die Bildung einer selenhaltigen Verbindung deutet. Im Röntgenogramm in Abbildung 6.24 wird dies bestätigt, durch den Reflex einer $\text{Cu}_2\text{-}_x\text{Se}$ -Phase.

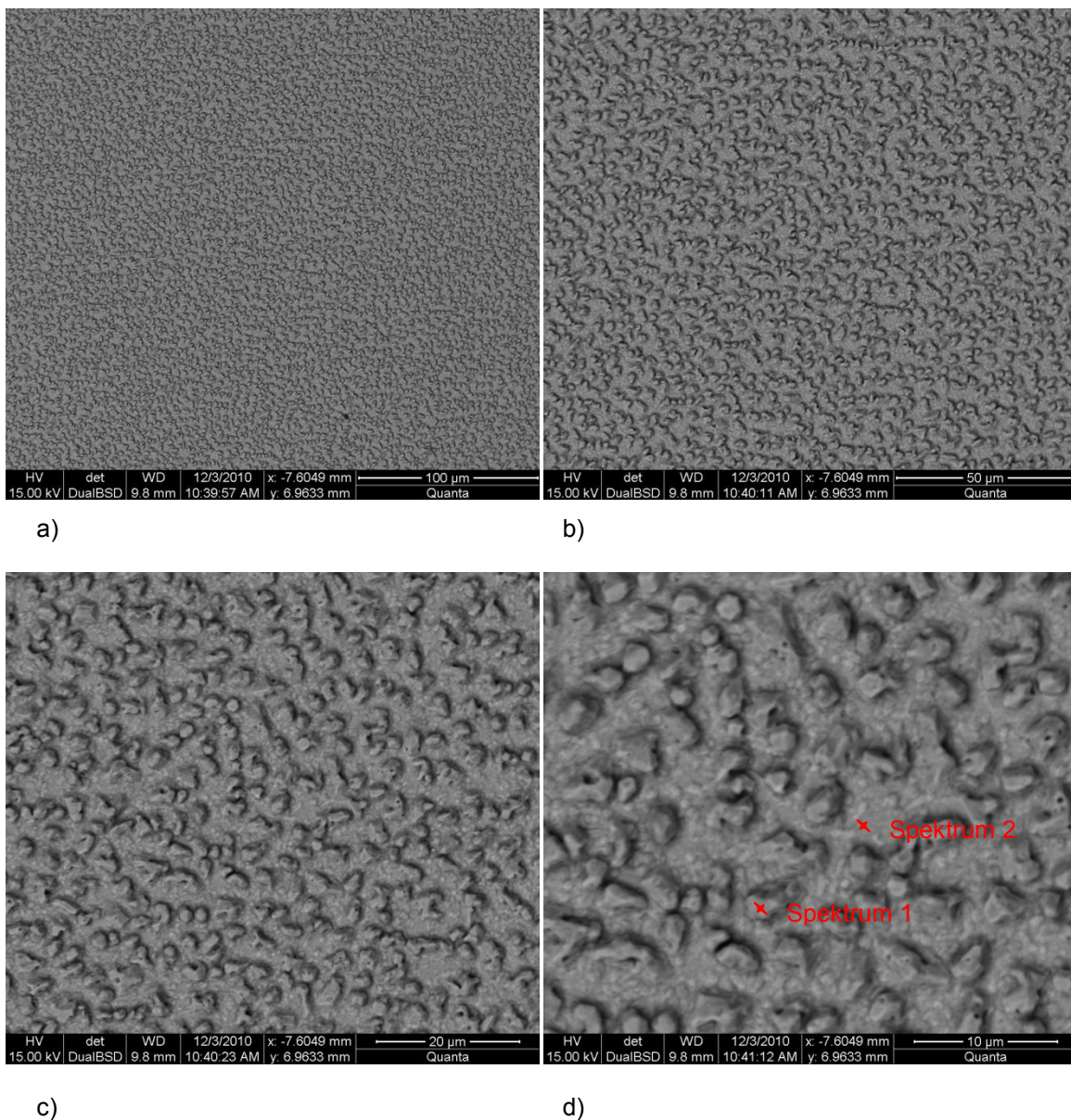


Abbildung 6.23: REM-Aufnahme der Probe 10: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000

Tabelle 6.11: Zusammensetzung der Probe 10

	O [Atom%]	Ga [Atom%]	Cu [Atom%]	In [Atom%]	Se [Atom%]	Mo [Atom%]	Fe [Atom%]
Spektrum 1	18,52	14,53	44,98	17,17	2,08	-	2,72
Spektrum 2	38,65	7,93	2,01	4,93	-	40,59	5,88

Neben dem Ausschlag für den bereits bekannten Mo-Rückkontakt tritt auch bei dieser Probe die Phase Cu_4In in Erscheinung.

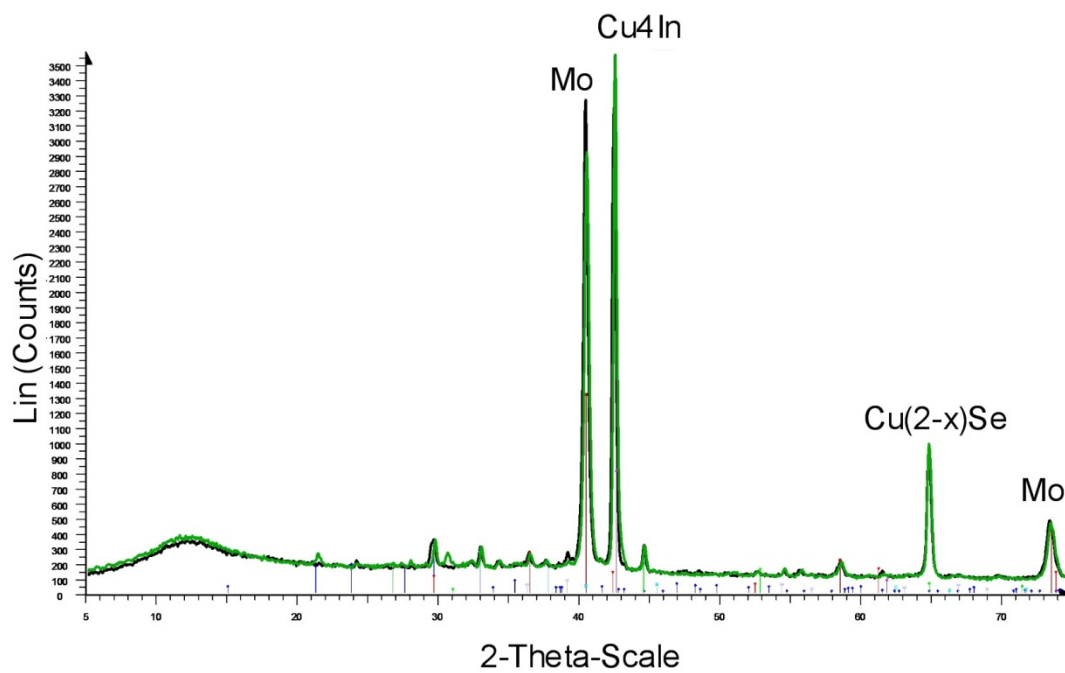


Abbildung 6.24: XRD-Analyse der Probe 10

6.2.11 Probe 11

Die Lage der Probe 11 ist beim Auslass des Selens aus der Reaktionskammer. Bei Betrachtung der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (siehe Abbildung 6.25) der Elementanalyse (siehe Tabelle 6.12) und der XRD-Analyse (siehe Abbildung 6.26) sind im Vergleich zur Probe 10 (Abschnitt 6.2.10) keine signifikanten Unterschiede zu erkennen.

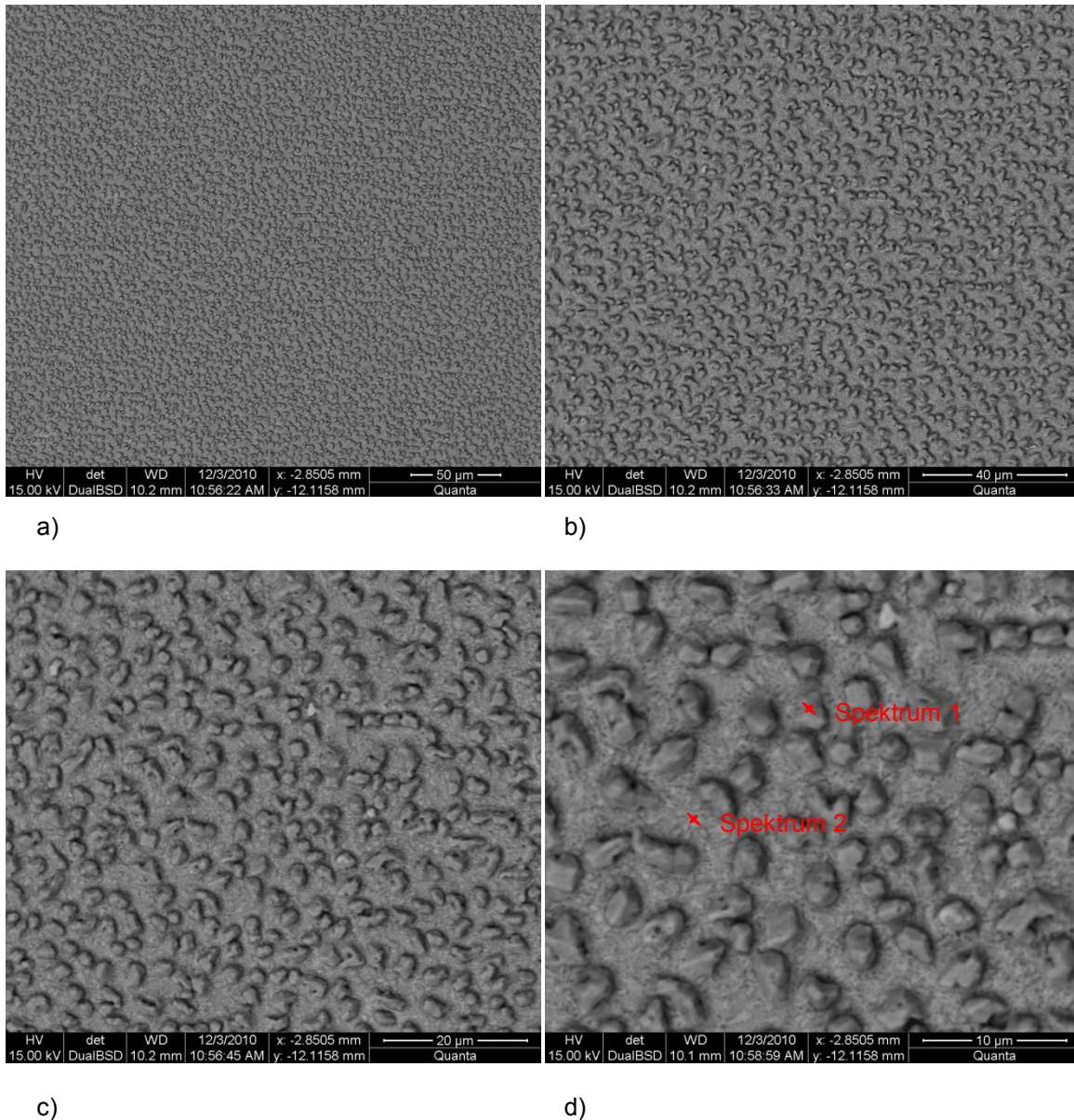


Abbildung 6.25: REM-Aufnahme der Probe 11: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000

Tabelle 6.12: Zusammensetzung der Probe 11

	O [Atom%]	Ga [Atom%]	Cu [Atom%]	In [Atom%]	Mo [Atom%]	Se [Atom%]	Fe [Atom%]
Spektrum 1	32,39	13,05	29,45	19,17	-	3,49	2,44
Spektrum 2	46,30	9,46	-	10,00	30,37	1,06	2,80

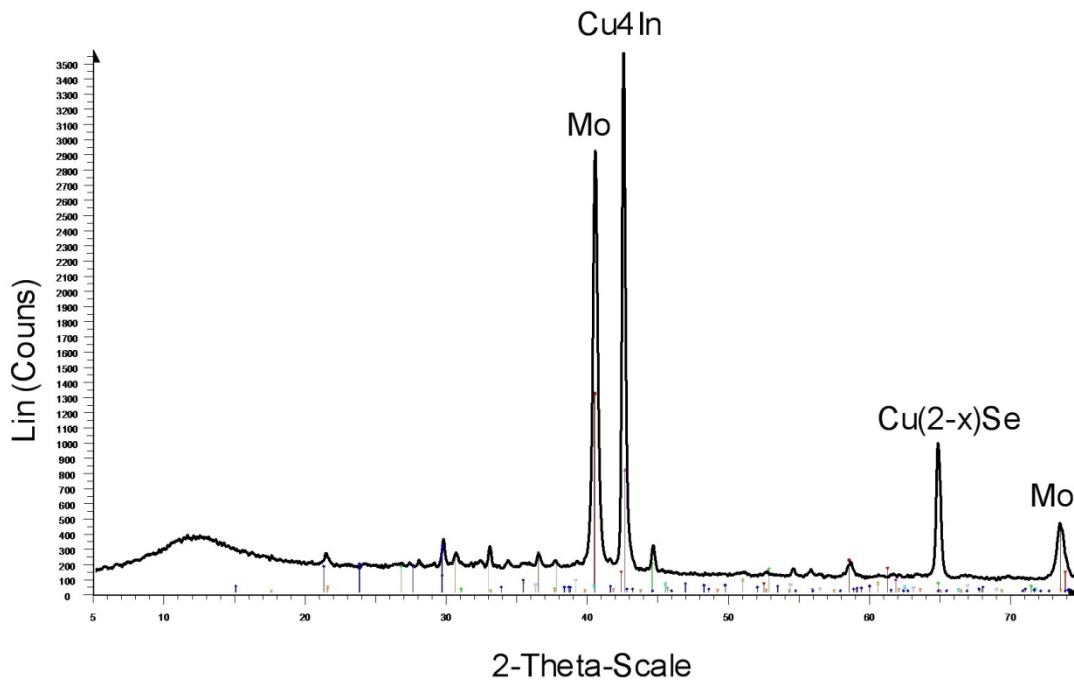


Abbildung 6.26: XRD-Analyse der Probe 11

Die erhaltenen Ergebnisse lassen darauf schließen, dass es möglich ist, mit der Versuchsanordnung photovoltaische Precursor thermisch zu Halbleitern umzusetzen. Jedoch führt der punktuelle Seleneinlass zu einer sehr inhomogenen Verteilung der Phasen. Dieser Sachverhalt ist deutlich in den REM-Bildern zu erkennen und spiegelt sich dort anhand der sehr körnigen Struktur der Oberfläche wider. Dies lässt auf eine unvollständige Reaktion bei der thermischen Behandlung schließen. Weiters ist anhand der XRD-Ergebnisse klar ersichtlich, dass es zu einem Verschieben des Cu-In-Peaks kam, was auf das Einlagern von Ga auf Zwischengitterplätze erklärbar ist. Dieser Umstand ist jedoch positiv zu beurteilen, da dies ein Indiz für eine auftretende Phasenbildung, wenn auch eine unvollständige, ist. Zusätzlich lässt das in den Analysen gefundene Mo darauf schließen, dass dieses bei den Reaktionen beteiligt war und dadurch die Phasenbildung gehemmt wird.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Zur Herstellung von Photovoltaikzellen gibt es verschiedene Möglichkeiten, wobei lange Zeit Silizium-Einkristalle zur Fertigung dieser dienten. Dieses System ist zwar nach wie vor sehr verbreitet, nicht zuletzt wegen des detaillierten Fachwissens zur Herstellung von sogenannten Siliziumwavern, erfährt jedoch in den letzten Jahren immer stärkere Substituierung durch andere Materialien und Herstellungsmethoden. Silizium ist zwar praktisch unendlich in Form von Sand auf der Erde verfügbar, jedoch ist die Gewinnung des reinen Metalls sehr energie- und damit kostenaufwendig. Die beste Alternative zu Silizium und gleichzeitig auch dessen größter Konkurrent stellen sogenannte Chalkopyrit-Halbleiter dar. Als wichtigster Vertreter dieser Spezies gilt der $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Halbleiter.

Mit Hilfe eines ein- oder zweistufigen Verfahrens wird eine aus den Metallen Cu, Ga und In sowie Se bestehende Folge von Schichten, der sogenannte Precursor, mittels eines kurzzeitigen Temperprozesses mit Temperaturen im Bereich von etwa 550 °C zum Verbindungshalbleiter $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ umgesetzt. Während des Temperns erfolgt die Bildung des zentralen Elementes der späteren Solarzelle, die stark lichtabsorbierende, photoelektrisch aktive Schicht. Diesem Teilprozess kommt somit bei der Herstellung einer Dünnschichtzelle eine besondere Bedeutung zu.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, genau diesen thermischen Prozess theoretisch als auch praktisch nachzuvollziehen. Nach einer umfassenden Literaturstudie zur Beurteilung des Standes der Technik und der theoretischen Grundlagen, wurde eine bestehende Wärmebehandlungsanlage zur thermischen Prozessierung von Stahl- und Aluminiumband so modifiziert, dass damit eine thermische Umsetzung zum Halbleiter erfolgen konnte. Im Gegensatz zur üblichen Praxis war das Ziel, den Precursor nicht auf einer Glasplatte, sondern auf einer dünnen Stahlbandfolie mit Hilfe einer Sputteranlage abzuscheiden und danach in einem Schritt thermisch umzusetzen.

Die Beschichtung der Stahlbandproben erfolgte durch den Lehrstuhl „Materials for Electronics and Energy Technology“ an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg. Das Christian Doppler Labor „Applications of Sulfosalts in Energy Conversion“ der Universität Salzburg führte die röntgenografischen Untersuchungen der behandelten Proben durch. Die mikroskopischen Charakterisierungen der Materialien mittels Rasterelektronenmikroskopie, erfolgten am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben.

Die ermittelten Ergebnisse lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

- Prinzipiell ist es möglich, mit der modifizierten Apparatur photovoltaische Precursor thermisch zu Halbleitern umzusetzen.

- Genau im Bereich des Seleneinlasses ist die Probe durchreagiert, bei allen anderen Abschnitten bildet sich eine vorherrschende Cu-In-Phase. Daraus lässt sich schließen, dass zu wenig Selen zur Reaktion zur Verfügung stand.
- Aus den Ergebnissen der XRD-Analyse ist eine Verschiebung des Cu-In-Peaks erkennbar, was sich durch die Einlagerung von Ga an Zwischengitterplätzen erklären lässt.
- Aufgrund der sehr körnigen Struktur der Probenoberfläche, welche auf den REM-Bildern zu sehen ist, lässt den Schluss zu, dass keine vollständige Reaktion der Precursorschicht stattfand, was auch durch die XRD-Analyse bestätigt wird.
- Ein Problem stellt bei dieser Prozessführung die vorhandene Mo-Pufferschicht zwischen dem Stahlsubstrat und dem Precursor da, welche bei der thermischen Behandlung mit geheizt wird und zwangsläufig bei den Reaktionen teilnimmt oder diese behindert.
- Durch den stark exothermen Charakter ist die CIGSe-Phase die stabilste Verbindung bei der Wärmebehandlung, jedoch treten durch die Kinetik verunreinigende Phasen auf.
- Die Temperatur lag zu niedrig und die Haltezeit auf 550 °C war zur Umsetzung des Precursors zu kurz.

Um den Prozess stabiler zu machen und eine vollständigere Selenisierung der Probe zu erhalten, sollten folgende Änderungen durchgeführt werden:

- Bereitstellung eines höheren Selendampfdruckes über die gesamte Probenoberfläche.
- Variation der Temperaturrampen sowohl bei der Aufheiz-, Halte- als auch Abkühlphase.
- Bessere Abdichtung der Reaktionskammer bzw. Neugestaltung dieser.
- Eventuelle Verbesserung der Morphologie durch Na-Zugabe.
- Änderung der Prozessführung von ein- auf zweistufig: Zuerst wird das Selen auf einem kalten Substrat abgeschieden (kondensiert) und dann in einem anschließenden Temperprozess umgesetzt. Dabei ist auf einen großen Se-Überschuss zu achten.
- Zwischen dem Stahlsubstrat und den Precursorschichten sollte eine Mo-Pufferschicht angebracht werden, um Reaktionen der Precursorelemente mit dem Substrat zu verhindern.
- Verwendung eines Niederfrequenzinfrarotmess- und -regelgerät zur genauen Einstellbarkeit und Ermittlung der Bandtemperatur.

8. Literatur

- [1] Kittel, Ch.: Einführung in die Festkörperphysik, 14. Auflage; Oldenbourg Verlag München Wien, 2006.
- [2] Werner, J.H.; Brendel, R. und Queisser, H.-J.: Radiative efficiency limit of terrestrial solar cells with internal carrier multiplication, Applied Physics Letters, Band 67, Nr. 7, 1028-1030, 1995.
- [3] Green, M.A.; Emery K.; King D.L. und Warta W.: Short Communication Solar cell efficiency tables (version 29), Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Band 15, Nr. 1, 35-40, 2007.
- [4] Purwins, M.: Phasenbildung und Reaktionskinetik bei der Herstellung des Chalkopyrit- Solarzellenmaterials $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$, Dissertation – Technische Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2010
- [5] Lewerenz, H.-J. und Jungblut, H.: Photovoltaik, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1995.
- [6] Dullweber, T.; Anna, G. H.; Rau, U. und Schock, H. W.: A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ chalcopyrite semiconductors, Solar Energy Materials and Solar Cells (Band 67), Nr. 1-4, 145-150, 2001.
- [7] Wei, Su-Huai und Zunger, Alex: Band offsets and optical bowings of chalcopyrites and Zn-based II-VI alloys, Journal of Applied Physics (Band 78), Nr. 6, 3846-3856, 1995.
- [8] Contreras, Miguel A. ; Ramanathan, K. ; AbuShama, J. ; Hasoon, F. ; Young, D. L. ; Egaas, B. und Noufi, R.: Diode characteristics in state-of-the-art $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ solar cells, Progress in Photovoltaics: Research and Applications (Band 13), Nr. 3, 209-216, 2005.
- [9] Moeller, H.J.: Semiconductors for Solar Cells, Artech, Boston, 1993.
- [10] Du, H.; Champness, C. H. und Shih, I.: Results on monocrystalline CuInSe_2 solar cells, Thin Solid Films (Band 480-481), 37-41, 2005.
- [11] Azulay, Doron; Millo, Oded; Balberg, Isaac; Schock, Hans-Werner; Visoly-Fisher, Iris und Cahen, David: Current routes in polycrystalline CuInSe_2 and $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ films, Solar Energy Materials and Solar Cells (Band 91), Nr. 1, 85-90, 2007.

- [12] Palm, Jorg; Probst, Volker und Karg, Franz H.: Second generation CIS solar modules, Solar Energy (Band 77), Nr. 6, 757-765, 2004.
- [13] Jost, Stefan: Die Bildung von CuInSe₂-basierten Absorbern für Dünnschichtsolarzellen aus alternativen kostengünstigen Präkursoren, Dissertationsschrift Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
- [14] Palm, J.; Probst, V.; Brummer, A.; Stetter, W.; Tolle, R.; Niesen, T. P.; Visbeck, S.; Hernandez, O.; Wendl, M. und Vogt, H.: CIS module pilot processing applying concurrent rapid selenization and sulfurization of large area thin film precursors, Thin Solid Films (Band 431-432), 514-522, 2003.
- [15] Veeco Instruments Inc: 4th Production Equipment Conference - Thin Film, 2008.
- [16] Powalla, Michael: The R&D Potential of CIS Thin-Film Solar Modules, in POORTMANS, J., OSSENBRINK, H., DUNLOP, E. und HELM, P., Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 4-8 September 2006, Dresden, 1789-1795, 2006.
- [17] ASM: Binary alloy phase diagrams - CD-ROM Plus Updates, Version 1.0 (Band 4), 2. Auflage, Massalski, Thaddeus B., American Society for Metals (ASM), Metals Park, Ohio, ISBN: 0-87170-562-1, 1996.
- [18] Haalboom, Thomas: Mikrostruktur und Konstitution von Kupfer-Indium- Selen-Mischkristallen für Solarzellen, Dissertationsschrift Universität Stuttgart, 1998.
- [19] Palatnik, L. S. und Belova, E. K.: Investigations of regularities in A²C^{VI}-B₂^{III}C₃^{VI} type semiconducting systems, Izvestija Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskie materialy (Band 3), Nr. 12, 2194-2202, 1967.
- [20] Palatnik, L. S. und Belova, E. K.: Ternary gallium chalcogenides of the A^IB^{III}C^{VI2} type, Izvestija Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskie materialy (Band 3), Nr. 6, 967-973, 1967.
- [21] Bodnar, I. V.; Bologna, A. P.; Korzun, B. V. und Makovetskaya, L. A.: Melting temperatures of the A^IB^{III}C^{VI2}-type (A^I-Cu, Ag; B^{III}-Al, Ga, In; C^{VI}-S, Se) compounds and phase diagrams of their solid solutions, Thermochemica Acta (Band 93), 685-688, 1985.
- [22] Cahen, David und Noufi, Rommel: Free energies and enthalpies of possible gas phase and surface reactions for preparation of CuInSe₂, Journal of Physics and Chemistry of Solids (Band 53), Nr. 8, 991-1005, 1992.
- [23] Meyer, Nikolaus: Phasenbildung im Raum Cu-Ga-Se und halogenunterstützte Gasphasenabscheidung von CuGaSe₂-Absorberschichten für Solarzellen, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, Berlin, Deutschland, 2000.
- [24] Jäger-Waldau, Arnulf; Meyer, Nikolaus; Weiss, Tilmann; Fiechter, Sebastian; Lux-Steiner, Martha; Tempelhoff, Klaus und Richter, Wolfgang: A New Approach to Grow

Polycrystalline CuGaSe₂ Thin Films: Chemical Vapor Deposition with I₂ as Transport Agent, Japanese Journal of Applied Physics (Band 37), Nr. 3B, 1617- 1621, 1998.

- [25] http://www.edelstahl-service-center.de/tl_files/ThyssenKrupp/PDF/Datenblaetter/1.4016.pdf am 29.1.2012
- [26] Joseph Goldstein et al.: Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis 690 Seiten - Springer, New York, 3. Auflage, 2003.
- [27] Flegler, Heckman, Klomparens: Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Spektrum Akademischer Verlag (deutsch), 279, 1995.
- [28] Ludwig Reimer, Gerhard Pfefferkorn: Raster - Elektronenmikroskopie. 282 Seiten - Springer, Berlin. 2., erw. Auflage, 1999.
- [29] Brümmer, O.; Heydenreich, J.; Krebs, K.H.; Schneider, H.G.: Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1980.

9. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 2.1: Die Orte der Atome in der kubischen Einheitszelle der Diamantstruktur [1] ..	4
Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Diamant [1].....	4
Abbildung 2.3: Kristallstruktur der Zinkblende [1]	5
Abbildung 2.4: Einheitszelle des CuInS ₂ -Kristallgitters [1]	6
Abbildung 2.5: Maximal erreichbare theoretische Wirkungsgrade [2,3]	7
Abbildung 2.6: Cu(In _{1-x} ,Ga _x)(Se _{1-y} S _y) ₂ -Mischkristallsystem [3]	8
Abbildung 2.7: Spektrale Abhängigkeit der Absorberschichtdicke d [5]	9
Abbildung 2.8: Querschnittsdarstellung einer Photovoltaikzelle [4]	10
Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Energie-Bänderdiagramms [4]	12
Abbildung 2.10: Bänderdiagramm einer Korngrenze [11]	14
Abbildung 2.11: DC-Magnetron-Sputtern: links: Cu, In und Ga als Schichten [15]	15
Abbildung 2.12: Co-Verdampfung der Elemente Cu, In, Ga und Se [15]	16
Abbildung 2.13: Binäres Phasendiagramm Cu-Ga [4]	18
Abbildung 2.14: Gitterparameter a der γ_1 -Cu ₉ Ga ₄ -Phasen [4].....	19
Abbildung 2.15: Binäres Phasendiagramm Cu-In [4]	19
Abbildung 2.16: Ternäres Phasendiagramm Cu-In-Se [4].....	21
Abbildung 2.17: Binäres Phasendiagramm In-Se [4]	22
Abbildung 2.18: Binäres Phasendiagramm Cu-Se [4].....	22
Abbildung 2.19: Isoplether Schnitt von CuInSe ₂ [4].....	24
Abbildung 2.20: Quasibinärer Schnitt im CuInSe ₂ -Phasendiagramm [4]	24
Abbildung 2.21: Ternäres Phasendiagramm Cu-Ga-Se zwischen 125 und 337 °C [4]	25
Abbildung 2.22: Quasibinärer Schnitt im Cu-In_Ga-Se-System [21]	26
Abbildung 2.23: Schematische Darstellung zur Beschreibung der Auswirkung einer Substitution von Indium durch Gallium [4,21]	27
Abbildung 2.24: Wärmeflusskurven unterschiedlich aufgebauter Cu/Ga/Se-Precursoren	28
Abbildung 2.25: Wärmeflusskurven unterschiedlich zusammengesetzter Cu/CuGa ₂ /Se- Precursoren, die mit 30 K/min aufgeheizt wurden. [4]	31
Abbildung 2.26: Vergleich gemessener und modellierter Wärmeflusskurven [4]	32
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des DC-Magnetron-Sputter-Verfahrens [4]	34
Abbildung 3.2: Gesputterte Probe	35
Abbildung 3.3: Bereich der EDX-Analyse	35
Abbildung 3.4: Ergebnisse EDX-Analyse	36
Abbildung 3.5: Funktionsprinzip der Rasterelektronenmikroskopie [27].....	38
Abbildung 3.6: Signalarten bei der Rasterelektronenmikroskopie [27].....	38
Abbildung 3.7: Schematische Darstellung einer Röntgenröhre [29].....	42
Abbildung 3.8: Prinzip der Röntgendiffraktometrie [29]	43
Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse [29]	44
Abbildung 3.10: Prinzipskizze des Messaufbaus zur In-situ-Phasenanalyse [29].....	45
Abbildung 4.1: Versuchsofen vor Adaptierung	47
Abbildung 4.2: Darstellung des Versuchsaggregates mit Kupferklemmen.....	47
Abbildung 4.3: Oberschale der Reaktionskammer mit Isolierung	49
Abbildung 4.4: Selenverdampfungskammer.....	49
Abbildung 4.5: Glasrohre mit Heizung.....	50
Abbildung 4.6: Ex-situ Spülgasvorwärmung	51
Abbildung 5.1: Position des Kontroll- bzw. Steuerelement	53
Abbildung 5.2: Bestimmung der Spannungswerte bei 550 °C	54
Abbildung 5.3: Spannungswerte bei 550 °C.....	55
Abbildung 5.4: Positionierung der Thermoelemente.....	56
Abbildung 5.5: Versuchsanordnung mit dem Kontrollelement links	57
Abbildung 5.6: Temperaturverlauf über die Zeit	58
Abbildung 5.7: Versuchsanordnung mit dem Kontrollelement in der mitte.....	58
Abbildung 5.8: Temperaturverlauf über die Zeit	59

Abbildung 5.9: Versuchsanordnung mit dem Kontrollelement rechts.....	60
Abbildung 5.10: Temperaturverlauf über die Zeit	60
Abbildung 5.11: Versuchsaufbau zur Selenverdampfung im Reagenzglas	63
Abbildung 5.12: Temperaturverlauf des Selenverdampfungsversuchs	64
Abbildung 5.13: Versuchsaufbau beim Selenverdampfungsversuch	64
Abbildung 5.14: Selenisierungsapparatur unter Abzug	65
Abbildung 5.15: Versuchsanordnung zur Selenverdampfung	65
Abbildung 5.16: Gesputterte CIG-Probe	66
Abbildung 5.17: Temperaturverläufe bei der Selenisierung der CIG-Probe.....	67
Abbildung 5.18: CIG-Probe vor der Selenisierung	68
Abbildung 5.19: CIG-Probe nach der Selenisierung	68
Abbildung 6.1: REM-Aufnahme der unbehandelten CIG-Probe	70
Abbildung 6.2: Bereiche der XRD-Analyse.....	71
Abbildung 6.3: XRD-Analyse der unbehandelten Probe.....	72
Abbildung 6.4: Untersuchte Bereiche der selenisierten Probe.....	72
Abbildung 6.5: REM-Aufnahme der Probe 1: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000.....	73
Abbildung 6.6: XRD-Analyse der Probe 1	74
Abbildung 6.7: REM-Aufnahme der Probe 2: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000.....	75
Abbildung 6.8: XRD-Analyse der Probe 2	76
Abbildung 6.9: REM-Aufnahme der Probe 3: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000.....	77
Abbildung 6.10: XRD-Analyse der Probe 3.....	78
Abbildung 6.11: REM-Aufnahme der Probe 4: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000	79
Abbildung 6.12: XRD-Analyse der Probe 4.....	80
Abbildung 6.13: REM-Aufnahme der Probe 5: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000	81
Abbildung 6.14: XRD-Analyse der Probe 5.....	82
Abbildung 6.15: REM-Aufnahme der Probe 6: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000	83
Abbildung 6.16: XRD-Analyse der Probe 6.....	84
Abbildung 6.17: REM-Aufnahme der Probe 7: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000	85
Abbildung 6.18: XRD-Analyse der Probe 7.....	86
Abbildung 6.19: REM-Aufnahme der Probe 8: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000	87
Abbildung 6.20: XRD-Analyse der Probe 8.....	88
Abbildung 6.21: REM-Aufnahme der Probe 9: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000	89
Abbildung 6.22: XRD-Analyse der Probe 9.....	90
Abbildung 6.23: REM-Aufnahme der Probe 10: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000	91
Abbildung 6.24: XRD-Analyse der Probe 10.....	92
Abbildung 6.25: REM-Aufnahme der Probe 11: a) x1000, b) x2000, c) x4000, d) x8000	93
Abbildung 6.26: XRD-Analyse der Probe 11.....	94
Tabelle 2.1: Beispiele für die Zinkblendestruktur [1]	5
Tabelle 2.2: Zusammenstellung und Literaturvergleich der für Heizraten von 30, 60 und 100 K/min gemessenen Reaktionsenthalpien $\Delta_r H$ [4].....	29
Tabelle 2.3: Zusammenstellung für eine Heizrate von 30 K/min [4].....	30
Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung : X6Cr17.....	33
Tabelle 6.1: Zusammensetzung der unbehandelten Probe	70
Tabelle 6.2: Zusammensetzung der Probe 1.....	74
Tabelle 6.3: Zusammensetzung der Probe 2.....	76
Tabelle 6.4: Zusammensetzung der Probe 3.....	78
Tabelle 6.5: Zusammensetzung der Probe 4.....	80
Tabelle 6.6: Zusammensetzung der Probe 5.....	82
Tabelle 6.7: Zusammensetzung der Probe 6.....	84
Tabelle 6.8: Zusammensetzung der Probe 7.....	86
Tabelle 6.9: Zusammensetzung der Probe 8.....	88
Tabelle 6.10: Zusammensetzung der Probe 9.....	90
Tabelle 6.11: Zusammensetzung der Probe 10.....	92
Tabelle 6.12: Zusammensetzung der Probe 11.....	94