

Dünnschichtpräparation von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 durch sequentielles Verdampfen

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Christian Laubis

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jörg Steinbach
Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Rudolf Heinisch
Gutachterin: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Martha Christina Lux-Steiner

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27.09.2001

Berlin 2001
D 83

Abstract

Dünnschichtpräparation von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 durch sequentielles Verdampfen

Christian Laubis

In dieser Arbeit wird die Methode zur Dünnschichtpräparation von AgSbS_2 (Miargyrit) und Ag_3SbS_3 (Pyrargyrit) durch sequentielles Verdampfen entwickelt. AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 sind zur Verwendung als Absorbermaterial in Solarzellen vorgesehen.

Die Wirkung verschiedener Parametervariationen auf das Präparationsergebnis wurde untersucht. Dabei wurden in der Aufdampftrate für das Sb_2S_3 und der Substrattemperatur die entscheidenden Parameter für die Zusammensetzung der Schichten gefunden. Bereiche von Präparationsparametern, in denen einphasige Schichten entstehen, konnten bestimmt werden.

Die apparativen Voraussetzungen zur sequentiellen Verdampfung werden vorgestellt und deren Vorteile diskutiert.

Es gelang, das Verhalten des Materialsystems Ag-Sb-S in der verwendeten Präparationsapparatur in einer thermodynamischen Simulation zu modellieren. Das Modell konnte zur Bestimmung und Eingrenzung des Parameterraumes der Präparation verwendet werden. Durch Verknüpfung von Simulation und Experiment konnte eine Modellvorstellung des Präparationsprozesses formuliert werden.

Abschließend wurden elektrische und optische Eigenschaften der präparierten Schichten untersucht. Dabei wurde die prinzipielle Möglichkeit zum photovoltaischen Einsatz von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 gefunden.

In this thesis, the method of thin-film preparation of AgSbS_2 (Miargyrite) and Ag_3SbS_3 (Pyrargyrite) by sequential evaporation is developed. AgSbS_2 and Ag_3SbS_3 are intended for use as absorbers in solar cells.

The effect of the variation of different parameters on the result of the preparation was studied. Substrate temperature and evaporation rate of Sb_2S_3 have been determined to be crucial parameters for film composition. Parameter regions in which single-phase layers formed were determined.

The requirements for the technical equipment to sequentially evaporate are presented and discussed.

It was possible to model the behaviour of the material-system Ag-Sb-S in the utilized preparation chamber using a thermodynamic simulation. This model was used to determine and shrink the parameterspace for the preparation.

By linking simulation and experiment, a model of the preparation process was formulated.

To finish, electrical and optical properties of the prepared samples were examined. The possibility for photovoltaic use of AgSbS_2 and Ag_3SbS_3 was found.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	5
2	Das Materialsystem Ag-Sb-S	7
2.1	Historischer Hintergrund	7
2.2	Stand der Forschung	7
2.2.1	Phasen im System Ag-Sb-S	7
2.2.2	Kristallstruktur von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3	9
2.2.3	Optische Bandlücken von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3	11
2.2.4	Elektrische Eigenschaften	12
2.2.5	Bekannte Präparationsmethoden für AgSbS_2 und Ag_3SbS_3	12
3	Simulation des sequentiellen Verdampfens	14
3.1	Grundlagen der verwendeten Simulation	14
3.2	Anwendbarkeit der thermodynamischen Simulation	15
3.3	Thermodynamische Daten der Substanzen im System Ag-Sb-S	15
3.4	Modellierung der Präparationsanlage	17
3.5	Simulation von Parametervariationen	18
3.6	Ergebnisse aus der Simulation	22
4	Präparation durch sequentielles Verdampfen	23
4.1	Prinzip des sequentiellen Verdampfens	23
4.2	Apparative Voraussetzungen	23
4.3	Ablauf der Präparation	27
4.4	Strukturierung des Parameterraumes der Präparation	28
5	Wirkung von Parametervariationen im Experiment	30
5.1	Untersuchung der Schichtzusammensetzung	30
5.1.1	Einfluß der Substrattemperatur	32
5.1.2	Einfluß der Sb_2S_3 -Aufdampftrate	35
5.1.3	Einfluß der Abkühlzeit	39
5.1.4	Einfluß des Schwefelangebotes	43
5.1.5	Einfluß des Ag/Sb-Verhältnisses	45
5.1.6	Einfluß der Schichtdicke	46
5.2	Präparation einphasiger Schichten	49
5.2.1	Haftung der Dünnschichten auf dem Substrat	53
5.3	Morphologie der Schichten	54
5.3.1	Stöchiometrie von Oberflächenstrukturen	54

5.3.2	Auswirkung der Abkühlzeit bei $T_{\text{Substrat}} 425^{\circ}\text{C}$	55
5.4	Diskussion der Ergebnisse und Modellentwicklung	57
5.5	Verknüpfung von Experiment und Simulation	59
6	Charakterisierung der präparierten Schichten	60
6.1	Optische Eigenschaften	60
6.1.1	Bestimmung der optischen Bandlücken	60
6.1.2	Störstellen in AgSbS_2 und Ag_3SbS_3	67
6.2	Elektrische Eigenschaften	73
6.2.1	Thermokraft	73
6.2.2	Elektrische Widerstandsmessungen	74
6.2.3	Ladungsträgerkonzentration	77
7	Eigenschaften von Heterodioden mit AgSbS_2 und Ag_3SbS_3	80
7.1	Diodencharakteristiken	81
	Zusammenfassung	87
	Ausblick	89
	Anhang	89
	Größenverzeichnis	91
	Abkürzungsverzeichnis	94
	Thermodynamische Daten	95
	Literaturverzeichnis	97
	Lebenslauf	99

1 Einleitung und Motivation

Eine der wesentlichen Grundlagen unserer Gesellschaft ist die sichere und ununterbrochene Verfügbarkeit von Energie. Den Energieverbrauch als Indikator und Vergleichsmaß der Fortschrittlichkeit verschiedener Länder zu deuten unterstreicht das [1].

Derzeit wird der überwiegende Teil der bereitgestellten Energie durch Wandlung aus der chemischen Energie fossiler Energieträger bezogen. Abhängig von der betrachteten Quelle differieren die Vorhersagen über die Verfügbarkeit fossiler Energiereserven. Schätzungen reichen von einigen Jahrzehnten (Öl)[2] bis zu einigen Jahrhunderten (Kohle)[3].

Um diese fossilen Energiereserven zu strecken und zusätzlich die CO₂-Problematik zu entschärfen, bietet sich ein Lösungsansatz in der Nutzung regenerativer Energiequellen.

Dabei stellt die Photovoltaik eine Methode dar, elektrische Energie durch Wandlung von Strahlungsenergie bereitzustellen. Zur Zeit wird in Solarzellen vor allem Silizium zur Absorption des Lichtes verwendet [4]. Mit anderen Materialien wie Kupferindiumselenid oder Cadmiumtellurid werden Pilotfertigungen betrieben. Aber es stellt sich die Frage, ob es nicht weitere, eventuell besser geeignete Materialien gibt. Als Maßstab werden dabei die Kosten pro kWh erzeugter elektrischer Energie verwendet.

So ergeben sich für Materialien, die auf eine photovoltaische Verwendbarkeit untersucht werden, eine Reihe von Anforderungen. Um prinzipiell Solarzellen aus dem Material herzustellen zu können, muß das Material ein Halbleiter sein. Um einen theoretischen Wirkungsgrad von über 25% zu erreichen, muß die Energielücke dieses Halbleiters im Bereich von 1,1 bis 1,5 Elektronenvolt liegen [5][6]. Zur Einsparung von Materialkosten wird die Verwendung von Schichten mit einer Dicke von wenigen μm angestrebt. Um bei diesen Schichtdicken ausreichend Licht zu absorbieren, ist ein Absorptionskoeffizient von mindestens 10^5m^{-1} notwendig. Nicht zuletzt ist auch ein kostengünstiger Fertigungsprozeß wichtig. Dieser kann durch Minimierung von Prozeßtemperatur und Durchlaufzeit erreicht werden.

So erklärt sich die Motivation, nach weiteren Absorbermaterialien zu suchen und diese zu erproben.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zum Präparationsprozeß von Ag-Sb-S-Verbindungen (Silbersulfosalzen). Die Materialgruppe der Silbersulfosalze wurde in einem vorausgegangenen Screeningprojekt [7] als besonders vielversprechend erkannt.

Sulfosalze gehören zu den neuen Materialien in der Photovoltaik. Der Begriff Sulfosalze umfaßt insgesamt eine Vielzahl von Verbindungen. Der formale Ausdruck ist $(\text{Ag,Cu,Zn,Sn,Pb})_x(\text{As,Sb,Bi})_y(\text{S,Se})_z$. Die Lage der Bandlücke und die Größe des Absorptionskoeffizienten wurde an natürlichen Kristallen aus Mineraliensammlungen gemessen [7]. Sulfosalze haben nach diesen Messungen gegenüber Silizium einen vergleichsweise hohen Absorptionskoeffizienten.

Diese Arbeit befaßt sich mit den Silbersulfosalzen AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 .

Die Voraussetzung für eine Untersuchung der photovoltaischen Einsetzbarkeit ist der Schritt von natürlichen Kristallen zu synthetisch hergestellten Dünnschichten.

Dazu wird zuerst die Wahl des sequentiellen Verdampfens als Präparationsmethode begründet und deren Vorteile und Beschränkungen diskutiert.

Mit Hilfe des Programmes ChemSage[8] wird die Präparationsmethode simuliert, um sinnvolle Parameterbereiche für die experimentelle Präparation einzugrenzen.

In Experimenten werden die Ergebnisse der Simulation überprüft und demonstriert, wie anhand dieser Ergebnisse Dünnschichten von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 hergestellt werden können.

Die Korrelation von Simulation und Präparationsergebnissen schließt den Präparationsanteil ab.

Um die Verwendbarkeit der hergestellten Dünnschichten für photovoltaische Anwendungen zu untersuchen, werden abschließend optische und elektrische Messungen vorgenommen. Meßobjekte sind dabei die Schichten selbst, sowie Heterostrukturen, die Silbersulfosalze als absorbierende Schicht enthalten.

2 Das Materialsystem Ag-Sb-S

2.1 Historischer Hintergrund

Das Pyrargyrit (Ag_3SbS_3) war schon im Altertum als Silbererz mit seinem hohen Silbergehalt (59,8 %) bekannt. Der erste urkundliche Hinweis findet sich 1556 [9]. Dieser beschreibt das *Argentum rude nigrum* in einer Abhandlung über die Metalle. Auch Plinius (nach [10]) erwähnt ein später bei Sommerlad [11] ‘Rotgültigerz’ oder ‘Rotgüldenerz’ genanntes Mineral. Diese Namensgebung leitet sich vermutlich aus dem rotgoldenen Schimmer von Pyrargyrit her. Silbersulfosalze wurden bisher vor allem zur Gewinnung von metallischem Silber genutzt, da sich dieses durch bloßes Erhitzen des Erzes gewinnen läßt (Fournet 1835)[12].

Rammelsberg [13] beschreibt 1841 die naßchemische Analyse von Sulfosalzen. In seiner Arbeit ist erstmals explizit von Silbersulfosalzen die Rede.

Phasenuntersuchungen im System Ag-Sb-S wurden erstmals am Anfang des 20. Jahrhunderts von Jaeger [14] durchgeführt. Dieses Phasendiagramm wurde später mit Hilfe von Röntgenstrukturmessungen durch Hinze [15], Knowles [16] und Wehmeier [17] verfeinert.

2.2 Stand der Forschung

2.2.1 Phasen im System Ag-Sb-S

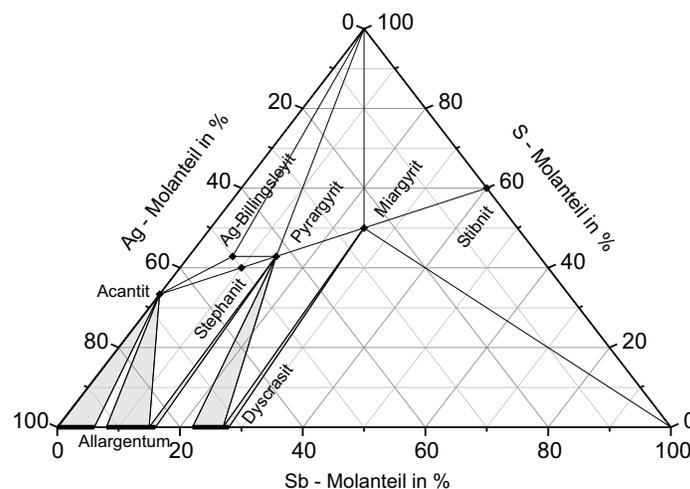


Abbildung 2.1: Ternäres Gleichgewichts-Phasendiagramm Ag-Sb-S bei 400 °C nach Keighin [18].

dem binären Schnitt liegende Verbindungen nach. Zur kongruent schmelzenden Zusammensetzung AgSbS_2 führt Keighin[18] zwei Phasen auf - Die mineralogischen Namen zu diesen Phasen lauten α -Miargyrit (AgSbS_2) für die Tieftemperaturphase und β -Miargyrit (AgSbS_2) für die Hochtemperaturphase. Für die Verbindung Ag_3SbS_3 führt Keighin[18] die Phasen Pyrargyrit (Ag_3SbS_3 , Hochtemperaturphase) und Pyrostilpnit (Ag_3SbS_3 , Tieftemperaturphase) auf. Von den in Tabelle 2.1 aufgeführten Verbindungen und ihren Phasen ließen sich nach Jensen[19], Hall[21] und Konno[22] bis heute nur die kongruent schmelzenden Verbindungen AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 im Labor präparieren. Die anderen Verbindungen wurden in natürlichen Mineralien beobachtet, die in wässriger Umgebung oder bei hohem Druck und hoher Temperatur entstanden sind (Jaeger[14], Cambi[23], Nowacki[24], Weil[25]). Der jeweilige Schmelzpunkt bei Gleichgewichtsbedingungen wird von Keighin[18] mit 510 °C für AgSbS_2 und 485 °C für Ag_3SbS_3 angegeben.

AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 sind in Abbildung 2.2 als kongruent schmelzende Verbindungen zu erkennen. Aus einer Schmelze, die der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindungen entspricht, lassen sich diese zwei Verbindungen präparieren (z.B. mittels des Czochralski-Verfahrens wie von Gentile[26] beschrieben). Weitere Verbindungen sind nach dem Phasendiagramm nicht aus der Schmelze zu erhalten.

Tabelle 2.2: Physikalische Eigenschaften von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 nach Gmelin [27]

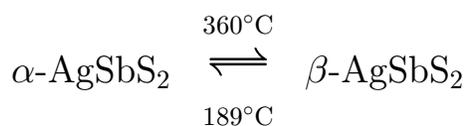
		Dichte [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	Schmelzpunkt [°C]
Miargyrit	AgSbS_2	5,19 - 5,42	510
Pyrargyrit	Ag_3SbS_3	5,79 - 5,86	485

2.2.2 Kristallstruktur von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3

Miargyrit (AgSbS_2):

Miargyrit tritt bei Raumtemperatur in einer metastabilen kubischen Hochtemperatur-Form (β - AgSbS_2) - falls man es aus der β -Form abschreckt - sowie einer monoklinen Niedertemperatur-Form (α - AgSbS_2) (Abbildung 2.3) auf. Die aus der Schmelze kristallisierte β - AgSbS_2 HT-Form zeigt nach Jensen[19] bei der Abkühlung keine Umwandlung.

Allerdings wurde beim Tempern der β HT-Form ab 175 bis 190 °C eine Umwandlung in die α NT-Form beobachtet. Wird umgekehrt die α NT-Form erhitzt, so bedarf es einer Temperatur von 359 bis 364 °C zur Umwandlung in die β HT-Form (Gmelin[27]).



Das α -Miargyrit kristallisiert in der monoklinen Kristallform, das β -Miargyrit in der kubischen. Für α -Miargyrit wurde die Symmetriegruppe $C_2^4 - Cc$ ermittelt und die Einheitszelle zu $a = 13,17 \text{ \AA}$; $b = 4,39 \text{ \AA}$; $c = 12,83 \text{ \AA}$ und $\beta = 98,625^\circ$ bestimmt (Knowles[16], Graham[28]).

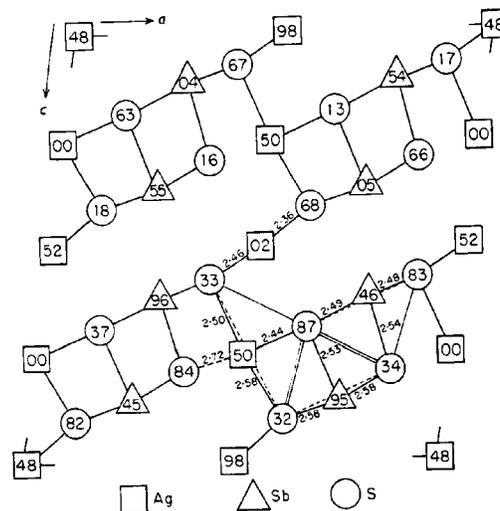


Abbildung 2.3: Projektion der Struktur des α -Miargyrits (AgSbS_2) nach Graham[28] und Hoffmann[29]. Die Zahlen in den Symbolen stellen jeweils die Höhe über der Grundfläche dar. Als Grundfläche dient die Fläche, die wie links oben dargestellt, von a- und c-Richtung aufgespannt wird.

Da im weiteren ausschließlich α -Miargyrit auftritt, wird für AgSbS_2 der Begriff “Miargyrit” und “ α -Miargyrit” synonym verwendet.

Wie viele niedrigsymmetrische Sulfosalze weist auch Miargyrit eine Überstruktur auf. Zuerst wird diese einer zyklischen Zwillingsbildung zugeschrieben. Ein neues System zur Klassifizierung dieser Überstruktur wurde von Makovicky[30][31] vorgeschlagen. Diesem System zufolge bilden Sulfosalze ihre Überstruktur aus stabförmigen Untereinheiten. Diese wiederum kann sich direkt ordnen oder noch Ebenen aus Stäben als größere Untereinheit bilden. Mit Hilfe dieser Überstruktur können ganze homologe Serien (stetige Übergänge zwischen zwei nah verwandten Phasen) beschrieben werden.

α -Miargyrit fällt nach dieser Einordnung in die Klasse der periodisch verzwilligten SnS -ähnlichen Gitter mit Stabdimentionen von 2×2 Atomlagen.

Pyrrarygit (Ag_3SbS_3):

Für die Zusammensetzung Ag_3SbS_3 gibt es 2 bekannte Phasen - das Pyrrarygit und das Pyrostilpmit. Gemäß Chang[32] ist Pyrrarygit die Hoch- und Pyrostilpmit die Niedertemperaturphase mit einer Übergangstemperatur von maximal 198°C . Allerdings berichtet Jensen[19] über das Fehlen einer Übergangstemperatur. In beiden Arbeiten konnte synthetisch nur das Pyrrarygit hergestellt werden. Bei Raumtemperatur und auch bei erhöhter Temperatur (150°C , 350 Stunden) war dieses synthetische Pyrrarygit stabil. Da also bei der Synthese aus der Stöchiometrie $3\text{Ag} + \text{Sb} + 3\text{S}$ ausschließlich Pyrrarygit entsteht, wird in dieser Arbeit die Summenformel Ag_3SbS_3 synonym mit der Bezeichnung Pyrrarygit verwendet.

Das Pyrrarygit gehört der rhomboedrischen Kristallklasse an und kristallisiert in der ditrigonal pyramidalen Kristallform. Die Symmetriegruppe für Pyrrarygit ist $\text{C}_{3v}^6 - \text{R}3\text{c}$.

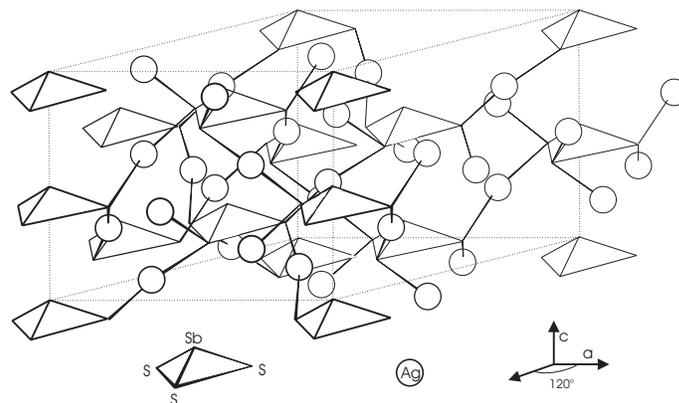


Abbildung 2.4: Struktur des Pyrargyrits (Ag_3SbS_3) nach [33]. Kreise stellen Silberatome dar.

Pyrargyrit weist eine dreizählige Drehachse sowie drei Spiegelebenen in c -Richtung auf. Die Einheitszellen-Abmessungen wurden von Harker[33] zu $a = 11.04 \text{ \AA}$ und $c = 8.71 \text{ \AA}$ bestimmt. Abbildung 2.4 zeigt die Kristallstruktur von Pyrargyrit. Dabei stellen Kreise Silberatome dar, während die Dreieckpyramiden an ihrer Spitze ein Antimonatom und an den Ecken ihrer Grundfläche Schwefelatome tragen.

Tabelle 2.3: Raumgruppen und Gitterkonstanten von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 nach Graham[28] und Harker[33]

	Raumgruppe	Gitterkonstanten in \AA
Miargyrit AgSbS_2	$C_8^4 - Cc$	$a=13,17 \text{ b}=4,39 \text{ c}=12,83 \beta=98,625^\circ$
Pyrargyrit Ag_3SbS_3	$C_{3v}^6 - R3c$	$a=11,04 \text{ c}=8,71$

2.2.3 Optische Bandlücken von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3

Pyrargyrit wurde von Gandrud [34] und Nikogosyan [35] als Material zur Laserfrequenzverdoppelung untersucht. Davor waren nur die von Dovgii [36] bestimmte Bandlücke sowie Brechungsindex und Transmissionseigenschaften nach Feichtner [37] beziehungsweise Guseva [38] bekannt. Diese Messungen erfolgten an Einkristallen. Anfang der siebziger Jahre wurden von Golovei [39] und Zorina [40] Messungen an amorphen, später von Ibrahim [41] an kristallinen Dünnschichten gemacht. Dabei zeigte sich die Bandlücke (E_g) teilweise präparationsabhängig. Jedoch sind noch nicht systematisch alle Daten zu AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 ermittelt worden. Die veröffentlichten Daten sind in Tabelle 2.4 zusammengestellt.

Tabelle 2.4: Veröffentlichte Bandlückenangaben zu AgSbS_2 und Ag_3SbS_3

	E_g in eV	Übergang	nach	Methode	an
Miargyrit (AgSbS_2)	1,17-1,38	indirekt	[41]	Transmission	Dünnschicht
	1,77-2,0	direkt	[41]	Transmission	Dünnschicht
Pyrargyrit (Ag_3SbS_3)	1,82	indirekt	[42]	Leitfähigkeit	amorphe Dünnschicht
	2,2	direkt	[43]	Transmission	Kristall

2.2.4 Elektrische Eigenschaften

Die elektrische Leitfähigkeit von Silbersulfosalzen wurde 1927 erstmalig von Tubandt [44] untersucht. Später kamen weitere Fragestellungen wie Ionenleitfähigkeit (Tubandt[44], Rickert[45]) und Photoleitfähigkeit (Athanasiiu[46]) und an amorphen Dünnschichten zusätzlich die Thermokraft (Popova[42]) hinzu.

Die schon veröffentlichten Werte zu den elektrischen Eigenschaften der Silbersulfosalze beinhalten Messungen an Volumenmaterial, zu Tabletten gepreßtem Pulvermaterial sowie an amorphen Dünnschichten. (Tabelle 2.5)

Tabelle 2.5: Veröffentlichte elektrische Eigenschaften zu AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 .

untersuchtes Material	spezifischer Widerstand in Ω cm	Referenz
Preßlinge (AgSbS_2) bei 400°C	10^{-2} bis 10^{-3}	[45]
Preßlinge (Ag_3SbS_3) bei 400°C	10^{-2} bis 10^{-3}	[45][47]
Einkristalle (Ag_3SbS_3)	1 bis 100	[43]
amorphe Schichten (Ag_3SbS_3)	> 100	[27]

2.2.5 Bekannte Präparationsmethoden für AgSbS_2 und Ag_3SbS_3

Die ersten veröffentlichten Herstellungsmethoden von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 stammen von Rammelsberg[13] und Sénarmont[48] und beschreiben die *naßchemische Präparation* dieser Sulfosalze. Die erste trockene Präparation gelang Sommerlad[11] durch gemeinsames Erhitzen von Silberchlorid und Antimonsulfid. Diese Methode der *Schmelzsynthese* wurde von Jaeger[14] variiert, indem er ausschließlich die binären Sulfide verwendete. Für weitergehende elektrische und optische Untersuchungen wurden *Einkristalle* gezüchtet. Die Methodik entwickelte sich von gerichtetem Erstarren (Feichtner[37], Guseva[38], Abdullaev[49] und Bardsley[50]) über Kristallzüchtung nach der Bridgman- (Wehmeier[17]) und Stockbarger-Methode (Gentile[43] und Lenormand[51]) zu Czochralski-gezogenen Einkristallen (Gentile[26]). Seit den 70er Jahren wurden Versuche zur Präparation von *Dünnschichten* gemacht. Dabei wurden

verschiedene Abscheidungsverfahren wie Flashverdampfen (Golovei[39], Ibrahim[41] und Popova[42]), Sputtern (Zorina[40]), sowie Laserablation (Belozertseva[52]) angewandt, mit denen amorphe Schichten aus AgSbS_2 oder Ag_3SbS_3 hergestellt werden konnten. Durch Temperaturbehandlung konnten diese Schichten zum Teil in die kristalline Form überführt werden. Alle diese Methoden zur Dünnschichtpräparation nutzen per Schmelzsynthese vorsynthetisiertes ternäres AgSbS_2 oder Ag_3SbS_3 als Ausgangsmaterial. Allerdings kann keine der aufgezählten Abscheidemethoden garantieren, daß die präparierte Schicht dieselbe Stöchiometrie aufweist wie das Ausgangsmaterial. Diese Schwierigkeit ist bei Belozertseva[52] beschrieben und beruht auf unterschiedlichem Dampfdruck der Elemente (siehe Tabelle 5.2), die vom Ausgangsmaterial auf das Substrat gedampft werden sollen.

3 Simulation des sequentiellen Verdampfens

Dieses Kapitel beschreibt die Simulation des Verhaltens des Materialsystems Ag-Sb-S in der Präparationsanlage. Die Simulation soll helfen, den unter 4.4 aufgestellten Parameterraum für die in Kapitel 5 folgenden Experimente einzugrenzen. Zusätzlich wird versucht, die Antworten des Systems Ag-Sb-S auf verschiedene Parameteränderungen vorherzusagen.

Dazu werden zuerst die Grundlagen der thermodynamischen Gleichgewichtsrechnung, auf der die Simulation basiert, dargestellt sowie die Anwendbarkeit dieser Methode besprochen. Die thermodynamischen Materialdaten der Substanzen im System Ag-Sb-S werden zusammengestellt. Ein Modell, mit dem das Verhalten der Substanzen während der Präparation beschrieben werden kann, wird vorgestellt. Zum Abschluß dieses Kapitels werden die Ergebnisse dieser Simulationsrechnung mittels ChemSage [8] diskutiert.

3.1 Grundlagen der verwendeten Simulation

Die statistische Physik beschreibt Körper mit Hilfe von thermodynamischen Größen. Die thermodynamischen Größen sind in Zustandsgleichungen verknüpft (Landau Lifshitz[53]). Sind also die Zahlenwerte der thermodynamischen Größen von Körpern bekannt, so läßt sich das von diesen Körpern gebildete thermodynamische System berechnen. Phasenumwandlungen oder Reaktionen von Substanzen innerhalb des Systems werden durch ihre Enthalpien berücksichtigt.

Zur Beschreibung des Systemes kann das thermodynamische Potential G (oft als "Gibbs'sches" Potential bezeichnet [54]) verwendet werden. Die einzelnen Terme der Gleichung haben die Dimension einer Energie.

$$G = U + pV - TS = H - TS \quad (3.1)$$

Die beteiligten Größen sind innere Energie U , Druck p , Volumen V , Temperatur T , Entropie S und Enthalpie H .

Bei der Berechnung eines Systems ist die Fragestellung, in welche Richtung es sich entwickeln wird, von Interesse. Dabei kann die Methode der treibenden Kräfte angewendet werden. Gibt es keine treibenden Kräfte, ändert sich das System nicht mehr, sobald es nach der Relaxationszeit im Gleichgewicht angelangt ist.

Befindet sich ein System in einem Minimum des thermodynamischen Potentials - fehlen also treibende Kräfte - so ist es im Gleichgewicht.

$$\Delta G = 0 \tag{3.2}$$

Betrachtet man ein Nichtgleichgewichtssystem, so muß man sich mit dessen Kinetik befassen (Laidler[55] und Logan[56]). In erster Näherung handelt es sich dabei um die Betrachtung der Relaxationszeit auf dem Weg zum Erreichen eines thermodynamischen Gleichgewichtes.

3.2 Anwendbarkeit der thermodynamischen Simulation

Sind die Zahlenwerte der thermodynamischen Größen der beteiligten Verbindungen bekannt, so läßt sich bei gegebenen Mengen der Edukte der Gleichgewichtszustand berechnen.

Um also ein System mittels thermodynamischer Gleichgewichtsrechnung beschreiben zu können, müssen nach Belov[57] folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Liste der Substanzen muß vollständig sein. Die Edukte und Produkte sowie alle im Ablauf einer eventuellen Reaktion zeitweilig auftretenden Zwischenprodukte müssen berücksichtigt werden.

Durch Einbeziehen jeder im System Ag-Sb-S bekannten Verbindung wurde diese Bedingung erfüllt.

2. Das betrachtete System muß sich im Gleichgewicht [57] befinden (siehe Gleichung 3.2).

Zuerst konnte nur angenommen werden, daß sich das betrachtete System im Gleichgewicht befindet. Diese Annahme wird durch die Anwendbarkeit der Simulationsergebnisse bestätigt.

3. Die Fehlerbreiten der thermodynamischen Materialdaten müssen unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung kleiner sein als die angestrebte Genauigkeit der Simulation.

Zur Überprüfung dieser Bedingung wird in Abschnitt 3.3 das Phasendiagramm im für die Simulation verwendeten Parameterfenster simuliert. Aus der Übereinstimmung wird auf eine ausreichende Genauigkeit der thermodynamischen Materialdaten geschlossen.

3.3 Thermodynamische Daten der Substanzen im System Ag-Sb-S

Zu den Elementen sind die thermodynamischen Daten vorhanden und in Nachschlagewerken wie dem "CRC Handbook"[58] tabelliert. Die thermodynamischen Daten der binären Verbindungen finden sich im Landolt-Börnstein[59]. Über die thermodynamischen Daten der Gasphasen ist allerdings nichts bekannt (insofern überhaupt eine Gasphase existiert und das Material sich nicht beim Verdampfen zersetzt). Da die Simulation in einem Temperaturbereich unterhalb des Liquidus stattfindet, werden die Gasphasen nicht berücksichtigt. Zu den ternären Materialien sind keine thermodynamischen Daten tabelliert.

Um das System Ag-Sb-S dennoch simulieren zu können, werden die thermodynamischen Daten der ternären Verbindungen abgeschätzt:

Die isobare Wärmekapazität c_p kann allgemein folgendermaßen beschrieben werden, wobei a, b und c Materialkonstanten sind.

$$c_p(T) = a(T) + b(T) \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^6T^{-2} \quad (3.3)$$

Sind diese Materialkonstanten nicht bekannt, so lassen sie sich nach Massalski [60][61] folgendermaßen abschätzen.

$$a = \frac{T_m 10^{-3}(c_p^{298} + 1.125n) - 0.298 \cdot 10^5 n T_m^{-2} - 2.16n}{T_m 10^{-3} - 0.298} \quad (3.4)$$

$$b = \frac{6.125n + 10^5 n T_m^{-2} - c_p^{298}}{T_m 10^{-3} - 0.298} \quad (3.5)$$

$$c = -0.412n \quad (3.6)$$

Dabei müssen die isobare Wärmekapazität bei Raumtemperatur c_p^{298} , die Schmelztemperatur T_m und die Anzahl der Atome pro Molekül n bekannt sein.

Ist die isobare Wärmekapazität bei Raumtemperatur einer ternären Verbindung nicht bekannt, läßt sie sich durch eine gewichtete Addition von Teilkomponenten x (etwa den Binären) abschätzen. [62]

$$c_p^{298} = \sum_i \frac{c_{p_i}^{298}}{x_i} \quad (3.7)$$

Die Standardbildungsenthalpien der ternären Verbindungen lassen sich aus den bekannten Standardbildungsenthalpien der Binären ebenfalls abschätzen. Dabei wird der aus einer gewichteten Addition erhaltene Zwischenwert nach Kubaschewski[61] noch mit einem Faktor von 1,06 multipliziert, um der Energieänderung bei der Bildung der ternären Verbindung Rechnung zu tragen. Ebenso läßt sich durch gewichtete Addition direkt die Standardbildungsentropie abschätzen. Kubaschewski weist darauf hin, daß diese Vorgehensweise zu keinem nennenswerten Fehler führt [63].

Um die so erhaltenen Materialdaten zu verifizieren, wurde die Zusammensetzung eines Gemenges aus $x \cdot \text{Ag}_2\text{S} + (1-x) \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ im thermodynamischen Gleichgewicht bei 400°C bestimmt. Das entspricht dem binären Schnitt von Ag_2S nach Sb_2S_3 im ternären Phasendiagramm (Abbildung 2.2).

Die simulierte Zusammensetzung deckt sich mit der aus dem Phasendiagramm. Darum läßt sich der erzeugte Datensatz zur Simulation im Materialsystem Ag-Sb-S verwenden. Weil zu den Flüssigphasen kein vollständiger Satz der thermodynamischen Daten zur Verfügung steht, gilt diese Aussage nur für Temperaturen unterhalb des Liquidus. Allerdings liegt das kälteste bekannte Eutektikum bei 450 °C und damit oberhalb der simulierten Substrattemperaturen. Auf dieser Grundlage wird die ausreichende Genauigkeit und Vollständigkeit des verwendeten Datensatzes angenommen.

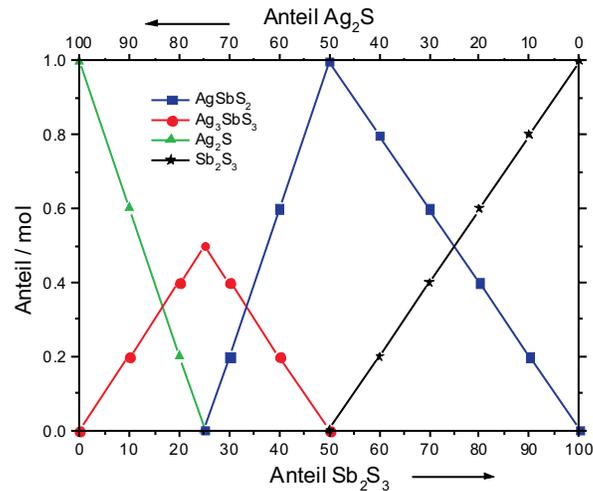


Abbildung 3.1: Simulation des binären Schnittes von Ag_2S - Sb_2S_3 im Ag-Sb-S Phasendiagramm. Dargestellt sind die sich bei verschiedenen Ag_2S zu Sb_2S_3 Verhältnissen im Gleichgewicht einstellenden Phasenanteile. Die Stoffmenge ist auf $x\text{Ag}_2\text{S} + (1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3 = 1$ mol normiert.

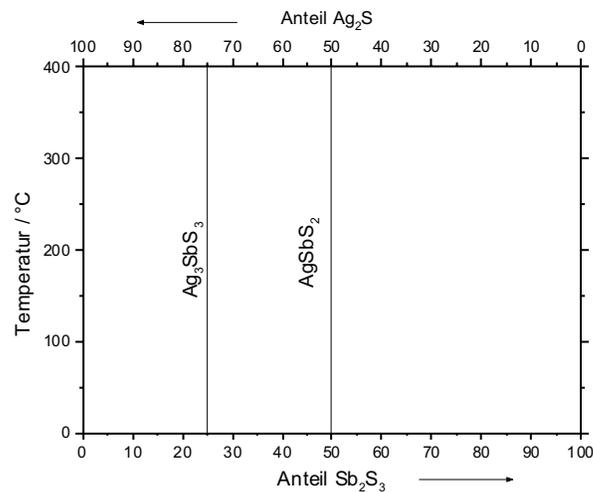


Abbildung 3.2: Berechneter Ausschnitt aus dem Phasendiagramm.

3.4 Modellierung der Präparationsanlage

Im zu simulierenden System findet Materialtransport zwischen verschiedenen Untersystemen statt. Nutzt man die Bedingung, verschwindenden Netto - Materialtransport zwischen den Untersystemen als Gleichgewichtsbedingung. Betrachtet man das Gesamtsystem, so ergibt sich wieder ein geschlossenes System, in dem sich ein Gleichgewicht einstellt. Diese Vorgehensweise wird im folgenden im Detail vorgestellt.

Zuerst betrachtet man - in getrennten Teilmodellen - die verschiedenen Zonen der Aufdampfapparatur, in denen unterschiedliche Umgebungsparameter anzutreffen sind. Sind die verschiedenen Zonen der Apparatur modelliert, wird zusätzlich ein vom Gradienten des chemischen Potentials angetriebener Stoffaustausch zwischen diesen Teilmodellen ein-

geführt. Faßt man alle Teilmodelle und den Stoffaustausch zu einem Gesamtmodell zusammen, so kann man von diesem Gesamtmodell eine Darstellung der realen Verhältnisse erwarten (Abbildung 3.3). Berechnete Gleichgewichtszustände des simulierten Gesamtsystems werden so mit Zuständen des realen Systems korrelierbar.

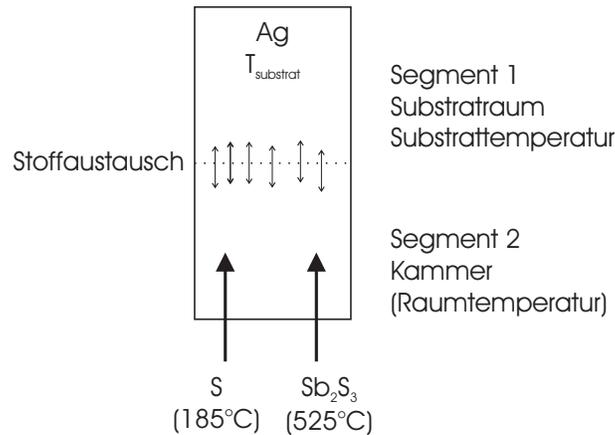


Abbildung 3.3: Grafik des verwendeten Reaktormodells.

Segment 1 des Reaktors soll das Substrat in der Simulation abbilden. Darum ist hier im Anfangszustand die komplette Silbermenge (für die Simulation immer 3 mol) konzentriert. Die Temperatur von Segment 1 wird gleich der Substrattemperatur gewählt.

Segment 2 stellt in der Simulation die Kammer der Präparationsapparatur dar. Da die Kammerwand im Experiment auf 20°C gekühlt wird, wird Segment 2 eine Temperatur von 20°C zugewiesen.

Den Materialströmen aus der S- und Sb_2S_3 -Quellen werden die Quellentemperaturen von 185°C beziehungsweise 525°C zugeordnet.

In der Simulation dieses Reaktors wird nun das Gleichgewicht für jedes Segment separat berechnet. Sind zwischen den Segmenten differierende chemische Potentiale der einzelnen Substanzen vorhanden, so begründen diese im nächsten Schritt den Stofftransport dieser Substanzen. Diese numerische Berechnung wird solange durchlaufen, bis sich in allen Reaktorsegmenten ein Gleichgewicht einstellt und der Stofftransport zwischen den Segmenten null wird.

3.5 Simulation von Parametervariationen

Mit der Parametervariation von 0 bis 3 mol für die Schwefel-Zugabe und 0 bis 5 mol für die Sb_2S_3 -Zugabe konnten mit dem Modell der Präparationsanlage alle verschiedenen Zusammensetzungen der Festphasen simuliert werden. Die Silbermenge war dabei konstant 3 mol.

Die Darstellung der Zusammensetzung des Materials am simulierten Substratort ist aufwendig. Da bei S- und Sb_2S_3 -Zugaben von weniger als 1,5 beziehungsweise 1 mol teilweise drei verschiedene Verbindungen im Gleichgewicht stehen, ist die Darstellung der Edukte in zwei Abbildungen aufgeteilt, die man sich übereinandergelegt vorstellen kann.

Vier Schnitte durch diese Abbildungen dienen der besseren Verdeutlichung des Vorkommens der verschiedenen Verbindungen.

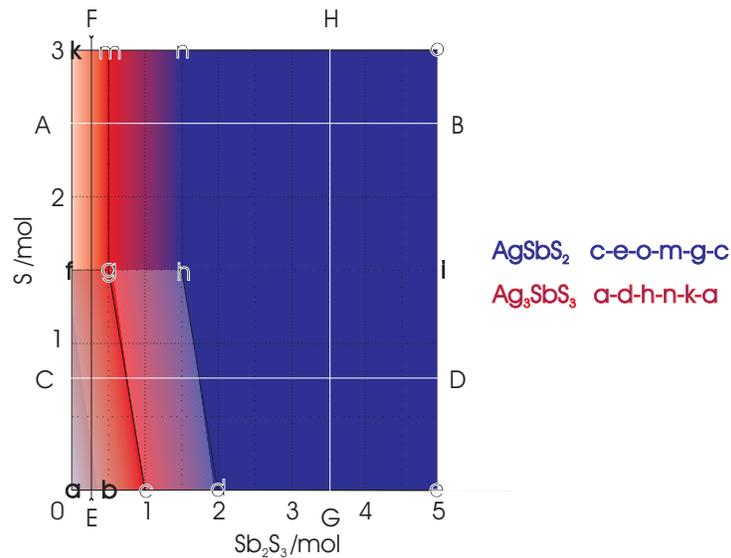


Abbildung 3.4: ChemSage[8] - Simulation der Produkte bei verschiedenen S- und Sb_2S_3 -Angeboten. Darstellung der gewünschten Verbindungen $AgSbS_2$ und Ag_3SbS_3 .

In Abbildung 3.4 sind ausschließlich die ternären Verbindungen eingetragen. Ag_3SbS_3 kommt dabei im Feld a-d-h-n-k-a vor, wobei die Linie c-g-m der maximalen Konzentration entspricht. Von dieser Maximalkonzentration aus fällt die Konzentration in Richtung der Linien a-f-k und d-h-n auf 0 ab. $AgSbS_2$ existiert im Feld c-e-o-m-g-c und erreicht von der Linie d-h-n und weiter zu höheren Sb_2S_3 -Konzentrationen die maximale Konzentration. Von d-h-n nach c-g-m fällt die Konzentration von $AgSbS_2$ auf 0 ab.

Die Maximalkonzentration beider ternärer Verbindungen ist durch die konstante Silbermenge, die in der Simulation eingebracht wird, begrenzt.

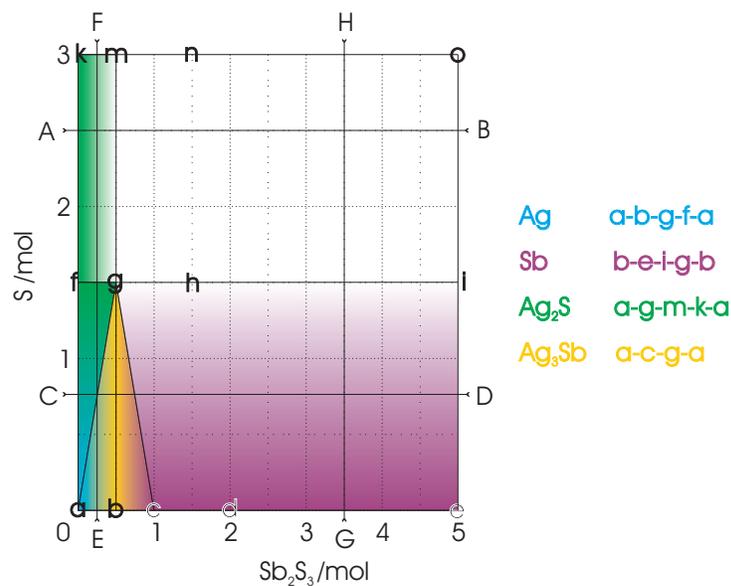


Abbildung 3.5: ChemSage[8] - Simulation der Produkte bei verschiedenen S- und Sb_2S_3 -Angeboten. Darstellung der auftretenden binären Verbindungen und Elemente.

Abbildung 3.5 stellt die Konzentration der Elemente und binären Verbindungen dar, wie sie in der Simulation bestimmt wurden. Ag tritt im Feld a-b-g-f-a auf. Das Maximum der Konzentration liegt bei a, zur Linie b-g-a fällt diese auf 0 ab. Sb existiert im Feld b-e-i-g-b. Die Linie maximaler Konzentration ist c-e, in Richtung b-g-i wird die Konzentration 0. A-g-m-k-a begrenzt den Existenzbereich von Ag_2S . Die maximale Konzentration erreicht Ag_2S auf der Linie f-k. Auf der Linie a-g-m wird die Konzentration von Ag_2S 0. Ag_3Sb findet sich im Feld a-c-g-a. Vom Nullwert auf der Linie a-g-c steigt die Konzentration zum Maximalwert bei b.

Nach der Abhängigkeit von S beziehungsweise Sb_2S_3 -Konzentration lassen sich die Ergebnisse der Simulationsrechnung in vier Zonen differenzieren (Tabelle 3.1):

Tabelle 3.1: Abhängigkeiten der Zusammensetzung der Edukte bei der Simulation.

	S-Konzentration < 1,5 mol	S-Konzentration ≥ 1,5 mol
Sb_2S_3 -Konzentration < 2 mol	abhängig von S abhängig von Sb_2S_3	unabhängig von S abhängig von Sb_2S_3
Sb_2S_3 -Konzentration ≥ 2 mol	abhängig von S unabhängig von Sb_2S_3	unabhängig von S unabhängig von Sb_2S_3

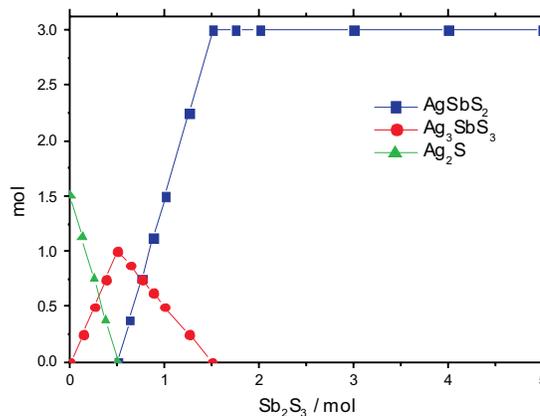


Abbildung 3.6: Schnitt A-B. Schwefelmenge konstant 2,5 mol.

Abbildung 3.6: Oberhalb einer S-Zugabe von 1,5 mol ändern sich die Verhältnisse der Edukte zueinander, bei weiterer S-Zugabe nicht mehr. Es entstehen von 0 bis 5 mol Sb_2S_3 überlappend Ag_2S , Ag_3SbS_3 bis AgSbS_2 . Bei einer Sb_2S_3 -Zugabe von mehr als 1,5 mol entsteht ausschließlich AgSbS_2 .

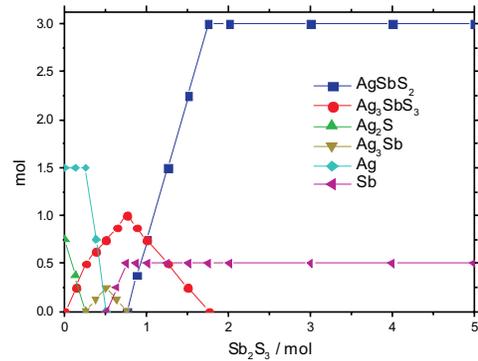


Abbildung 3.7: Schnitt C-D. Schwefelmenge konstant 0,75 mol.

Abbildung 3.7: Bei weniger als 1,5 mol S-Zugabe entstehen verschiedene weitere Verbindungen und Elemente: Ag, Ag_3Sb , Sb sowie Ag_3SbS_3 und AgSbS_2 .

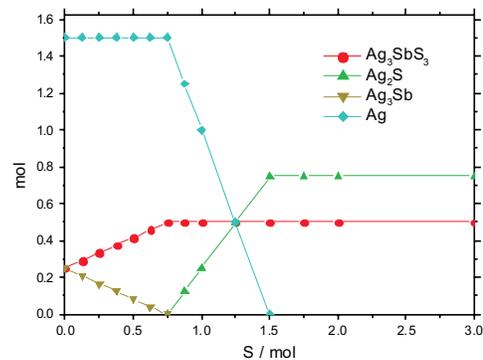


Abbildung 3.8: Schnitt E-F. Sb_2S_3 -Menge konstant 0,25 mol.

Abbildung 3.8: Bei Sb_2S_3 -Zugabe von 0 bis 0,5 mol entstehen: Ag, Ag_2S , Ag_3Sb , Ag_2S und Ag_3SbS_3 .

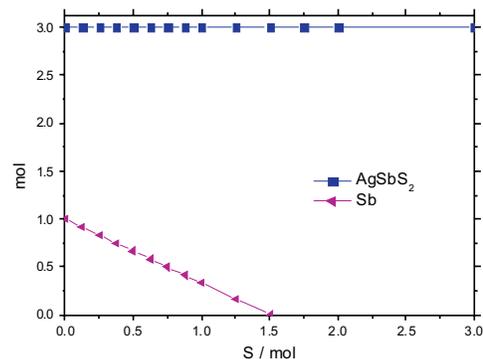


Abbildung 3.9: Schnitt G-H. Sb_2S_3 -Menge konstant 3,5 mol.

Abbildung 3.9: Wird mehr als 2 mol Sb_2S_3 in die Reaktionskammer eingebracht, so entsteht ausschließlich AgSbS_2 . Unterhalb dieser Sb_2S_3 -Zugabe ist das AgSbS_2 mit Sb im Gleichgewicht.

3.6 Ergebnisse aus der Simulation

Es konnte erstmals ein thermodynamisches Modell entwickelt werden, das das Verhalten des Materialsystems Ag-Sb-S in einer Präparationsapparatur abbildet. Bisher bleibt dieses Modell auf Temperaturen unterhalb des Liquidus beschränkt. Insofern konnte mit der aufgestellten Datenbasis das Gleichgewichtsphasendiagramm simuliert werden.

Über das Verhalten des Systems Ag-Sb-S bei der Präparation lassen sich aus der Simulation folgende Aussagen machen:

Bei keiner der simulierten Parametereinstellungen oder Ausgangssituation konnte ein Silbertransport beobachtet werden. Die auf dem Substrat befindliche Silbermenge setzte sich je nach S- und Sb-Angebot um, verblieb aber immer auf dem Substrat.

Für das AgSbS_2 (Miargyrit) läßt die Simulation einen weiten Parameterbereich vermuten, in dem die Präparation möglich ist.

Ag_3SbS_3 (Pyrargyrit) tritt in der Simulation nur in einem Streifen von Parametern auf. Darüberhinaus steht es immer mit anderen Substanzen in Konkurrenz. So läßt sich vermuten, daß es schwierig sein wird, Ag_3SbS_3 zu präparieren.

Bis auf eine Zone ($S \geq 1,5$ mol, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \geq 2$ mol), in der ausschließlich AgSbS_2 auftritt, stehen jeweils mehrere Substanzen miteinander im Gleichgewicht.

Die Zusammensetzung der Edukte wird oberhalb einer S-Konzentration von 1,5 mol von der S-Konzentration unabhängig. Bei Sb_2S_3 liegt diese Schwelle bei 2 mol.

4 Präparation durch sequentielles Verdampfen

In diesem Kapitel werden die apparativen und konzeptionellen Grundlagen der hier verwendeten Präparationsmethode vorgestellt. Dabei werden die Gründe dargestellt, die zur Wahl des sequentiellen Verdampfens führten. Es gelang hierbei, eine Präparationsmethode zu finden, die in der Kontrollierbarkeit der Parameter und der stöchiometrischen Reinheit der erzeugten Schichten den bisher verwendeten Methoden überlegen ist.

4.1 Prinzip des sequentiellen Verdampfens

In einem sequentiellen Verdampfungsprozeß werden die Ausgangsmaterialien nacheinander auf das Substrat aufgebracht. Dabei wird die Temperatur des Substrates so eingeregelt, daß die gewünschten Reaktionen stattfinden. In jeder einzelnen der verwendeten Quellen wird ein nichtzersetzendes Ausgangsmaterial (oft ein Element) verdampft. Da so die jeweiligen Quellenfüllungen ihre Stöchiometrie nicht verändern, läßt sich eine gleichförmige Zusammensetzung des abgeschiedenen Materials erzielen.

Durch die Wahl der Depositionsmenge der einzelnen Ausgangsmaterialien kann beim sequentiellen Verdampfen außerdem definiert auf die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht Einfluß genommen werden. Die Rate, mit der eine einzelne Quelle ihr Füllmaterial abgibt, läßt sich durch Einstellen der Quelltemperatur wählen.

4.2 Apparative Voraussetzungen

Die Anforderungen an eine Anlage, in der sequentielles Verdampfen möglich sein soll, ist ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar oder weniger, ein temperierbarer Substrathalter sowie einzeln in ihrer Temperatur steuerbare Quellen für alle benötigten Ausgangsmaterialien (Siehe Abbildung 4.1).

Für diese Arbeit gehen die Anforderungen an die Apparatur in einem Punkt über die an eine Standard-Apparatur gestellten hinaus: Es ist notwendig, Schwefel zu verdampfen.

Aufgrund der Reaktivität des Schwefels - insbesondere an heißen Metallteilen - stellen sich Anforderungen an die verwendeten Materialien. Es wurde also darauf geachtet, nur schwefelfeste Materialien und Bauteile wie Edelstahl, Graphit und Keramik zu verwenden.

Der Schwefel verteilt sich aufgrund seines Dampfdruckes in der Anlage und schlägt sich an allen kühlen Innenflächen nieder und bildet unerwünschte Ablagerungen. Diese Ablagerungen tragen aufgrund des Schwefel-Dampfdruckes zum Anlageninnendruck bei. Um diesen Beitrag zu verringern wurde die Kammerwandung heiz- und kühlbar ausgelegt

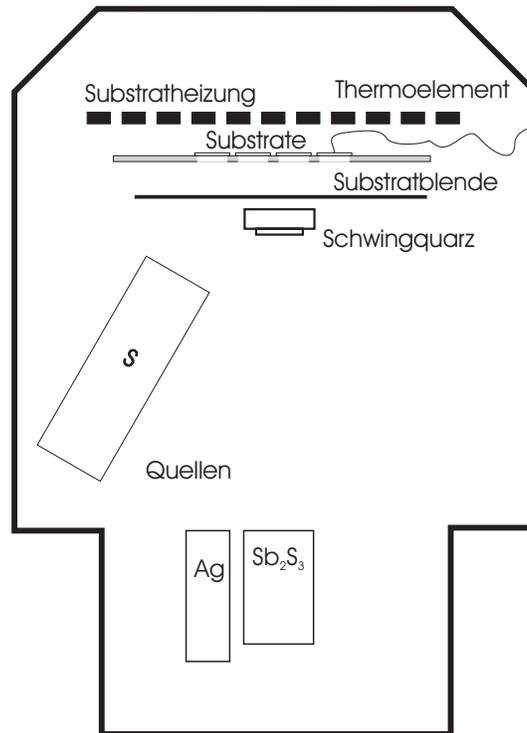


Abbildung 4.1: Schema der Anlage für das sequentielle Verdampfen

um Schwefel von der Wandung vertreiben beziehungsweise an diese binden zu können. Das dominierende Element des Anlageninnendruckes ist die Pumpleistung des Vakuumpumpstandes. Während der Evakuierung der Apparatur und vor Beginn einer Präparation stellt sich so ein Gleichgewichtsdruck ein. Zum Schutz des Vakuumpumpsystems wurde vor der Turbopumpe eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle angebracht. Bei dieser Anordnung lagerte sich die überwiegende Schwefelmenge in der Kühlfalle ab, so daß die Präparationskammer auch nach mehrmonatigem Betrieb keine störenden Schwefelablagerungen aufwies.

Als Schwefelquelle kam ein Eigenbau zum Einsatz. Die Anforderungen an diese Quelle sind, abgesehen von der Schwefelfestigkeit, die leichte Handhabbarkeit - insbesondere sollte die Ablagerung von Schwefel an der Öffnung der Quelle verhindert werden. Diese Anforderungen wurden von einem mittels Thermokoax geheizten Stahlzylinder erfüllt. Die Öffnung dieser Quelle wurde als Düse ausgeführt, um einen möglichst gerichteten Schwefeldampfstrahl zu erhalten. Die Schwefelquelle war (seitlich, um die Substrate nicht abzuschatten) dicht unter dem Substrathalter angebracht. So war es möglich, den Schwefelstrom direkt auf die Substrate zu richten. Damit wurde eine Erhöhung der Schwefelkonzentration am Probenort bei gleichzeitiger Verringerung der benötigten Schwefelmenge erreicht.

Als nächstes ist zu entscheiden, mit welchem Material die einzelnen Quellen der Depositionsapparatur sinnvollerweise gefüllt werden. Elemente wie Ag, Sb und S oder Verbindungen wie Sb_2S_3 .

Zum Verdampfen reinen Antimons ist eine Quellentemperatur von mindestens 800°C notwendig, um in der verwendeten Anlage Abscheideraten von mehr als $1\text{Å}/\text{s}$ zu erreichen.

Bei der Verwendung von Sulfiden anstelle der Elemente kann die Abscheiderate von $20\text{\AA}/\text{s}$ schon bei einer Quellentemperatur von $520\text{ }^\circ\text{C}$ erzielt werden. Zusätzlich wird durch die Verwendung von Sb_2S_3 (Antimonsulfid) das Schwefelangebot in der Apparatur erhöht. Dieselbe Methode auch bei Silber zu verwenden liegt nahe, allerdings ist das Silbersulfid im Gegensatz zum Antimonsulfid nicht temperaturstabil und zersetzt sich beim Aufheizen. Um eine gleichförmige Zusammensetzung des Quelleninhaltes zu gewährleisten, wurde reines Silber verdampft. Durch die hohe Temperatur, bei der die Silberquelle betrieben wurde, war sichergestellt, daß alle eventuellen Silbersulfidanteile, die sich während einer Präparation durch eindiffundierenden Schwefel gebildet haben können, ausgetrieben wurden. Um diesem Vorgang ausreichend Zeit zu geben, wurde die Silberquelle vor jeder Abscheidung für 5 Minuten bei Solltemperatur und geschlossener Probenblende betrieben. Mit dieser Vorgehensweise war es möglich, eine Veränderung des Quelleninhaltes zu vermeiden.

Um eine Korrosion der Silberquelle in der Schwefelatmosphäre einer Schichtabscheidung zu minimieren, wurde ein "sequentieller" Verdampfungsprozeß verwendet. Dabei erfolgte zuerst die Silberdeposition, anschließend (bei abkühlender Silberquelle) die Deposition von Antimon (in Form von Sb_2S_3) und Schwefel (vergleiche auch Abbildung 4.5). Als Materialquellen wurden temperaturgesteuerte thermische Verdampfer (Effusionszellen) für Silber und Antimonsulfid gewählt. Durch Temperatursteuerung der Quellen wird die Depositionsrate geregelt.

Der Zusammenhang zwischen Quellentemperatur und Depositionsrate (beziehungsweise Kammerdruck für Schwefel) wurde bestimmt. Die Abbildung 4.2 zeigt den Zusammenhang zwischen der Quellentemperatur und der Aufdampftrate am Substratort für Silber, Abbildung 4.3 zeigt die entsprechende Kurve für Sb_2S_3 . Abbildung 4.4 zeigt den Anlageninnendruck im Vergleich zur Temperatur der Schwefel-Quelle. Die Aufdampfapparatur wurde vor der Messung der dargestellten Versuchsreihe auf einen Druck von $8 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert. Der einzige variierte Parameter in der Versuchsreihe war die Temperatur der Schwefel-Quelle. Darum läßt sich annehmen, daß der Druckanstieg auf den Anstieg des Schwefel-Partialdruckes zurückzuführen ist.

Als Betriebstemperatur während der Schichtdeposition wurde für die Silberquelle 1125°C gewählt. Die Betriebstemperatur der Sb_2S_3 -Quelle wurde mit Abbildung 4.3 als Anhaltspunkt und einem Schwingquarz als Rate- und Schichtdicke-Meßgerät je nach gewünschter Rate eingeregelt. Die Schwefelquellentemperatur wurde vorgegeben und dann der Präparationskammerinnendruck mit den Vakuummeßröhren überwacht.

Gradient in der Materialzusammensetzung der abgeschiedenen Schichten

Die Maße der Substrate waren $(5,08 \pm 0,02)\text{cm} \times (1,27 \pm 0,02)\text{cm}$ (2 inch x 1/2 inch) bei einer Dicke von 2mm. Diese Asymmetrie ließ sich bei unterschiedlichen Ausrichtungen von Substrat und Quellen zueinander ausnutzen (vergleiche Abbildung 4.1). Da die beiden Quellen für Ag und Sb_2S_3 nebeneinander angeordnet waren, ergab sich ein Gradient in der jeweils abgeschiedenen Schichtdicke. Dabei waren beide Quellen senkrecht nach oben ausgerichtet, die Sb_2S_3 -Quelle auf die Mitte des Probenträgers, die Ag-Quelle war direkt daneben im Abstand einer halben Substratlänge angebracht. Die Auflage für den Probenträger war drehbar ausgelegt, so daß sich die Proben sowohl in Gradientenrichtung als auch senkrecht zu dieser präparieren ließen. Verwendbar ist diese Einrichtung, um Gradientenschichten zur schnelleren Durchmusterung des Parameterraumes zu präparieren.

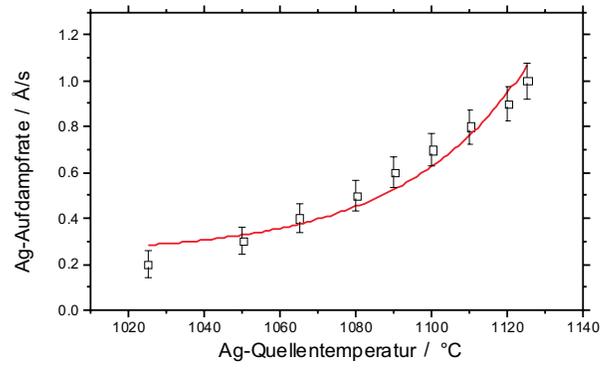


Abbildung 4.2: Kalibrierkurve der Silberquelle, Ag-Aufdampfrate am Substratort in Abhängigkeit von der Quellentemperatur.

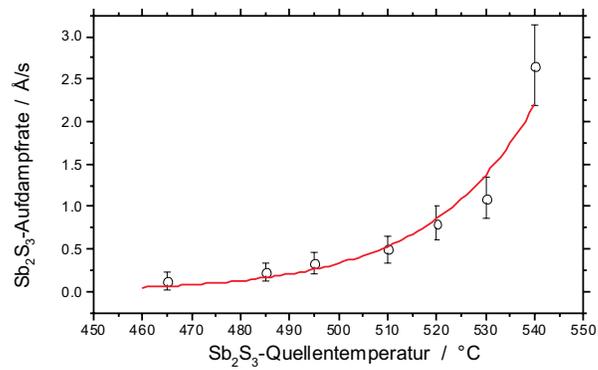


Abbildung 4.3: Kalibrierkurve der Antimonsulfidquelle, Sb₂S₃-Aufdampfrate am Substratort in Abhängigkeit von der Quellentemperatur.

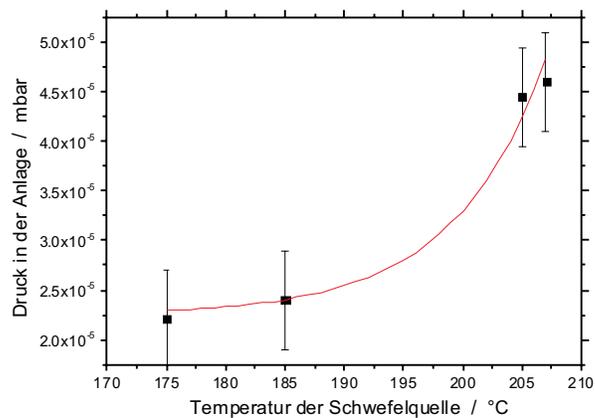


Abbildung 4.4: Kalibrierkurve der Schwefelquelle, Druck in der Anlage in Abhängigkeit von der Quellentemperatur.

4.3 Ablauf der Präparation

Die Aufgabe bei einem Präparationsprozeß ist die definierte und wiederholbare Wahl der Präparationsparameter.

Dazu wurde ein Ablaufprogramm zur Steuerung der Apparatur entwickelt. In diesem sind alle Materialquellen und Blenden sowie die Substrattemperatur erfaßt. Für die temperaturgeregelten Anlagenteile wurden Temperaturprogramme verwendet. Der zeitliche Ablauf dieser Programme wurden aufeinander abgestimmt.

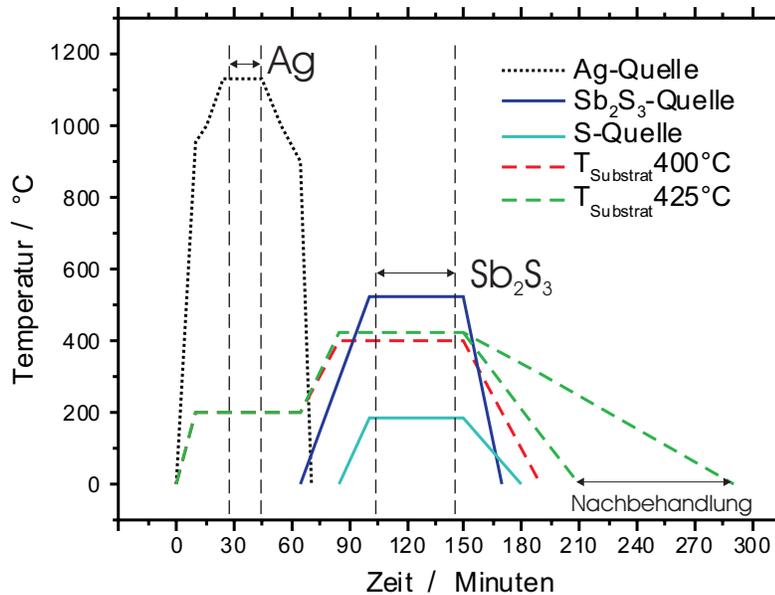


Abbildung 4.5: Darstellung der Quellentemperaturen im Prozeßablauf. Die waagerechten Doppelpfeile bezeichnen jeweils die Bereiche, in denen die Parametervariationen vorgenommen wurden.

In Abbildung 4.5 ist ein Beispiel für das verwendete Temperaturprogramm dargestellt. Im ersten Teil der Abscheidung (0-70 min) wird auf die beheizten Substrate die Silberschicht aufgebracht. Die zeitliche Dauer der Silberdeposition (im Plateau der maximalen Quellentemperatur) bestimmt dabei die Schichtdicke. Nach der Silberdeposition wird die Substrattemperatur auf die Prozeßtemperatur erhöht und die Schwefel- sowie die Sb₂S₃-Quelle in Betrieb genommen. Die Menge des abgeschiedenen Materials läßt sich durch Dauer des Temperaturplateaus, während dessen die Materialdeposition stattfindet, wählen. Nachdem alle Depositionen abgeschlossen sind, kann sich eine Abkühlrampe der Proben durch gezielt langsames Abkühlen anschließen.

Um die deponierten Schichtdicken genau zu kontrollieren, wurde eine Blende vor die Substrate gesetzt, die nur während der Materialdeposition geöffnet wurde.

Die Vorteile dieser Vorgehensweise liegen einerseits darin, daß die Abscheideraten unabhängig von den Abscheidemengen eingestellt werden können. Andererseits war es durch das sequentielle Aufbringen der Schichtbestandteile möglich, die Rate und Schichtdicke mit einem Schwingquarz-Ratemesser zu verfolgen.

Aufheizphase Die Temperaturprogramme sind in ihrem zeitlichen Ablauf aufeinander abgestimmt, so daß genau zum Beginn der Präparationsphase die Solltemperaturen erreicht werden. Das Aufheizen zu diesen Solltemperaturen erfolgt in Heizrampen. Bei einer Heizrampe wird dem Regelkreis der Heizung keine feste Solltemperatur, sondern eine mit der Zeit ansteigende (oder abfallende - für eine Kühlrampe) Solltemperatur vorgegeben. Damit wird ein Überschwingen der Temperatur vermieden. Andererseits wird durch langsames Anheizen der Quellen (insbesondere langsames Überschreiten des Silberschmelzpunktes in der Silberquelle) die mechanische Belastung der Quellen verringert. Ein weiterer Gesichtspunkt, der hier Beachtung verdient, ist ein eventuelles Spritzen der Quellen. Die Silberquelle ist dabei anfällig für Verunreinigungen des Silbers wie etwa durch Silbersulfide (die sich unter Umständen in situ bilden können) oder Gaseinschlüsse. Durch eine Haltezeit bei Prozeßtemperatur bei geschlossener Substratblende können diese ausgeheizt werden. Wird Sb_2S_3 in einer Effusionszelle erhitzt, so sublimiert es. Dabei überhitzt eventuell der Tiegel, was dazu führen kann, daß durch den dabei entstehenden Gasdruck Material aus dem Tiegel ausgeworfen wird. Durch eine flache Heizrampe kann dem vorgebeugt werden (vergleiche in Abbildung 4.5 die Temperaturkurve der Sb_2S_3 -Quelle von Minute 65 bis 95).

Präparationsphase Sind die Aufheizrampen der Programmsteuerungen der Silberquelle durchlaufen, wird die Substratblende geöffnet und die Abscheidung beginnt. Ist die geplante Silbermenge abgeschieden, starten die Aufheizphasen der Sb_2S_3 -Quelle, der Schwefelquelle sowie der Substratheizung, während die Silberquelle ihre programmierte Abkühlphase durchläuft. In dieser Phase der Präparation läuft die Sb_2S_3 -Quelle mit ihrer je nach gewünschter Depositionsrate gewählten Temperatur. Die abgeschiedene Materialmenge wird durch die Dauer der Abscheidung bestimmt.

Abkühlphase Sind alle geplanten Materialmengen abgeschieden, wird die Substratblende geschlossen und die Substratheizung durchläuft ihre programmierte Abkühlrampe.

4.4 Strukturierung des Parameterraumes der Präparation

Um zu den optimalen Präparationsparametern zu gelangen, stellt sich zunächst die Frage, wie sich der mit der vorhandenen Apparatur untersuchbare Parameterraum sinnvoll eingrenzen und dann strukturieren läßt.

Zur Lösung wurde folgende Vorgehensweise angewandt: Um einen möglichst effektiven Einstieg in das gesuchte Parameterfenster zu finden, wurden die beeinflussbaren Prozeßparameter in eine Reihenfolge geordnet. Dabei wurden Parameter, die vermutlich die größten Auswirkungen auf das Schichtwachstum haben würden, zuerst berücksichtigt. So ergaben sich aufeinanderfolgende und aufeinander aufbauende Serien von Präparationen, die jeweils einen Präparationsparameter variieren.

Abfolge der Präparationsserien:

- Variation der Substrattemperatur

Variationsbereich: 350°C bis 425°C in Schritten von 25K

Ziel: Auffinden des Reaktionsbereiches - Ab welcher Minimaltemperatur entstehen AgSbS₂ beziehungsweise Ag₃SbS₃?

- Variation der Sb₂S₃-Rate

Variationsbereich 3Å/s bis 27Å/s

Ziel: Bei welcher Rate entsteht AgSbS₂ beziehungsweise Ag₃SbS₃?

- Variation der Dauer der Abkühlrampen

Variationsbereich: Von "keine Rampe" bis 3 Stunden in Einstundenschritten.

Ziel: Bestimmung der Umwandlungsreaktion während der Abkühlung nach Ende der Materialdeposition.

- Variation des Schwefelangebotes

Variationsbereich: Schwefelquellentemperatur von 175°C bis 207°C

- Variation der Elementeverhältnisse Ag/Sb

Variationsbereich: Ag/Sb von 0,35 bis 1,11.

- Variation der Schichtdicke

Variationsbereich: Schichtdicke von 0,7 μm bis 3,3μm.

5 Wirkung von Parametervariationen im Experiment

Bis zu diesem Punkt wurde die präparative Vorgehensweise besprochen und eine Strukturierung des Parameterraumes vorgestellt. Zur engeren Eingrenzung des interessanten Parameterraumes wurde das Präparationssystem simuliert.

Um aus den nach diesem Raster abgeschiedenen Dünnschichten Erkenntnisse zur Prozeßführung bei der AgSbS_2 - und Ag_3SbS_3 -Präparation zu erhalten, wird die Röntgendiffraktometrie als primäre Meßmethode eingesetzt.

Diese Meßmethode wurde aufgrund folgender Überlegungen verwendet:

Um einen effizienten Lösungsweg beschreiten zu können, ist es notwendig, das Ergebnis einer Präparation möglichst sofort einordnen zu können. Dazu ist eine Meßmethode sinnvoll, die einerseits schnell ist, so daß jede einzelne Präparation ausgewertet werden kann, bevor die nächste Präparation stattfindet. So können die Erkenntnisse aus der vorangehenden Präparation direkt in die nachfolgende einfließen. Andererseits muß die Meßmethode Aufschluß darüber geben, welche Verbindungen bei der Präparation entstanden sind - im optimalen Fall mit zusätzlichen Informationen, beispielsweise über die Tiefenverteilung der Schichtbestandteile.

Im ersten Schritt - dem Auffinden eines Prozeßfensters, in dem einphasige Dünnschichten präparierbar sind - ist die Bestimmung der Ein- oder Mehrphasigkeit wesentlich. Dazu reicht die Auswertung der Röntgendiffraktometriedaten in Bezug auf Vorhandensein oder Fehlen von Linien aus. Im zweiten Schritt, in dem Auswirkungen von Änderungen der Präparationsparameter auf die Dünnschichten untersucht werden, ist eine weitergehende Auswertung der Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie notwendig. Dabei lassen sich aus Linienhöhen und Halbwertsbreiten Daten zu Vorzugsorientierung (vergleiche Seite 38) und Kristallitgröße erhalten.

5.1 Untersuchung der Schichtzusammensetzung

Röntgendiffraktometrie - Apparatur:

Es stand das D8 Advance von Bruker AXS in der $\Theta/2\Theta$ -Geometrie zur Verfügung. Zur tiefenaufgelösten Messung waren auch Messungen unter streifendem Einfall des Primärstrahls möglich. Die verwandte Strahlung war die Cu-K_α -Linie.

Grundlagen

Mittels Röntgendiffraktometrie lassen sich nach

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (5.1)$$

(Braggsche Gleichung) mit bekannter Beugungsordnung (n) und Anregungswellenlänge (λ) aus den gemessenen Spektren die Netzebenenabstände (d) ermitteln. Dabei ist Θ die Winkellage der betrachteten Linie. Da einzelne Stoffe und deren Phasen verschiedene Netzebenenabstände - oder äquivalent dazu Winkellagen der gemessenen Linien - aufweisen, sind sie unterscheidbar und anhand eines Vergleiches mit bekannten Referenzen [64] bestimmbar.

Um diese Referenzdaten zu erhalten, werden seit der Einführung der Röntgendiffraktometrie Messungen an Pulvern (Pulverdiffraktometrie) vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen an Pulvern werden vom Joint Committee of the Powder Diffraction Society in einer Kartei gesammelt (JCPDS-Kartei [64]). Nun unterscheiden sich Pulver und Dünnschichten vom Standpunkt der Röntgendiffraktometrie in einem wichtigen Detail: In Pulvern sind alle Kristallrichtungen statistisch gleichförmig verteilt - in Dünnschichten ist das nicht notwendigerweise der Fall, hier können andere Verteilungen der Kristallrichtungen vorliegen, sogenannte Vorzugsorientierungen.

Betrachtet man einen einzelnen Röntgenreflex, so lassen sich aus dessen relativer Linienbreite mit Hilfe der Scherrer-Gleichung

$$s = \frac{0,94\lambda}{B\cos\Theta} \quad (5.2)$$

Folgerungen zur Kristallitgröße ziehen. Die Größen sind dabei: Kristallitgröße s , Röntgenwellenlänge λ , die Halbwertsbreite der betrachteten Röntgenlinie B sowie die Winkellage Θ der Linie im Röntgendiffraktionsspektrum. Je größer die Kristallite, desto schmaler wird die relative Linienbreite. Die schmalste beobachtbare Linienbreite wird durch Streuung und Beugung an Komponenten der Röntgenapparatur begrenzt. Diese Geräteauflösung limitiert die maximal bestimmbare Kristallitgröße nach oben. Beim hier benutzten Aufbau lag die maximal bestimmbare Kristallitgröße bei 300nm.

In den folgenden Röntgendiffraktogrammen, die mehr als eine Meßkurve enthalten, sind diese Meßkurven normiert, so daß die Linienintensitäten direkt miteinander verglichen werden können.

Auffinden der Präparationsbedingungen für einphasige Dünnschichten aus Mirargyrit oder Pyrargyrit

Wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, wurden Dünnschichten bei Variation unterschiedlicher Parameter in Serien präpariert. Diese werden im folgenden vorgestellt. Die korrespondierenden Röntgendiffraktogramme der Schichten schließen sich an. Die Diskussion dieser Erkenntnisse, die in einem Modell zum Wachstum von AgSbS_2 - und Ag_3SbS_3 -Dünnschichten schließt, beendet den Teil dieser Arbeit, der die Korrelation zwischen Präparationsparametern und strukturellen beziehungsweise morphologischen Schichteigenschaften dargestellt.

Verwendete Substrate

Es wurde sowohl auf Glas- als auch auf molybdänbeschichtete Glassubstrate abgeschieden. So konnten einerseits optische Charakterisierungsmethoden durchgeführt werden, für die ein Durchstrahlen der Probe notwendig ist, sowie elektrische Charakterisierungsmethoden, die einen metallisch leitfähigen Kontakt zwischen abgeschiedener Schicht und Glassubstrat (Rückkontakt) benötigen.

Im Folgenden werden zuerst nur die auf Glas abgeschiedenen Dünnschichten detailliert besprochen. Zum Ende des Kapitels wird dann auf die Unterschiede eingegangen, die sich durch ein molybdänbeschichtetes Glassubstrat ergeben.

5.1.1 Einfluß der Substrattemperatur

Ab welcher Mindesttemperatur entstehen Silbersulfosalzphasen und in welchen Temperaturbereichen sind einzelne Ag-Sb-S-Verbindungen stabiler als andere? Diese Fragestellung soll mit Hilfe der Variation der Substrattemperatur geklärt werden.

Die Substrattemperatur hat einen entscheidenden Einfluß auf die zu präparierende Dünnschicht, insbesondere auf deren Zusammensetzung. Darum wurde in der ersten Präparationsserie die Substrattemperatur in 25K Schritten variiert.

Ziel dieser Serie von Präparationen war, die Temperaturabhängigkeit der Phasenbildung zu bestimmen. Dabei können auch mehrphasige Schichtzusammensetzungen auftreten.

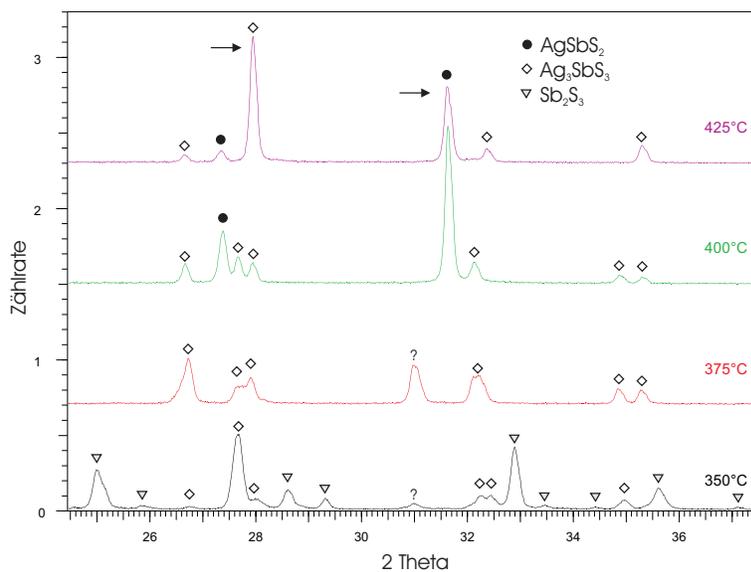


Abbildung 5.1: Röntgendiffraktogramme von Schichten aus der Substrattemperatur-Variationsserie. Die Dünnschichten wurden bei den im Graphen angegebenen Substrattemperaturen präpariert, die übrigen Prozeßparameter waren: $T_{Schwefel} 185^\circ\text{C}$, Sb_2S_3 -Rate $10\text{\AA}/\text{s}$, Ag/Sb-Verhältnis 0,42 sowie keine Nachbehandlung der Schichten.

Die Diffraktogramme in Abbildung 5.1 zeigen Schichten, die bei Substrattemperaturen von 350°C , 375°C , 400°C und 425°C präpariert wurden. Höhere Substrattemperaturen wurden in diesem Versuch nicht untersucht, da aus Voruntersuchungen [65] bekannt ist,

daß ab etwa 450°C Ag-Sb-S keine geschlossenen Schichten mehr bildet, beziehungsweise auf der Schicht Verbindungen zu finden sind, die silberreicher als Ag_3SbS_3 sind und damit den Schluß zulassen, daß Ag_3SbS_3 sich - in Abweichung zur Erwartung aus dem Phasendiagramm - in einer Vakuumpräparationsanlage bei diesen Temperaturen zersetzt. Die übrigen Parameter waren: Ag/Sb-Verhältnis = 0,42; $T_{\text{Schwefel}} = 185^\circ\text{C}$; Sb_2S_3 -Rate = 10Å/s ; keine Nachbehandlung.

Wie sich aus Abbildung 5.1 ablesen läßt, bildet sich Ag_3SbS_3 bei allen untersuchten Temperaturen. Bei 350°C sind zusätzlich die Linien von Sb_2S_3 zu sehen sowie eine mit einem Fragezeichen gekennzeichnete Linie, die mit einem Reflex der α -Modifikation von AgSbS_2 zusammenfällt. Diese Linie tritt auch in der Messung der bei 375°C abgeschiedenen Schicht auf. Bei Proben, die bei 400°C und 425°C Substrattemperatur präpariert wurden, sind nur Linien von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 zu finden, allerdings mit unterschiedlichen Intensitäten.

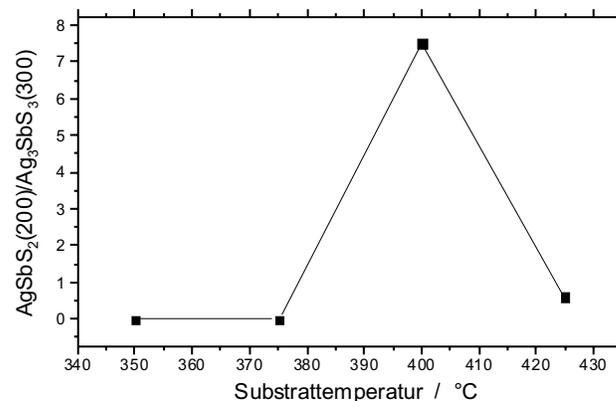


Abbildung 5.2: Darstellung der temperaturabhängigen Verschiebung von AgSbS_2 zu Ag_3SbS_3 oberhalb von 400°C . Aufgetragen ist das Peakverhältnis von AgSbS_2 (200) zu Ag_3SbS_3 (300), das ist das Intensitätsverhältnis der Hauptpeaks (in Abbildung 5.1 durch Pfeile markiert). Die Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung.

Zur besseren Darstellung der temperaturabhängigen Verschiebung der Schichtzusammensetzung von AgSbS_2 zu Ag_3SbS_3 ist in Abbildung 5.2 das Intensitätsverhältnis der Hauptpeaks von AgSbS_2 (200) zu Ag_3SbS_3 (300) aufgetragen. Unterhalb von 400°C tritt kein Miargyrit (AgSbS_2) auf. Die AgSbS_2 -Phase erscheint ab 400°C . Bei steigender Substrattemperatur wird AgSbS_2 von Ag_3SbS_3 verdrängt.

Erkenntnisse und Folgerungen aus der Variation der Substrattemperatur

Ag_3SbS_3 entstand bei jeder betrachteten Temperatur. Bei 350°C finden sich noch unreaktierte beziehungsweise überschüssige Mengen von Sb_2S_3 . Da gleichzeitig mit dem Sb_2S_3 -Überschuß kein Silber detektiert werden konnte, läßt sich folgern, daß dieses Sb_2S_3 kein unreaktiertes Silber mehr vorfand. Ab einer Probestemperatur von 375°C ist kein Sb_2S_3 mehr detektierbar, was nahelegt, daß das überschüssige Sb_2S_3 ab dieser Temperatur in die Gasphase übergeht und so von der Schicht verschwindet. Erst oberhalb von 400°C treten nur noch eindeutig identifizierbare Linien ternärer Ag-Sb-S-Verbindungen auf.

Betrachtet man in Abbildung 5.1 noch, daß auch bei niederen Temperaturen Ag_3SbS_3

zu finden ist, AgSbS_2 aber erst oberhalb von 400°C , so läßt sich folgern, daß die Aktivierungsenergie zur Bildung von Ag_3SbS_3 im Vergleich zur Aktivierungsenergie zur Bildung von AgSbS_2 kleiner sein muß.

Da bei 400°C Proben temperatur die Abscheidung von AgSbS_2 bevorzugt ist und sich bei 425°C Proben temperatur fast ausschließlich Ag_3SbS_3 bildet, werden im weiteren nur diese beiden Temperaturen betrachtet.

Messung unter streifendem Einfall

Eine zusätzliche Frage, die sich bei Schichten stellt, die sowohl AgSbS_2 als auch Ag_3SbS_3 enthalten, ist, ob diese beiden Phasen über die Schichtdicke homogen verteilt sind oder ob eine der Phasen zur Oberfläche hin einen größeren Anteil einnimmt. Um diese Frage zu beantworten, wurden Röntgendiffraktometermessungen unter streifendem Einfallswinkel des Primärstrahls durchgeführt. Durch die Variation des Einfallswinkels wird die Tiefe variiert, aus der die Röntgendiffraktometrie-Information gesammelt wird. Dieser Effekt wird durch die Meßgeometrie bewirkt. Der Weg, den das eingestrahlt Röntgenlicht in der Schicht zurücklegt, verläuft bei flachem Strahl dichter an der Schichtoberfläche als bei senkrechtem Einfall des Strahls.

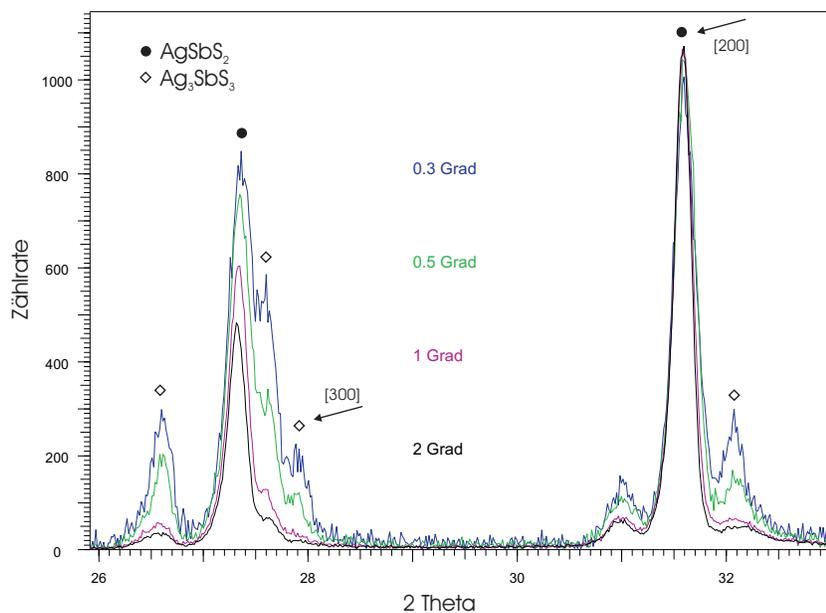


Abbildung 5.3: Darstellung einer Folge von Röntgendiffraktogrammen mit streifendem Einfall des Primärstrahls zur Untersuchung der Tiefenverteilung von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 in einer zweiphasigen Schicht. Es ist eine Verschiebung der Linienintensitäten der Phasen bei variiertem Einfallswinkel des Primärstrahls zu sehen.

Für die Folge von Röntgendiffraktogrammen mit variiertem Einfallswinkel des Primärstrahls, die in Abbildung 5.3 dargestellt ist, wurde eine Schicht ausgewählt, die in einem Standard-Röntgendiffraktogramm sowohl AgSbS_2 - als auch Ag_3SbS_3 -Reflexe aufwies. Die Messung soll die Verteilung von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 in einer zweiphasigen Schicht erkennen lassen. Diese Schicht wurde bei folgenden Parametereinstellungen abgeschieden: $\text{Ag/Sb-Verhältnis} = 0,42$; $T_{\text{Substrat}} = 425^\circ\text{C}$; $T_{\text{Schwefel}} = 185^\circ\text{C}$; $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Rate} =$

10Å/s; Nachbehandlung 3h. Schon Abbildung 5.3 zeigt eine Abhängigkeit des Verhältnisses der Linienintensitäten vom Einfallswinkel des Primärstrahls.

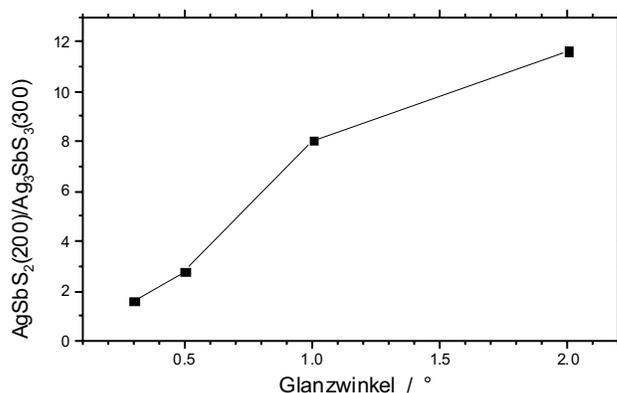


Abbildung 5.4: Verhältnis der Linienintensitäten von AgSbS₂ (200) zu Ag₃SbS₃ (300) (Hauptlinien) abhängig vom Glanzwinkel des einfallenden Röntgenlichtes - (aus Abbildung 5.3). Mit größerem Einfallswinkel überwiegt AgSbS₂. Die Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung.

Um das Ergebnis der Messung von Abbildung 5.3 deutlicher darzustellen, sind in Abbildung 5.4 direkt die Linienhöhenverhältnisse der Hauptlinien, also AgSbS₂ (200) zu Ag₃SbS₃ (300) gegen den Glanzwinkel des Primärstrahls aufgetragen (in Abbildung 5.3 sind die entsprechenden Reflexe durch Pfeile gekennzeichnet).

Es zeigt sich, daß mit kleiner werdendem Glanzwinkel die Ag₃SbS₃(300)-Linien im Verhältnis zu den AgSbS₂(200)-Linien intensiver werden.

Das bedeutet, daß der Anteil an Ag₃SbS₃ zur Oberfläche der Schicht hin zunimmt. Hier zeigt sich ein Unterschied zur Ausgangssituation der Silberverteilung.

5.1.2 Einfluß der Sb₂S₃-Aufdampftrate

Mit dem auf 400 °C und 425 °C eingegrenzten Parameterfeld wurde als nächstes die Frage nach den Auswirkungen der Abscheidegeschwindigkeit auf die Zusammensetzung der präparierten Schicht untersucht.

Dabei wurde die Möglichkeit der gewählten Präparationsmethode genutzt, unabhängig voneinander Ag/Sb-Verhältnis und Depositionsraten einzustellen.

Da bei der Deposition der Silberschicht mangels Reaktionspartnern noch keine Verbindungsbildung stattfinden kann, wird in diesem Abschnitt nur die Auswirkung einer Variation der Sb₂S₃-Rate untersucht.

Wie durch die Variation der Substrattemperatur herausgefunden wurde, treten bei 10Å/s in einem Temperaturbereich zwischen 400°C und 425°C sowohl AgSbS₂ als auch Ag₃SbS₃ auf. Betrachtet man die Gleichgewichtsreaktion



zwischen diesen beiden Verbindungen und Sb₂S₃, so läßt sich bei variiertem Sb₂S₃-Angebot eine Verschiebung des Gleichgewichtes erwarten.

Um den Zusammenhang zu ermitteln, wurde unter Beibehaltung aller anderen Parameter sowohl bei 400°C als auch bei 425°C eine Serie Schichten mit einer Variation in der Sb_2S_3 -Aufdampftrate präpariert.

Die Sb_2S_3 -Aufdampftrate ließ sich, wie vorher (S.26) beschrieben, durch Anpassung der Temperatur der Sb_2S_3 -Quelle einstellen.

Variation der Sb_2S_3 -Rate bei 400°C Substrattemperatur

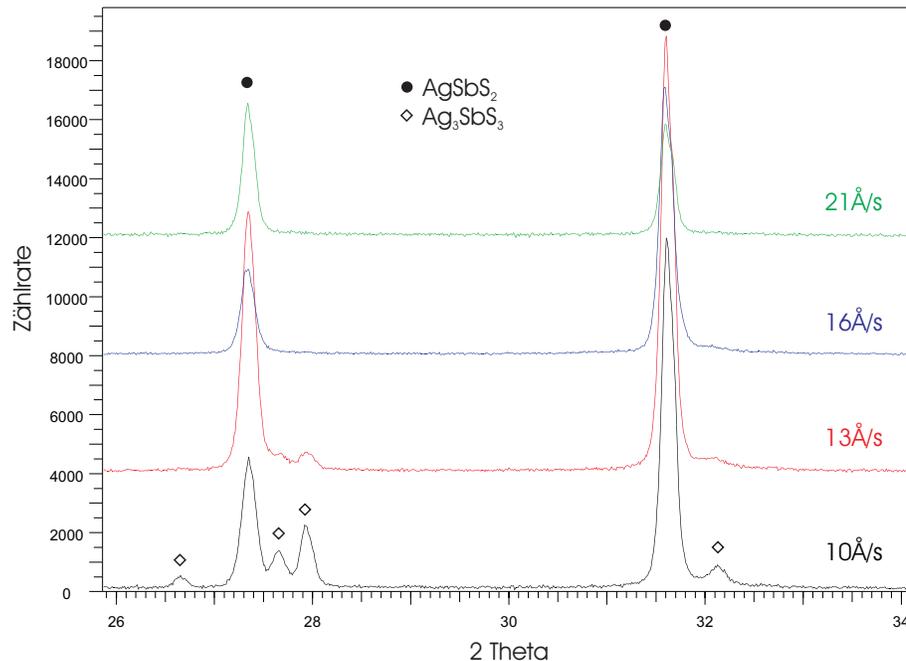


Abbildung 5.5: Röntgendiffraktogramme von Schichten, die in der Sb_2S_3 -Aufdampftraten-Variationsserie präpariert wurden. Die übrigen Parameter waren $T_{\text{Substrat}} 400^\circ\text{C}$, $T_{\text{Schwefel}} 175^\circ\text{C}$, Ag/Sb-Verhältnis 0,42. Die Schichten wurden ohne Nachbehandlung präpariert.

Abbildung 5.5 zeigt die Röntgendiffraktogramme von Schichten einer Sb_2S_3 -Aufdampftraten-Variationsserie. Für die übrigen Parameter galten folgende Werte: Ag/Sb-Verhältnis = 0,42; $T_{\text{Substrat}} = 400^\circ\text{C}$; $T_{\text{Schwefel}} = 175^\circ\text{C}$; keine Nachbehandlung. Es zeigt sich, daß einphasige AgSbS_2 -Schichten entstehen, sobald die Sb_2S_3 -Aufdampftrate 16 Å/s oder mehr beträgt. Ist die Sb_2S_3 -Aufdampftrate geringer, so entsteht zusätzlich Ag_3SbS_3 .

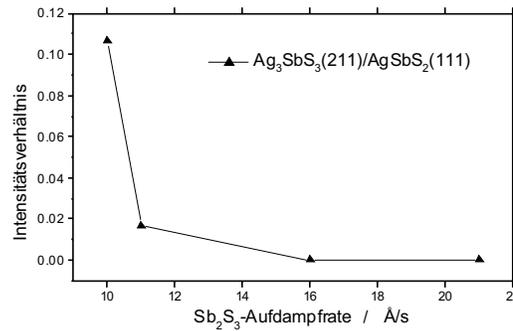


Abbildung 5.6: Auswirkung der Sb₂S₃-Aufdampfrate auf die Phasenzusammensetzung der Schicht in bestimmter Vorzugsorientierung. Aufgetragen ist das Linienintensitätsverhältnis von Ag₃SbS₃ (211) zu AgSbS₂ (111) (jeweils die intensivsten Linien der Phasen) abhängig von der Sb₂S₃-Aufdampfrate. Die Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung.

In Abbildung 5.6 sind die Verhältnisse der Reflexe von Ag₃SbS₃ (211) zu AgSbS₃(111) gegen die Aufdampfrate des Sb₂S₃ aufgetragen. Es ist zu sehen, daß die Linienintensitäten der Ag₃SbS₃-Linien gegenüber denen der AgSbS₂-Linien mit zunehmender Sb₂S₃-Aufdampfrate an Gewicht verlieren. Oberhalb von 16Å/s Sb₂S₃-Aufdampfrate stellt sich eine Sättigung des Effektes ein. Der Ag₃SbS₃-Gehalt der Schicht nimmt also mit steigender Sb₂S₃-Aufdampfrate schnell ab, bei mehr als 16Å/s Aufdampfrate entsteht einphasiges AgSbS₂.

Variation der Sb₂S₃-Rate bei 425°C Substrattemperatur

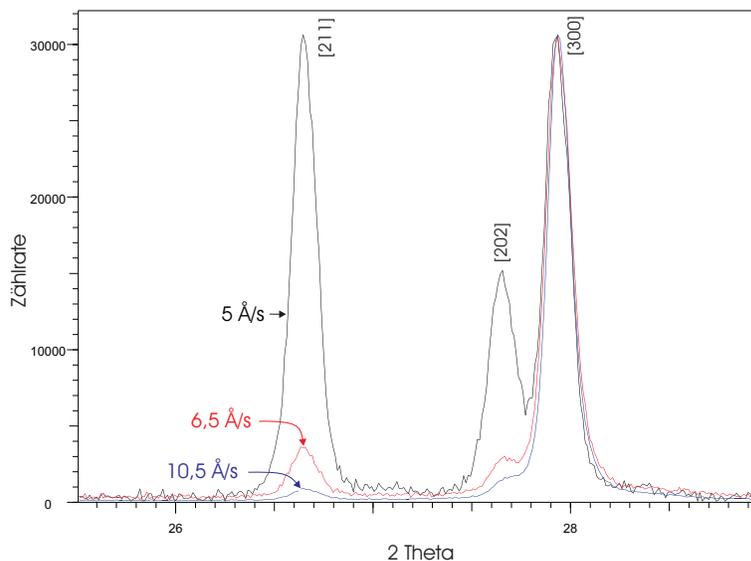


Abbildung 5.7: Röntgendiffraktogramme von Schichten, die in der Sb₂S₃-Aufdampfraten-Variationsserie präpariert wurden. Die Substrattemperatur betrug immer 425°C. Es entstand ausschließlich Ag₃SbS₃. Die Indizes der Ag₃SbS₃-Linien sind dargestellt.

Abbildung 5.7 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Schichten einer Sb₂S₃-Aufdampfraten-Variationsserie. Alle diese Proben wurden bei 425°C Substrattemperatur,

$T_{Schwefel} = 175^\circ\text{C}$, ohne Nachbehandlung und einem Ag/Sb-Verhältnis von 0,42 präpariert. Den bisherigen Erkenntnissen zufolge (Abschnitte 5.1.1 und 5.1.2) ist bei diesen Parametereinstellungen die Bildung von Ag_3SbS_3 bevorzugt. Es zeigt sich der Effekt, daß im untersuchten Ratenbereich ausschließlich einphasige Ag_3SbS_3 -Schichten entstehen.

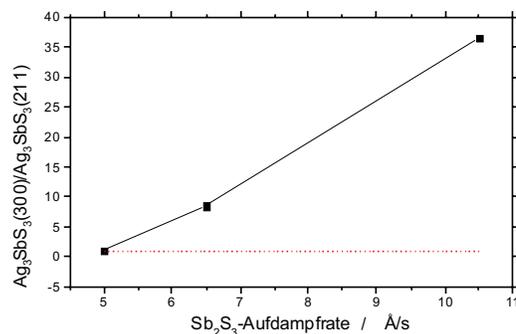


Abbildung 5.8: Auswirkung der Sb_2S_3 -Aufdampfrate auf die Vorzugsorientierung der Schicht. Aufgetragen ist das Linienintensitätsverhältnis von Ag_3SbS_3 (300) zu Ag_3SbS_3 (211) abhängig von der Sb_2S_3 -Aufdampfrate. Die Daten korrespondieren zu den Röntgendiffraktogrammen aus Abbildung 5.7. Die Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung. Die gestrichelte Linie zeigt das Linienhöhenverhältnis von Volumenmaterial.

Einphasige Schichten aus Ag_3SbS_3 konnten innerhalb einer Spannbreite der Sb_2S_3 -Aufdampfrate präpariert werden. Dabei zeigt sich ein Einfluß der Aufdampfrate auf die Vorzugsorientierung der Schichten. Als Standard zur Beschreibung von Orientierung wird das Röntgendiffraktogramm einer Pulverprobe des untersuchten Materials verwendet, deren Kristallite statistisch gleichförmig über alle Ausrichtungen verteilt sind. In diesem Standarddiffraktogramm wird die intensivste Linie auf 100 normiert. Es ergeben sich für die einzelnen Linien charakteristische Linienhöhen. Finden sich nun in einer anderen Messung nach der Normierung - beispielsweise der Messung an einer Dünnschicht - andere Linienhöhen, so kann keine gleichförmige Verteilung der Kristallite mehr bestehen, es liegt eine Vorzugsorientierung vor.

Zu Abbildung 5.8: Bei 5Å/s entspricht das Linienhöhenverhältnis etwa dem des Volumenmaterials (als gestrichelte Linie eingetragen). Mit zunehmender Sb_2S_3 -Aufdampfrate dominiert zunehmend die Ag_3SbS_3 (300)-Linie. Bei 10Å/s Sb_2S_3 -Aufdampfrate ist die Ag_3SbS_3 -Schicht weitgehend in $\langle 300 \rangle$ Richtung orientiert.

Folgerungen

Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Schichtwachstums von der Sb_2S_3 -Depositionsrate und der Substrattemperatur.

Bei Optimierung der Sb_2S_3 -Depositionsrate lassen sich bei 400°C Substrattemperatur phasenreine AgSbS_2 -Schichten, beziehungsweise bei 425°C Substrattemperatur nahezu phasenreine Ag_3SbS_3 -Schichten präparieren.

Dabei ist die Abscheiderate mit 5Å/s für nicht orientiertes Ag_3SbS_3 deutlich geringer als die für AgSbS_2 notwendigen 16Å/s . Das läßt vermuten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der sich AgSbS_2 bildet, höher ist als die von Ag_3SbS_3 - umso mehr, da AgSbS_2 bei einer um 25K niedrigeren Substrattemperatur präpariert wird.

5.1.3 Einfluß der Abkühlzeit

Oft wird beobachtet, daß eine Nachbehandlung von Schichten durch eine Wärmebehandlung (Abkühlrampe) zu weiteren Phasenumwandlungen führen kann. Diese Veränderung der Schicht basiert im wesentlichen darauf, daß durch die erhöhte Temperatur die Beweglichkeit der Gitteratome erhöht wird und so Defekten Gelegenheit zum Ausheilen gegeben wird, oder es können auch leichterflüchtige Bestandteile abdampfen. Auch in dieser Arbeit wurde versucht, durch Temperaturnachbehandlung einen Effekt zu erzielen. Dabei wurden zur Nachbehandlungen der Schichten - nach Ende der Deposition und Schließen der Substratblende - verschieden lange Abkühlrampen angefügt, während der die Substrate mit definierter Rate abkühlten.

Nachbehandlung von Schichten bei 400°C Substrattemperatur

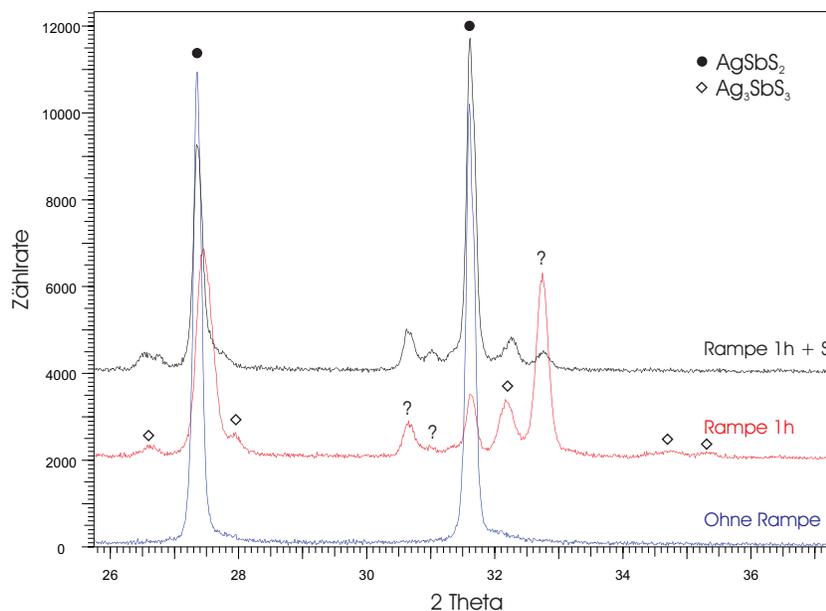


Abbildung 5.9: Röntgendiffraktogramme von Schichten aus der Nachbehandlungsserie (vergleiche Abbildung 4.5). Präparation bei 400°C, Ag/Sb = 0,42

Abbildung 5.9 zeigt Röntgendiffraktogramme von Schichten aus der Nachbehandlungsserie. Die Nachbehandlung wurde folgendermaßen variiert: Von unten nach oben: Ohne Abkühlrampe (schnellstes Prozeßende), Rampe 1 Stunde sowie Rampe 1 Stunde bei weiterbetriebener Schwefelquelle. Die nicht variierten Parameter waren Ag/Sb-Verhältnis = 0,42; $T_{Substrat} = 400^{\circ}\text{C}$; $T_{Schwefel} = 185^{\circ}\text{C}$; Sb_2S_3 -Rate = $10\text{\AA}/\text{s}$. Die Nachbehandlung führte zu zusätzlichen Röntgenreflexen, die dem Ag_3SbS_3 zugeordnet werden können und zusätzlich zum erwarteten AgSbS_2 auftreten. Ohne Nachbehandlung zeigen sich nur Röntgenreflexe von AgSbS_2 , mit einer Nachbehandlung von einer Stunde gibt es zusätzlich Röntgenreflexe von Ag_3SbS_3 . Das Aufrechterhalten der Schwefelatmosphäre während der Nachbehandlung konnte das Auftreten von Ag_3SbS_3 nicht unterdrücken.

In Abbildung 5.10 wird das Linienintensitätsverhältnis von Ag_3SbS_3 (211) zu AgSbS_2 (111) dargestellt. Die Wahl fiel auf die Hauptlinien dieser Materialien, da sie bei der

geringen Intensität der Ag_3SbS_3 -Linien im Vergleich besonders gut ausgewertet werden konnten.

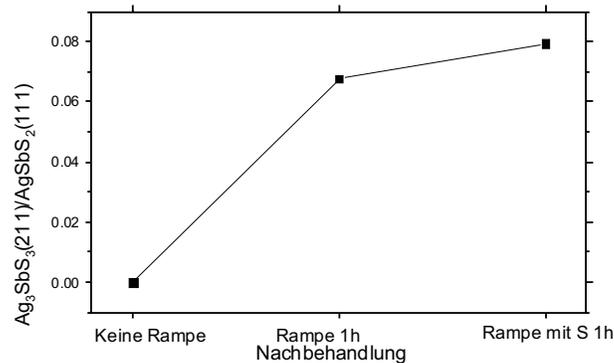


Abbildung 5.10: Verhältnis der Linienintensitäten der Ag_3SbS_3 (211)- und AgSbS_2 (111)-Linien aus Abbildung 5.9. Die Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung.

Abbildung 5.10 zeigt, welche Auswirkungen verschiedene Nachbehandlungen auf die Phasenverteilung einer bei 400°C und einem Ag/Sb -Verhältnis von 0,4 präparierten Schicht haben. Wird die Schicht nach dem Präparationsprozess sofort abgekühlt, so dominiert das Miargyrit (AgSbS_2), Pyrargyrit (Ag_3SbS_3) ist nicht nachweisbar ('keine Rampe' in Abbildung 5.10). Wird die Schicht eine Stunde lang mittels einer Rampe abgekühlt, so tritt Ag_3SbS_3 als zweite Phase auf. Die Peaks des Ag_3SbS_3 weisen nach der einstündigen Rampe die siebenfache Intensität der AgSbS_2 -Peaks auf. Eine Zugabe von Schwefel während der Abkühlrampe erhöht diesen Faktor auf acht.

Da also Abkühlrampen mit oder ohne Schwefel zur Bildung von Ag_3SbS_3 führen, läßt sich sagen, daß das Verfahren zur Herstellung von Miargyrit (AgSbS_2) keine Abkühlrampen beinhalten sollte.

Nachbehandlung von Schichten bei 425°C Substrattemperatur

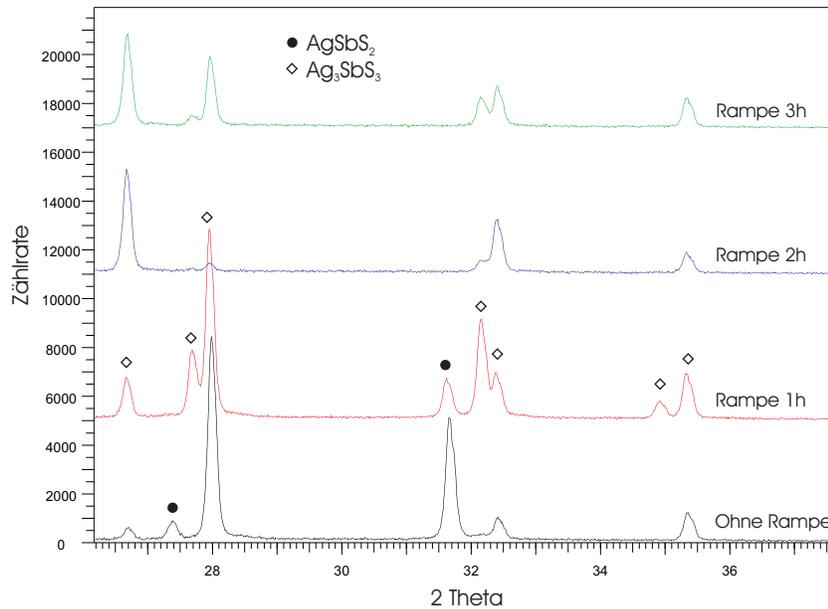


Abbildung 5.11: Röntgendiffraktogramme von Schichten aus der Nachbehandlungsserie (vergleiche Abbildung 4.5). Präparation bei 425°C.

In Abbildung 5.11 werden Diffraktogramme von Schichten dargestellt, die bei 425°C und einem Ag/Sb-Verhältnis von 0,42; einer Schwefelquellentemperatur von 185°C sowie einer Sb_2S_3 -Rate von $10\text{\AA}/\text{s}$ präpariert und anschließend unterschiedlichen Abkühlrampen unterzogen wurden. Alle diese Abkühlrampen wurden bei abgeschalteter Schwefelquelle ausgeführt.

Für die in Abbildung 5.11 dargestellten Diffraktogramme wurde die Nachbehandlung variiert. Von unten nach oben ist dargestellt: Ohne Abkühlrampe (schnellstes Prozeßende), Rampe 1 Stunde, Rampe 2 Stunden und Rampe 3 Stunden.

Ohne Abkühlrampe ist außer dem erwarteten Ag_3SbS_3 auch AgSbS_2 vorhanden. Nach einer Abkühlrampe von einer Stunde ist AgSbS_2 kaum noch sichtbar, bei weiter verlängerten Abkühlrampen ist AgSbS_2 nicht mehr nachweisbar.

Zur übersichtlicheren Darstellung sind in Abbildung 5.12 die Linienhöhenverhältnisse von AgSbS_2 - und Ag_3SbS_3 -Linien über der Rampendauer aufgetragen.

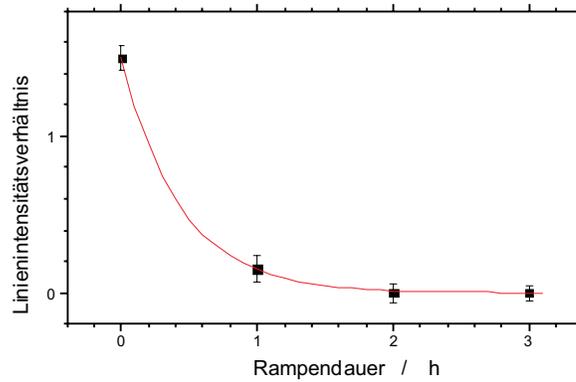


Abbildung 5.12: Verhältnis der Linienintensitäten von AgSbS_2 (111) zu Ag_3SbS_3 (211) (intensivste Linien dieser Phasen) abhängig von der Dauer der Abkühlrampe am Prozeßende. Es ist ein exponentieller Abfall angepaßt, um den zeitlichen Verlauf der Reaktion während der Abkühlung zu beschreiben.

Aus Abbildung 5.12 läßt sich ablesen: Schichten, die bei 425°C und $\text{Ag/Sb} = 0,4$ präpariert werden, enthalten ohne Abkühlrampe außer ihrem überwiegenden Bestandteil Ag_3SbS_3 noch eine meßbare Menge AgSbS_2 . Nach einer einstündigen Abkühlrampe ist dieser Anteil AgSbS_2 mittels Röntgendiffraktometrie gerade noch nachweisbar, so daß eine mindestens zweistündige Abkühlrampe zum Erhalt einphasiger Ag_3SbS_3 -Schichten notwendig ist.

Folgerungen

Wird keine Nachbehandlung durchgeführt, zeigt sich AgSbS_2 als röntgenographisch einphasige Schicht. Durch eine Nachbehandlung läßt sich die AgSbS_2 -Schicht mindestens teilweise in eine Ag_3SbS_3 -Schicht umwandeln.

Ag_3SbS_3 läßt sich durch langsames Abkühlen als einphasige Schicht herstellen.

Im Vakuum und bei erhöhter Temperatur erscheint AgSbS_2 weniger stabil als Ag_3SbS_3 . Jede Parametereinstellung, die das Angebot an Sb_2S_3 vermindert (geringere Depositionsrate, höhere Substrattemperatur oder eine Temperatur-Nachbehandlung und damit eine größere Wahrscheinlichkeit des Sb_2S_3 -Verlustes vom Substrat) führt zum Auftreten von Ag_3SbS_3 in der Schicht. So läßt sich durch eine zweistündige Abkühlrampe einphasiges Ag_3SbS_3 präparieren.

Bisher wurden Parameter vorgestellt, die entscheidende Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Schicht zeigen. Im folgenden werden weitere Parameter besprochen. Diese zeigen keine Auswirkung auf die Zusammensetzung der Schichten. Teilweise kann die Ausbildung einer Vorzugsorientierung beobachtet werden.

5.1.4 Einfluß des Schwefelangebotes

Nachdem bisher alle Präparationen bei 185°C Schwefelquellentemperatur durchgeführt wurden, stellt sich nun die Frage: Hat das Schwefelangebot eine entscheidende Auswirkung auf die Abscheidung? Ist ein minimales Schwefelangebot notwendig, um eine erfolgreiche Abscheidung zu erhalten?

Variation des Schwefelangebotes bei 400°C

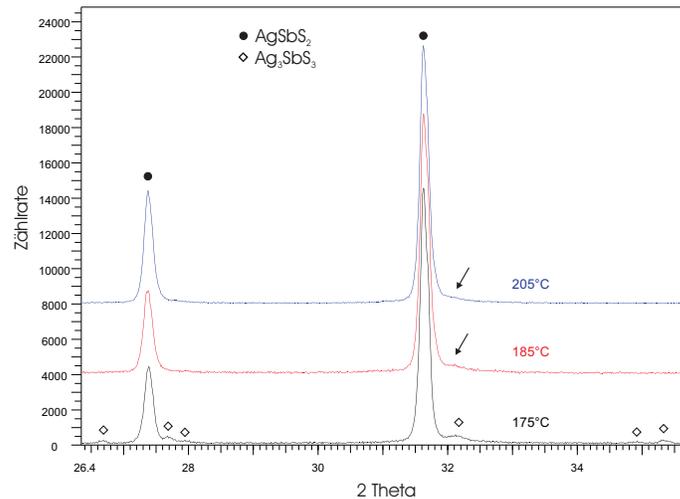


Abbildung 5.13: Röntgendiffraktogramme von AgSbS₂-Schichten aus der Schwefelangebots-Serie. Bei den Graphen ist die Temperatur der Schwefelquelle angegeben.

Abbildung 5.13 stellt die Diffraktogramme aus der AgSbS₂-Schwefelangebot-Serie zusammen. Die Temperatur der Schwefelquelle ist jeweils am Diffraktogramm angegeben. Die Parameter Ag/Sb-Verhältnis = 0,42; $T_{Substrat} = 400^{\circ}\text{C}$ sowie keine Nachbehandlung bleiben unverändert. Zum einen ist hier sichtbar, daß bei der geringsten, hier untersuchten Schwefelmenge außer dem AgSbS₂ noch ein meßbarer Anteil Ag₃SbS₃ entsteht. Insgesamt zeigt sich die Abhängigkeit der Vorzugsorientierung der Schicht von der angebotenen Schwefelmenge (vergleiche Abbildung 5.14).

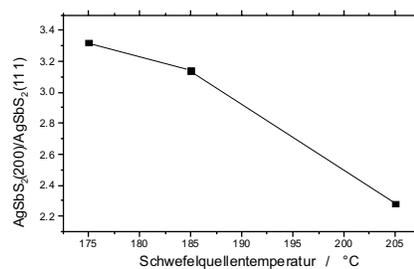


Abbildung 5.14: Verhältnis der Linienintensitäten von AgSbS₂ (200) und AgSbS₂ (111), abhängig von der Temperatur der Schwefelquelle (vergleiche Abbildung 5.13). Die Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung.

Abbildung 5.14 bereitet Daten aus Abbildung 5.13 auf und stellt das Verhältnis der Linienintensitäten von AgSbS_2 (200) und AgSbS_2 (111) in Abhängigkeit von der Temperatur der Schwefelquelle dar. Es zeigt sich eine Abhängigkeit der Vorzugsorientierung der Schicht vom Schwefelangebot - mit abnehmendem Schwefelangebot dominiert zunehmend die AgSbS_2 (200) Linie.

Variation des Schwefelangebotes bei 425°C

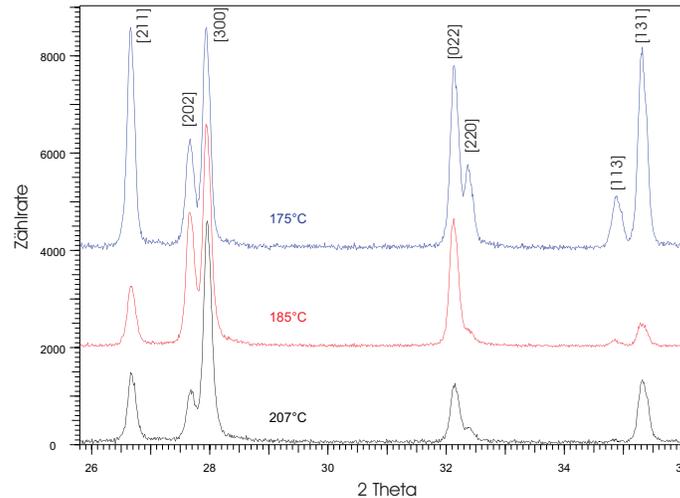


Abbildung 5.15: Röntgendiffraktogramme von Ag_3SbS_3 -Schichten aus der Schwefelangebots-Serie. Bei den Graphen ist jeweils die Temperatur der Schwefelquelle angegeben.

Abbildung 5.15 zeigt die Diffraktogramme der Ag_3SbS_3 -Schichten aus der Schwefelangebots-Serie. Die jeweilige Temperatur der Schwefelquelle ist über der Kurve angegeben. Nicht variiert wurden das Ag/Sb-Verhältnis (0,42), die Substrattemperatur (425°C), die Sb_2S_3 -Rate (5Å/s) und die Nachbehandlung (0h). Es zeigt sich, daß bei allen untersuchten angebotenen Schwefelmengen immer einphasiges Ag_3SbS_3 entstand. Allerdings zeigt dieses Ag_3SbS_3 eine schwefelangebotsabhängige Vorzugsorientierung.

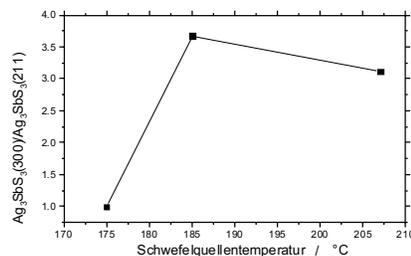


Abbildung 5.16: Verhältnis der Linienintensitäten von Ag_3SbS_3 (300) zu Ag_3SbS_3 (211), abhängig von der Temperatur der Schwefelquelle (vergleiche Abbildung 5.15). Die Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung.

Abbildung 5.16 zeigt aus den Kurven von Abbildung 5.15 gewonnene Daten. Dargestellt ist das Intensitätsverhältnis der Ag_3SbS_3 (300)-Linie zur Ag_3SbS_3 (211)-Linie in

Abhängigkeit von der Temperatur der Schwefelquelle. Es zeigt sich kein durchgehender Trend, allerdings ist der (300)-Reflex oberhalb von 185°C Schwefelquellentemperatur um den Faktor 3 bis 3,5 intensiver als der (211)-Reflex (in Pulverproben weisen diese Röntgenreflexe ein Intensitätsverhältnis von eins auf).

Folgerungen

Zusammenfassend läßt sich zu den Auswirkungen des Schwefelangebotes feststellen, daß oberhalb einer Schwelle - etwa bei 185°C - das Schwefelangebot ausreichend ist, um einphasige AgSbS_2 -Schichten zu präparieren. Unterhalb dieser Schwelle macht sich ein Schwefelmangel durch Auftreten von Ag_3SbS_3 bemerkbar, auch wenn alle übrigen Parameter optimal auf die Abscheidung von AgSbS_2 eingestellt sind. Ein Einfluß des Schwefelangebotes auf die Vorzugsorientierung der Schichten ist sichtbar.

5.1.5 Einfluß des Ag/Sb-Verhältnisses

Ein weiterer Parameter, der für die Phasenzusammensetzung einer mittels sequentiellen Verdampfens präparierten Dünnschicht ausschlaggebend sein kann, ist das Mengenverhältnis der am Substratort während der Depositionsphase angebotenen Elemente. Es stellt sich die Frage, ob auch im System Ag-Sb-S der Einfluß des angebotenen Verhältnisses der Metalle von Bedeutung ist. So wurde in der folgenden Serie von Präparationen das Angebot der Metalle (in Form von Ag und Sb_2S_3) variiert, nicht jedoch das Schwefelangebot (dieses wurde in Abschnitt 5.1.4 gesondert betrachtet). Gemäß der Vorstellung sollte beim Einstellen eines Elementeverhältnisses, das einer der erwünschten Phasen entspricht, diese Phase stark in ihrer Bildung begünstigt sein.

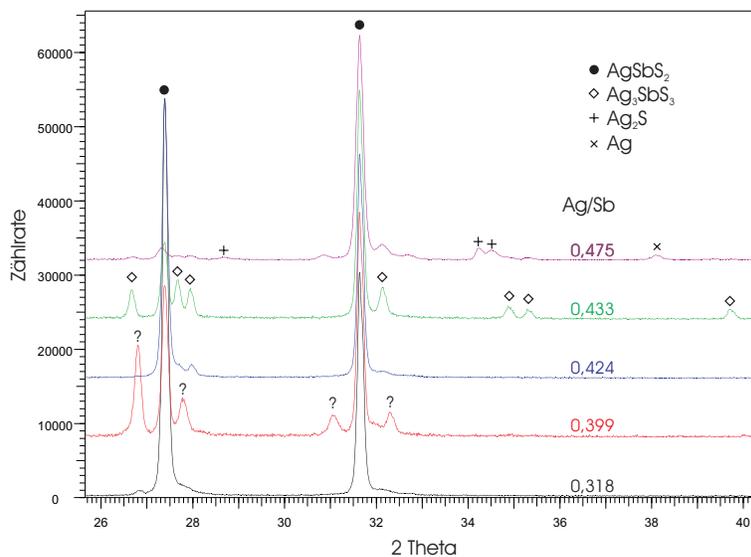


Abbildung 5.17: Röntgendiffraktogramme von Schichten aus der Ag/Sb-Verhältnis-Präparationsserie. Die einzelnen Schichten wurden bei unterschiedlichem Angebot von Ag und Sb_2S_3 präpariert.

Abbildung 5.17 zeigt zusammengefaßt die Diffraktogramme der in der Ag/Sb-Verhältnisserie präparierten Schichten. Die übrigen Parameter waren: $T_{\text{Substrat}} = 400^\circ\text{C}$; T_{Schwefel}

= 185°C; Sb_2S_3 -Rate = 10Å/s; keine Nachbehandlung. Es zeigt sich, daß sich bei einem Ag/Sb-Verhältnis von weniger als 0,4 sowohl AgSbS_2 als auch Ag_3SbS_3 ausbilden. Eine über diesen Grenzwert hinausgehende Abhängigkeit der Phasen vom Ag/Sb-Verhältnis ist nicht zu erkennen. Ist das Ag/Sb-Verhältnis größer, also zur silberhaltigen Seite verschoben, so zeigt sich eine zusätzliche binäre Silberphase.

Die Linienhöhen von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 aus Abbildung 5.17 sind in Abbildung 5.18 ins Verhältnis gesetzt, um Auswirkungen des Ag/Sb-Verhältnisses auf die Phasenzusammensetzung der Schichten deutlicher darzustellen.

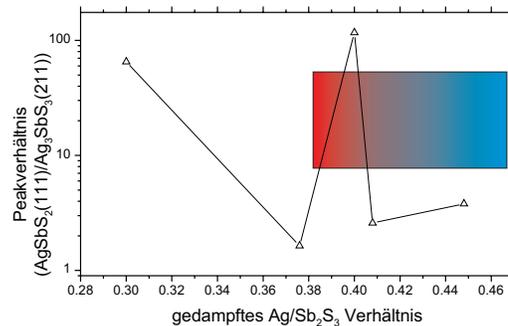


Abbildung 5.18: Betrachtung der Auswirkung von variiertem Ag/Sb-Verhältnis auf die Phasenzusammensetzung anhand der Peakhöhenverhältnisse von AgSbS_2 (111) zu Ag_3SbS_3 (211). Bei Ag/Sb = 0,4 ist eine Überhöhung des Anteils der AgSbS_2 -Phase zu sehen. Die Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung.

Bei den in Abbildung 5.18 betrachteten Peaks und deren jeweiligem Verhältnis zeigt sich bei einem Ag- zu Sb_2S_3 -Verhältnis von 0,4 ein starke Überhöhung der AgSbS_2 -Peaks im Vergleich zu den Ag_3SbS_3 -Peaks. Im unterlegten farbigen Rechteck ist die Korrelation zu Abbildung 3.4 aus Abschnitt 3.5 angegeben.

Erkenntnisse

Die Versuche zeigen, daß kein direkter Zusammenhang zwischen dem angebotenen Ag/Sb-Verhältnis und der abgeschiedenen Phase besteht. Solange ein Überschußangebot vom 2 bis 2,5-fachen der eingesetzten Silbermenge an Antimon in Form von Sb_2S_3 besteht, läßt sich durch geeignete Wahl der restlichen Präparationsparameter gezielt sowohl AgSbS_2 als auch Ag_3SbS_3 abscheiden. Die überschüssige Menge Sb_2S_3 konnte in der Schicht nicht nachgewiesen werden, so daß davon ausgegangen werden muß, daß sie abgedampft ist.

5.1.6 Einfluß der Schichtdicke

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob sich ohne spezielle Anpassung der Präparationsparameter unterschiedlich dicke Schichten von AgSbS_2 oder Ag_3SbS_3 abscheiden lassen.

Um Schichten unterschiedlicher Dicke zu präparieren, wurde die während der Wachstumsphase der Präparation am Substrat zur Verfügung stehende Materialmenge durch Verlängerung der Depositionszeit vergrößert. Die Silber- und Sb_2S_3 -Depositionszeiten wurden dabei mit einem gemeinsamen Faktor verlängert.

Variation der Schichtdicke bei 400°C Substrattemperatur

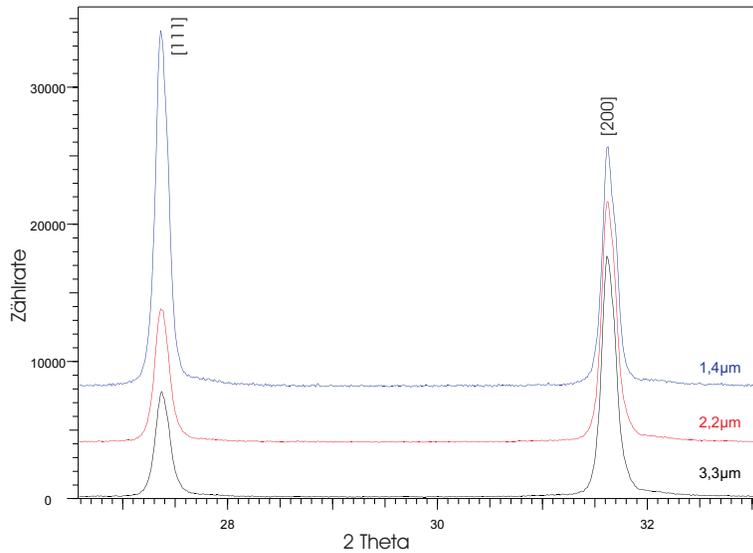


Abbildung 5.19: Röntgendiffraktogramme einer Schichtdicken-Serie von AgSbS_2 -Schichten. Es ist zu sehen, daß sich mit Variation der gemessenen Schichtdicke die Vorzugsorientierung der Schicht verändert.

Abbildung 5.19 zeigt die Röntgendiffraktogramme einer Serie von AgSbS_2 -Schichten, in der die Schichtdicke variiert wurde. Festgehalten wurden das Ag/Sb-Verhältnis (0,42); T_{Substrat} (400°C); T_{Schwefel} (185°C); Sb_2S_3 -Rate (20Å/s); keine Nachbehandlung. Es zeigt sich unabhängig von der Schichtdicke nur AgSbS_2 .

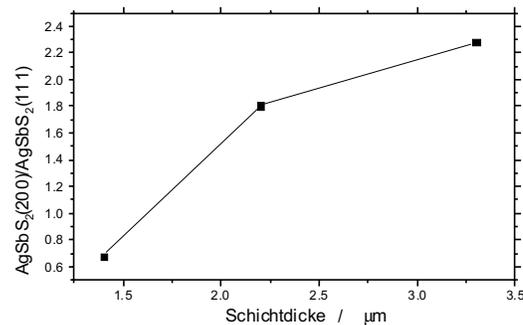


Abbildung 5.20: Verhältnis der Linienintensitäten von AgSbS_2 (200) und AgSbS_2 (111) abhängig von der Dicke der Schicht (Daten aus Abbildung 5.19). Die Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung.

Auch wenn, wie in Abbildung 5.19 gezeigt, unabhängig von der Schichtdicke einphasige AgSbS_2 -Schichten präpariert werden können, so zeigt sich doch eine Abhängigkeit der Vorzugsorientierung der Schichten von der Schichtdicke. In Abbildung 5.20 ist das Intensitätsverhältnis der $\text{AgSbS}_2(200)$ -Linie zu dem der $\text{AgSbS}_2(111)$ -Linie in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Es ist zu sehen, daß mit zunehmender Schichtdicke der (200)-Peak des Miargyrits immer mehr dominiert.

Variation der Schichtdicke bei 425°C Substrattemperatur

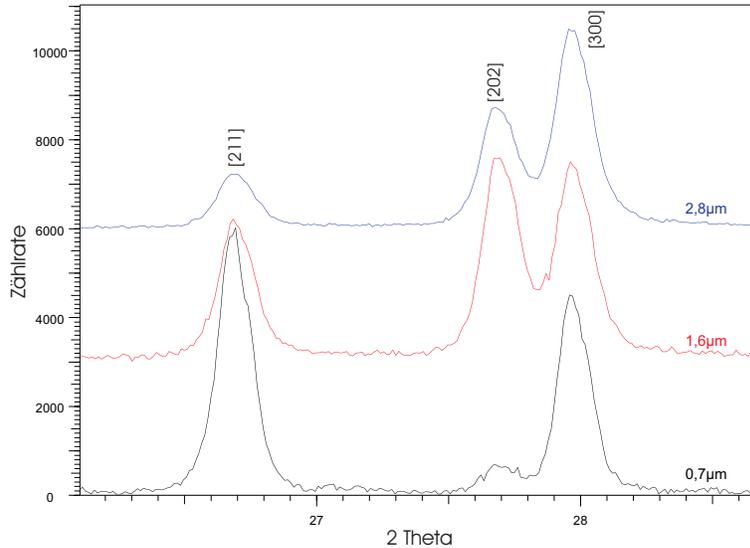


Abbildung 5.21: Röntgendiffraktogramme einer Schichtdickenserie von Ag_3SbS_3 . Es ist zu sehen, daß sich mit Variation der gemessenen Schichtdicke die Vorzugsorientierung der Schicht verschiebt.

Abbildung 5.21 zeigt die Röntgendiffraktogramme einer Serie von Ag_3SbS_3 -Schichten, in der die Schichtdicke variiert wurde. Die nicht variierten Parameter hatten folgende Werte: Ag/Sb-Verhältnis 0,42; $T_{\text{Substrat}} = 425^\circ\text{C}$; $T_{\text{Schwefel}} = 185^\circ\text{C}$; Sb_2S_3 -Rate = $5\text{\AA}/\text{s}$; keine Nachbehandlung. Es zeigt sich unabhängig von der Schichtdicke nur Ag_3SbS_3 .

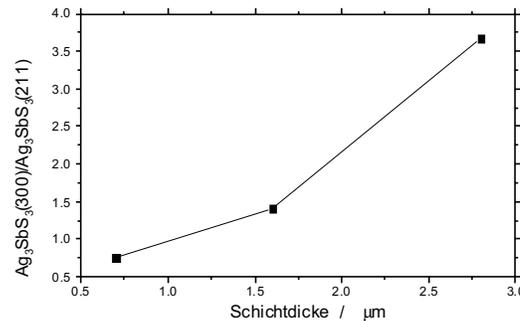


Abbildung 5.22: Verhältnis der Linienintensitäten von Ag_3SbS_3 (300) und Ag_3SbS_3 (211) abhängig von der Dicke der Schicht (Daten aus Abbildung 5.21). Die Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung.

Auch bei Ag_3SbS_3 -Schichten zeigt sich eine Abhängigkeit der Vorzugsorientierung der Schicht von der Schichtdicke - und keine Abhängigkeit der Einphasigkeit von dieser.

In Abbildung 5.22 ist in Abhängigkeit von der Schichtdicke das Verhältnis der Linienintensitäten von Ag_3SbS_3 (300) und Ag_3SbS_3 (211) dargestellt.

Es ist zu sehen, daß mit wachsender Schichtdicke, der (300)-Peak des Ag_3SbS_3 zunehmend dominiert.

Erkenntnisse

Abgesehen von einer Verlängerung der Präparationszeit beim Ag_3SbS_3 , insbesondere der Abkühlrampendauer, ließ sich die Schichtdicke unabhängig von anderen Parametern durch Erhöhung der umgesetzten Materialmenge einstellen. Zur Präparation von unterschiedlich dicken AgSbS_2 -Schichten war nur die Anpassung der abgeschiedenen Materialmengen notwendig.

5.2 Präparation einphasiger Schichten

Im folgenden Abschnitt werden röntgenographisch einphasige Schichten vorgestellt. Insbesondere soll herausgestellt werden, daß mit Hilfe der nun bekannten Zusammenhänge zwischen den Präparationsparametern und der Schichtabscheidung solche einphasigen Schichten gezielt abgeschieden werden können.

Miargyrit (AgSbS_2)

Abbildung 5.23 zeigt ein Übersichts-Diffraktogramm einer einphasigen AgSbS_2 -Dünnschicht.

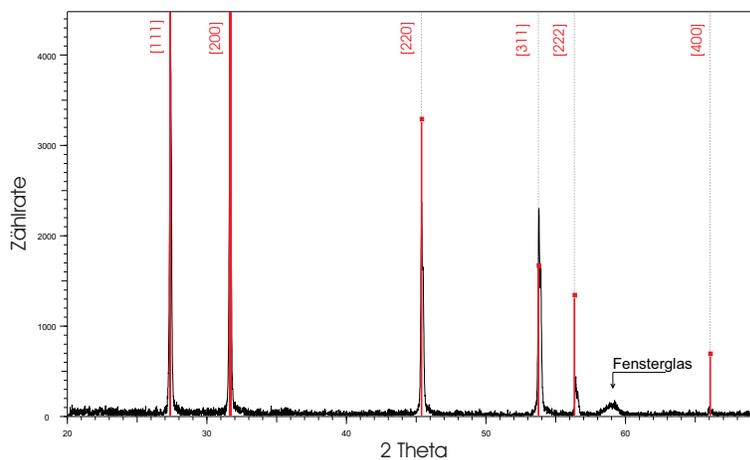


Abbildung 5.23: Röntgendiffraktogramm einer AgSbS_2 -Schicht

Die Schicht, deren Röntgendiffraktogramm in Abbildung 5.23 zu sehen ist, wurde bei 400 °C Substrattemperatur, 175 °C Schwefelquellentemperatur, 0,42 Ag/Sb-Verhältnis, ohne Nachbehandlung und einer Sb_2S_3 -Aufdampftrate von 21 Å/s präpariert. Ihre Schichtdicke ist gemäß Profilometermessungen 1,4 μm .

Die Reflexe in Abbildung 5.23 entsprechen denen für AgSbS_2 (β -Miargyrit) (JCPDS-Referenznummer 17-0456). Da in diesem Diffraktogramm keine weiteren, durch AgSbS_2 nicht erklärten Reflexe zu finden sind, ist diese Schicht röntgenographisch einphasiges Miargyrit. Zusätzlich ist bei einem 2Θ -Winkel von 59° ein sehr breiter, flacher Reflex auszumachen. Dieser Reflex rührt von der Glasunterlage her und ist auch in anderen Röntgendiffraktogrammen sichtbar.

Pyrrargyrit (Ag_3SbS_3)

Abbildung 5.24 zeigt beispielhaft das Diffraktogramm einer einphasigen, dünnen Ag_3SbS_3 (Pyrrargyrit)-Schicht.

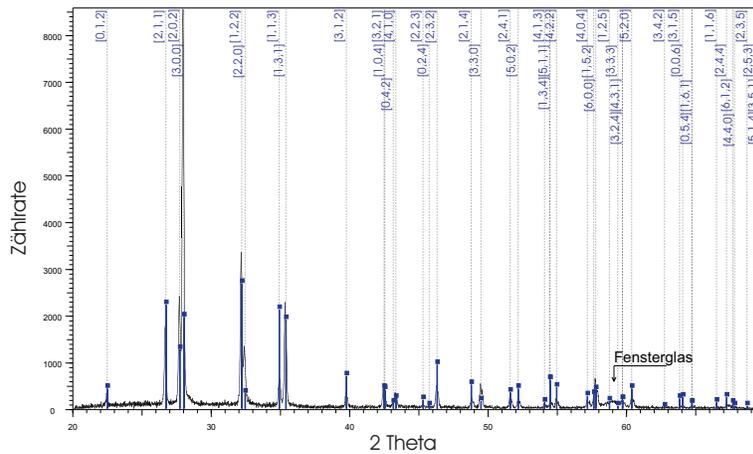


Abbildung 5.24: Röntgendiffraktogramm einer Ag_3SbS_3 -Schicht

Die Schicht, deren Röntgendiffraktogramm in Abbildung 5.24 zu sehen ist, wurde bei 425 °C Substrattemperatur, 185°C Schwefelquellentemperatur, 0,41 Ag/Sb-Verhältnis, 3 Stunden Abkühlrampe und einer Sb_2S_3 -Aufdampftrate von 5Å/s präpariert.

Das in Abbildung 5.24 gezeigte Röntgendiffraktogramm entspricht in seinen Reflexen dem Ag_3SbS_3 Pyrrargyrit (JCPDS-Referenznummer 74-1875). Zwischen 21 und 36 Grad 2Θ ist ein amorpher Untergrund zu sehen, dessen Zuordnung zu Fensterglas nicht untersucht wurde.

Präparation auf Molybdän-Substraten

Wie auf Seite 32 beschrieben, wurden Schichten sowohl auf Natriumkalkglas (Fensterglas), als auch auf molybdänbeschichtetem Natriumkalkglas abgeschieden. Bisher wurden ausschließlich Ergebnisse von Proben, die auf Glas präpariert wurden, besprochen. Im folgenden soll ein Vergleich von Dünnschichten stehen, die auf den beiden unterschiedlichen Substraten hergestellt wurden.

Da Schichten auf Molybdän-Substraten jeweils gleichzeitig mit den Schichten auf Glas präpariert wurden, wird auf die ausführliche Diskussion verzichtet, die die Ausführungen zu den Schichten auf Glas wiederholen würde. Dafür werden die Unterschiede, die auf das Substrat zurückzuführen sind, genauer betrachtet.

Um die Präparationsergebnisse in Gestalt der Röntgendiffraktometermessungen besser zusammenfassen zu können, wird eine Einteilung gemäß der folgenden Aufzählung benutzt.

- vielphasige Proben
die - so sie überhaupt AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 enthalten - mindestens Peaks zweier weiterer Phasen aufweisen
- zweiphasige Proben
die sowohl Miargyrit als auch Pyrargyrit enthalten
- Proben mit einer Hauptphase und Beimengungen (beispielsweise binäre Phasen)
- röntgenographisch einphasige Proben

Aufzählung 5.2: Kriterien zur Einteilung der Silbersulfosalz-Röntgendiffraktometermessungen.

▲	Pyrargyrit (Ag_3SbS_3) einphasig
△	Pyrargyrit mit Beimengung
●	Miargyrit (AgSbS_2)
○	Miargyrit mit Beimengung
+	zweiphasige Proben
×	mehrphasige Proben

Abbildung 5.25: Legende zu den Diagrammen 5.26 und 5.27

Die Legende Abbildung 5.25 gibt in der selben Nomenklatur wie Aufzählung 5.2 die für verschiedene Phasenanzahlen und Materialien verwandten Symbole an.

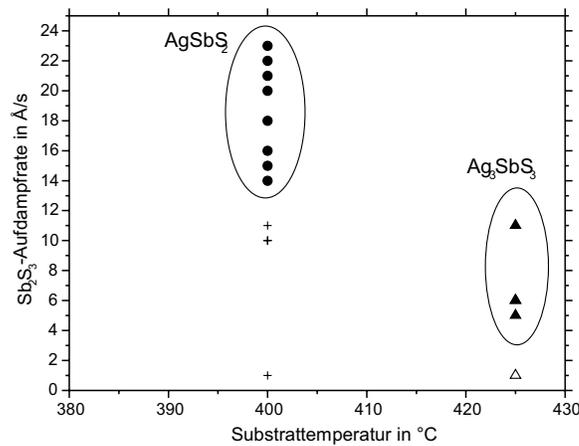


Abbildung 5.26: Substrattemperatur gegen Rate, Substrat: Natriumkalkglas

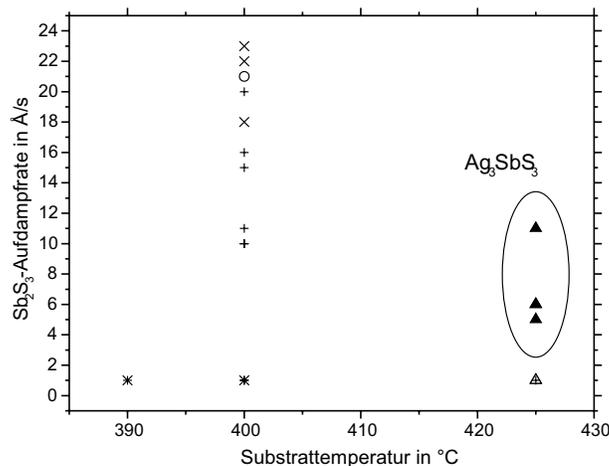


Abbildung 5.27: Substrattemperatur gegen Rate, Substrat Mo ($1\mu\text{m}$) auf Glas

Auf Natriumkalkglas (Abbildung 5.26) gibt es definierte Bereiche von Sb_2S_3 -Rate und Substrattemperatur, in denen sich Miargyrit oder Pyrargyrit bildet. Auf Mo-beschichtetem Natriumkalkglas (Abbildung 5.27) entsteht in vergleichbaren Bereichen nur Pyrargyrit einphasig.

Beim Vergleich von Präparationen auf Glas und Molybdän zeigt sich als Unterschied, daß sich AgSbS_2 auf Molybdän nicht einphasig bildet. Aus den bisherigen Erkenntnissen zur Präparation von AgSbS_2 auf Glas läßt sich vermuten, daß der wachsenden Schicht zu wenig Sb_2S_3 zur Verfügung steht. Dieser Unterschied muß seine Ursache in der Molybdänbeschichtung des Substrates haben. Als Wirkmechanismen sind eine erhöhte Abdampfrate oder ein verringerter Haftkoeffizient des Sb_2S_3 am Substrat denkbar. Als Ursache kommt dabei in erster Linie eine erhöhte Temperatur der Molybdän-Substrate in Frage. Durch im Vergleich zu den Glassubstraten höhere Absorption der Wärmestrahlung

der Substratheizung können Substrate mit Molybdän-Beschichtung eine höhere Prozeßtemperatur annehmen als Glassubstrate. Ein Einfluß der Molybdän-Oberfläche über die Keimbildung oder physische Anhaftung erscheint weniger wahrscheinlich, da mit Aufbringen der Silberschicht diese als die oberste Schicht für das Schichtwachstum ausschlaggebend sein muß.

So lassen sich die Parameterwerte zur AgSbS_2 - und Ag_3SbS_3 -Dünnschicht-Präparation in Tabelle 5.1 zusammenfassen.

Tabelle 5.1: Parameter zur Sulfosalz-Dünnschicht-Präparation mittels sequentiellm Verdampfen

Prozeßparameter	Miargyrit	Pyrargyrit	Einheit
	AgSbS_2	Ag_3SbS_3	
T_{Substrat}	400	425	°C
Sb_2S_3 -Aufdampftrate	> 16	5	Å/s
Ag/Sb-Verhältnis	0,4	0,4	
Abkühlrampe	0	2	Stunden
T_{Schwefel}	≥ 185	≥ 185	°C

Tabelle 5.1 stellt die Parameterwerte zur Präparation von Dünnschichten auf Glas dar. Abscheidungen auf Molybdän führen bei gleichen Parameterwerten nur für Ag_3SbS_3 zu einphasigen Schichten.

5.2.1 Haftung der Dünnschichten auf dem Substrat

Silbersulfosalz-Dünnschichten, die gemäß den in Tabelle 5.1 aufgeführten Parametern präpariert wurden, sind mechanisch stabil und sie lassen sich nicht vom Substrat abwischen. Ist es für eine Messung notwendig, die Schicht auf dem Substrat zu teilen oder sonst zu bearbeiten oder einzugrenzen, so ist als Werkzeug ein Stahlskalpell notwendig. Im Vergleich der Ritzbarkeit der Dünnschichten konnte qualitativ die bessere Haftung von Silbersulfosalzen im Vergleich zu Kupferindiumsulfid festgestellt werden.

5.3 Morphologie der Schichten

Mit elektronenmikroskopischen Bildern der Oberfläche der Schichten werden im folgenden einige Ergebnisse der Schichtcharakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie ergänzt und vertieft. Da nicht alle im vorhergehenden Unterkapitel mittels Röntgendiffraktometrie erhaltenen Zusammenhänge an der Oberfläche sichtbar sind, werden in diesem Abschnitt nur zwei Aspekte der Schichten betrachtet, bei denen Oberflächenansichten Erkenntnisse liefern.

5.3.1 Stöchiometrie von Oberflächenstrukturen

Da mittels Röntgendiffraktometrie gezeigt werden konnte, wie sich AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 in einer gemischten Schicht verteilen (Seite 34; Abbildung 5.3), soll hier mittels REM nachgeprüft werden, inwiefern dieser Effekt an der Oberfläche zu sehen ist. Erwartet wurde eine auch elektronenmikroskopisch detektierbare Differenzierung der beiden Verbindungen an der Oberfläche.

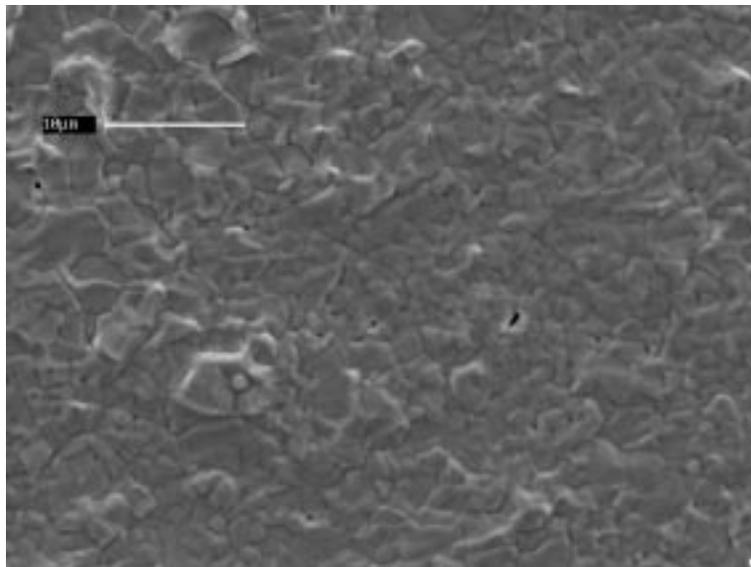


Abbildung 5.28: Dünnschicht, präpariert bei Ag/Sb 0.42; T_{Substrat} 400°C; T_{Schwefel} 185°C; Sb_2S_3 -Rate 15Å/s; ohne Nachbehandlung.

Abbildung 5.28 zeigt die gleiche Schicht, die in Abschnitt 5.1.1 mittels Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall charakterisiert wurde. Obwohl mittels Röntgendiffraktion, wie in Abbildung 5.3 gezeigt, in der Schicht sowohl AgSbS_2 als auch Ag_3SbS_3 nachgewiesen werden konnte, zeigt sich keine Oberflächenstruktur, die mit einer Entmischung beziehungsweise einer separaten Kristallisation der beiden Verbindungen assoziiert werden kann. Da in den Röntgendiffraktogrammen aber beide Verbindungen auftraten, muß gefolgert werden, daß sich hier AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 mischen.

5.3.2 Auswirkung der Abkühlzeit bei $T_{\text{Substrat}} 425^{\circ}\text{C}$

Die Nachbehandlung der bei 425°C Substrattemperatur präparierten Schichten lieferte röntgenographisch (Seite 41; Abbildung 5.11) einen Übergang von Schichten, in denen sowohl Ag_3SbS_3 als auch AgSbS_2 detektiert werden konnte, hin zu einphasigen Ag_3SbS_3 -Schichten.

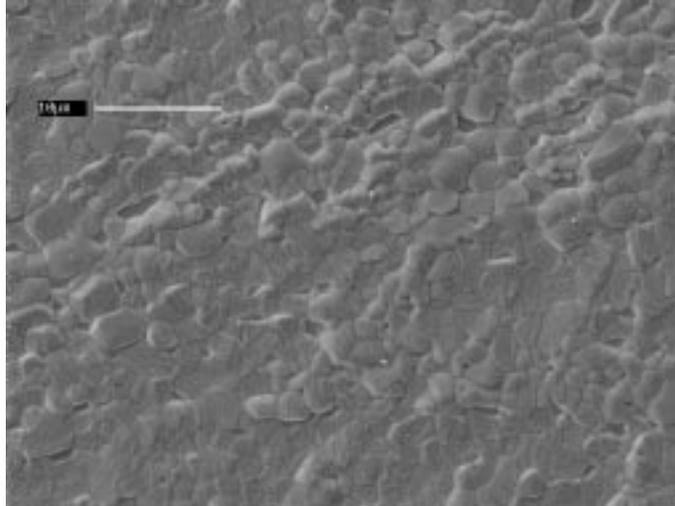


Abbildung 5.29: Dünnschicht, präpariert bei $\text{Ag/Sb } 0.42$; $T_{\text{Substrat}} 425^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{Schwefel}} 185^{\circ}\text{C}$; Sb_2S_3 -Rate $5\text{\AA}/\text{s}$; ohne Nachbehandlung.

Abbildung 5.29 zeigt zwei bis vier μm große Kristallite, die größtenteils von kleinen hellen Punkten übersät sind.

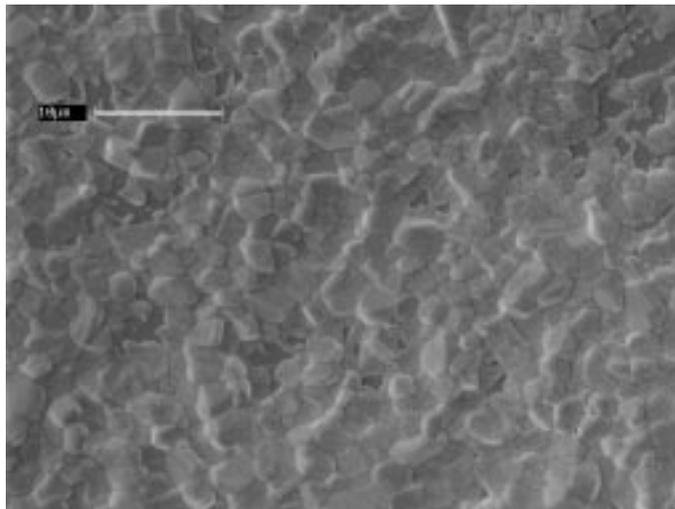


Abbildung 5.30: Dünnschicht, präpariert bei $\text{Ag/Sb } 0.42$; $T_{\text{Substrat}} 425^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{Schwefel}} 185^{\circ}\text{C}$; Sb_2S_3 -Rate $5\text{\AA}/\text{s}$; Nachbehandlung 1h.

Nach einer Präparation, die eine einstündige Abkühlrampe einschloß, zeigen sich in Abbildung 5.30 im wesentlichen dieselben Strukturen wie in Abbildung 5.29, mit dem Unterschied, daß die Menge der hellen Punkte reduziert ist.

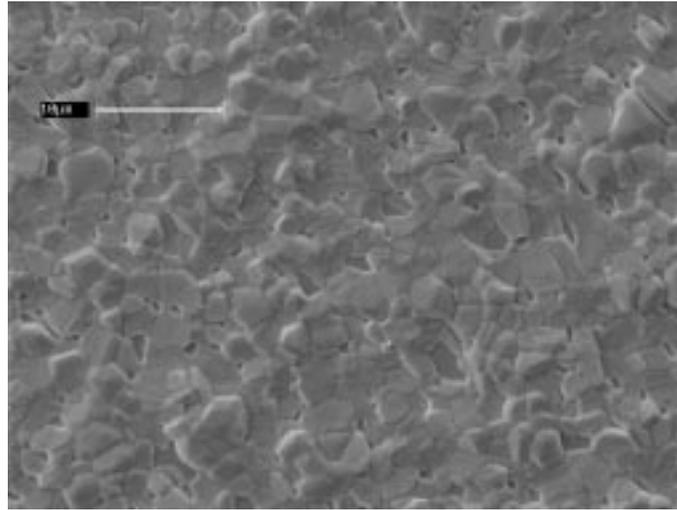


Abbildung 5.31: Dünnschicht, präpariert bei Ag/Sb 0.42; $T_{\text{Substrat}} 425^\circ\text{C}$; $T_{\text{Schwefel}} 185^\circ\text{C}$; Sb_2S_3 -Rate $5\text{\AA}/\text{s}$; Nachbehandlung 2h.

Nach einer zweistündigen Abkühlrampe zeigt Abbildung 5.31 nur noch die dunklen Kristallite, helle Punkte sind nicht mehr zu sehen.

Die Abbildungen 5.29 bis 5.31 stellen elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Serie von Ag_3SbS_3 -Schichten dar, die bei sonst gleichen Präparationsbedingungen unterschiedlich lange andauernden Abkühlrampen zur Nachbehandlungen unterworfen wurden.

Es zeigt sich ein Übergang, der dem mittels Röntgendiffraktometrie gefundenen entspricht: Ohne Nachbehandlung sind zwei unterscheidbare Strukturen (hier auf der Oberfläche sichtbar) anzutreffen. Durch eine Abkühlrampe kann eine dieser Strukturen zum Verschwinden gebracht werden. Insofern läßt sich - basierend auf den Röntgenmessungen - annehmen, daß es sich bei den dunklen Kristalliten um Ag_3SbS_3 und bei den hellen Punkten um AgSbS_2 handelt.

Folgerung

Zuerst fällt auf, daß eine unterschiedliche Substrattemperatur offenbar zu einem Unterschied bei der Entstehung von mittels REM sichtbaren Oberflächenstrukturen führt. Bis auf die in Abbildung 5.31 gezeigte Schicht enthalten alle hier gezeigten Schichten sowohl Ag_3SbS_3 und AgSbS_2 . Dabei zeigt Abbildung 5.28 keine differenzierbaren Oberflächenstrukturen, die Abbildungen 5.29 und 5.30 hingegen schon. Da sich die Präparationen, bei denen die einzelnen Schichten hergestellt wurden, nur in der Substrattemperatur und der Sb_2S_3 -Rate unterscheiden, muß der Unterschied hierin begründet sein.

So läßt sich feststellen: Bei 400°C Substrattemperatur mischen sich AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 . Bei 425°C Substrattemperatur entmischen sich AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 . Außerdem erweist sich AgSbS_2 bei Abkühlrampen als instabil. Eine zweistündige Abkühlrampe läßt eine einphasige Ag_3SbS_3 -Schicht entstehen, während die ohne Abkühlrampe und unter ansonsten gleichen Bedingungen hergestellte Schicht Ag_3SbS_3 und AgSbS_2 enthält.

5.4 Diskussion der Ergebnisse und Modellentwicklung

Eine Festlegung der Parameter, für die eine Präparation von Silbersulfosalzen (im speziellen AgSbS_2 und Ag_3SbS_3) möglich ist, wird im folgenden begründet.

Temperatur des Substrats:

Die Substrattemperatur muß mindestens etwa 400°C betragen und darf 425°C nicht wesentlich überschreiten. Denn unterhalb von 400°C finden sich noch binäre Phasen und oberhalb 425°C überwiegt die Abdampftrate aufgrund des hohen Dampfdruckes von Sb_2S_3 beziehungsweise S.

Mengenverhältnis des aufgedampften Silbers und Antimons:

Es muß etwa 20% mehr Antimon als Silber angeboten werden. Solange mehr Antimon als Silber zur Verfügung steht, wird die Phase der resultierenden Schicht wenig von diesem Parameter beeinflusst. Antimon ist flüchtiger als Silber (Antimonsulfid ist noch flüchtiger), so daß dieser Verlust durch erhöhtes Angebot ausgeglichen werden muß. Anhand des Dampfdruckes der Materialien läßt sich dieser Gedanke nachvollziehen:

Tabelle 5.2: Dampfdruck bei 450°C und Schmelzpunkt.

Substanz	Dampfdruck in mbar	Schmelzpunkt in $^\circ\text{C}$
Ag	$3,3 \cdot 10^{-7}$	961
Sb	$7,5 \cdot 10^{-4}$	630
Sb_2S_3	$5,8 \cdot 10^{-1}$	546

Temperaturschritte nach dem Aufdampfen:

In einer Vakuumanlage kann bei den hier betrachteten Substrattemperaturen von 400°C bis 425°C die Umwandlung von AgSbS_2 in Ag_3SbS_3 unter Verlust von Sb_2S_3 beobachtet werden. Um also das in der Aufdampfphase erzeugte AgSbS_2 zu erhalten, muss dieses unverzüglich abgekühlt werden. Um Ag_3SbS_3 einphasig zu erhalten ist es notwendig, die durch Aufdampfen erhaltene Schicht, die noch Anteile von AgSbS_2 enthalten kann, zu tempern (beispielsweise durch eine gezielt verlangsamte Abkühlung), um dem Material die Gelegenheit zu geben, sich vollständig in Ag_3SbS_3 umzuwandeln. Da bei diesem Vorgang Sb_2S_3 abdampft, ist es zum Erhalt geschlossener Schichten wichtig, schon beim Aufdampfen für die richtige Schichtzusammensetzung zu sorgen. Mit anderen Worten: Es läßt sich prinzipiell eine AgSbS_2 -Schicht durch Tempern und damit einhergehendem Sb_2S_3 -Verlust in eine Ag_3SbS_3 -Schicht umwandeln. Betrachtet man die Reaktionsgleichung der dabei stattfindenden Reaktion,



so stellt man fest, daß bei dieser Umwandlung drei Mol AgSbS_2 in jeweils ein Mol Ag_3SbS_3 und Sb_2S_3 übergehen, wobei das Sb_2S_3 abdampft. So kommt es also zu einer Volumenverringerung der Schicht. Diese kann dazu führen, daß in der so erzeugten Schicht Lücken entstehen.

Sb₂S₃-Aufdampftrate

Aufdampftraten von mindestens 16 Å/s führen zur Entstehung von AgSbS₂-Schichten, wohingegen Aufdampftraten von 5 Å/s das Wachstum von Ag₃SbS₃-Schichten begünstigen.

Hier wird mit einem anderen Parameter - der Sb₂S₃-Aufdampftrate - ein ähnlicher Effekt wie mit den Temperaturschritten nach dem Aufdampfen erreicht: Wird schon während der Aufdampfung wenig Sb₂S₃ angeboten, so bildet sich Ag₃SbS₃. AgSbS₂ erhält man demgegenüber nur, wenn während der Aufdampfphase eine hohe Rate von Sb₂S₃ angeboten wird. Die insgesamt verwendeten Mengen an Silber und Antimonsulfid beziehungsweise deren Mengenverhältnis unterscheidet sich dabei nicht - sondern nur die Depositionsrate.

Schwefelangebot

Ein signifikanter Einfluß des Schwefelangebote auf die Ausbildung der verschiedenen Phasen konnte nicht festgestellt werden. Die Vorzugsrichtung des Wachstums wurde allerdings beeinflusst.

Schichtdicke

Zwischen abgeschiedener Schichtdicke und eingesetzter Silbermenge konnte ein linearer Zusammenhang festgestellt werden. Das heißt, bei optimalen Präparationsparametern wird alles Silber in ternäres Material umgesetzt, so daß die anfängliche Silbermenge die Schichtdicke bestimmt.

Unabhängig von der Schichtdicke führten die bekannten Präparationsparameter zu einphasigen Schichten - mußten also der Schichtdicke nicht angepasst werden..

Modellvorstellung

Betrachtet man die eben besprochenen Tendenzen und Abhängigkeiten als Ganzes, so läßt sich folgende Modellvorstellung des Wachstums von AgSbS₂ und Ag₃SbS₃ aufstellen:

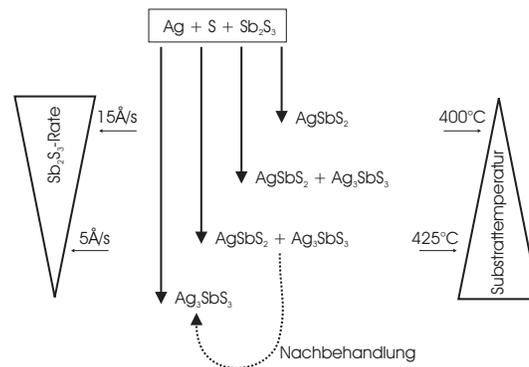


Abbildung 5.32: Modellvorstellung zum Zusammenhang und den Auswirkungen der wichtigsten Präparationsparameter.

In Abbildung 5.32 ist der Zusammenhang zwischen den wesentlichen Präparationsparametern und deren Auswirkungen aufgezeigt. Bei der Präparation bildet sich aus diesen Edukten bei hoher Sb₂S₃-Rate und niedriger Substrattemperatur AgSbS₂. Bei Erniedrigung der Sb₂S₃-Rate und Erhöhung der Substrattemperatur erreicht man einen Präparationsbereich, in dem sowohl AgSbS₂ als auch Ag₃SbS₃ entstehen. Setzt man die Schicht einer Abkühlrampe zur Nachbehandlung aus, so läßt sich Ag₃SbS₃ präparieren.

Für die Herstellung einer AgSbS_2 -Schicht wurde eine Substrattemperatur um 400°C eingestellt, um das Abdampfen von Sb_2S_3 zu vermindern und eine hohe Sb_2S_3 -Aufdampfrate (über $16\text{\AA}/\text{s}$) gewählt, um das Angebot an Sb_2S_3 weiter zu erhöhen. Ist ein zur geplanten Schichtdicke korrespondierender Materialumsatz erreicht, läßt man die Schicht ohne Temperzeiten oder Rampen abkühlen, um einen Zerfall von AgSbS_2 in Ag_3SbS_3 und Sb_2S_3 zu vermeiden.

Ist eine Ag_3SbS_3 -Schicht das Ziel der Präparation, so erhöht man die Substrattemperatur auf einen Wert, bei dem Ag_3SbS_3 noch stabil ist (425°C). Zusammen mit einer niederen Sb_2S_3 -Aufdampfrate ($5\text{\AA}/\text{s}$) erreicht man so eine schwache Übersättigung an Sb_2S_3 . Ist hier ein zur geplanten Schichtdicke korrespondierender Materialumsatz erreicht, so kühlt man die erhaltene Schicht langsam ab (Abkühlrampe von mindestens 2 Stunden), um dem überschüssigen Sb_2S_3 Gelegenheit zum Abdampfen zu geben.

5.5 Verknüpfung von Experiment und Simulation

Die Reaktionskinetik der Reaktion $3\text{AgSbS}_2 \rightarrow \text{Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3$ läßt sich aus den in Abbildung 5.33 gezeigten Daten abschätzen. [55][56]

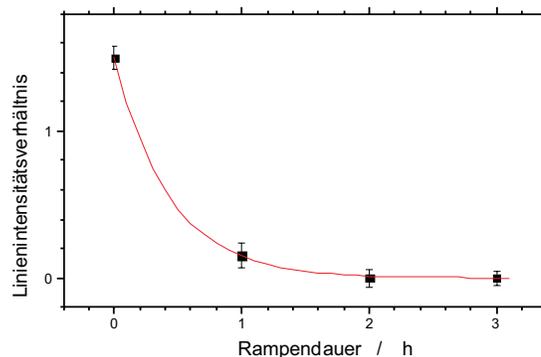
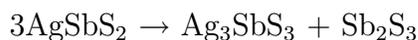


Abbildung 5.33: Abnahme des AgSbS_2 -Anteiles in einer Ag_3SbS_3 -Schicht bei länger werdender Abkühlrampe. Die durchgehende Linie ist die Simulation einer exponentiellen Abnahme des AgSbS_2 -Anteiles.

In Abbildung 5.33 läßt sich unter Annahme einer exponentiellen Abnahme des AgSbS_2 -Anteiles eine Zeitkonstante von $0,4\text{h}$ anpassen.

Verknüpfung der Simulationsergebnisse mit den gemessenen Werten

Die Depositionsraten der Experimente lassen sich mit den molaren Mengen der entsprechenden Substanzen in der Simulation vergleichen. Betrachtet man dabei ausschließlich die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnung im simulierten Reaktor, so ist die Entstehung von AgSbS_2 zu erwarten. Der Parameterbereich, in dem sich AgSbS_2 bildet, ist im Experiment allerdings kleiner als sich aus der Simulation ablesen läßt. Das Vorkommen von Ag_3SbS_3 ist im Experiment in einem weiteren Parameterbereich zu finden als es die Simulation nahelegt. Die zusätzlich gefundene Umwandlung



erklärt diese Abweichungen von der aus der Simulation gewonnenen Erwartung.

6 Optische und elektrische Charakterisierung der präparierten Schichten

Das Ziel in den vorangegangenen Kapiteln war es, die grundlegenden Eigenschaften des Systems Ag-Sb-S in bezug auf die Präparation von Dünnschichten zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit ist es nun vor allem interessant, die Eigenschaften dieser Dünnschichten im Hinblick auf ihre photovoltaischen Verwendbarkeit zu charakterisieren.

6.1 Optische Eigenschaften

Um ein Material in seiner Anwendbarkeit als photovoltaischer Dünnschichtabsorber einschätzen zu können, sind Daten über Bandlücke und Absorptionskoeffizient wichtig. Die Bandlücke ist von Interesse, da sie den maximal erzielbaren Wirkungsgrad limitiert, der Absorptionskoeffizient ist insbesondere für Dünnschichtabsorber eine entscheidende Größe, denn je höher der Absorptionskoeffizient, desto dünner können die Absorberschichten gehalten werden.

In diesem Abschnitt werden mit dieser Zielrichtung die Bandlücken und Absorptionskoeffizienten von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 untersucht und in den Zusammenhang einer photovoltaischen Anwendung eingeordnet.

Als Apparatur stand ein Spektralphotometer (Cary) mit Ulbrichtkugel (Integrationskugel) zur Verfügung.

6.1.1 Bestimmung der optischen Bandlücken

Aus gemessener Transmission $T(\lambda)$ und Reflexion $R(\lambda)$ einer Schicht lassen sich Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ sowie aus diesem die Bandlücke bestimmen. Bei bekannter Schichtdicke ist dabei folgendes Gleichungssystem numerisch zu lösen:

$$R(\lambda) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (6.1)$$

$$T(\lambda) = (1-R)e^{-\alpha d} \quad (6.2)$$

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (6.3)$$

Zur numerischen Behandlung der Meßdaten stand das Programm von Peter [66] zur Verfügung. Hat man so $\alpha(\lambda)$ erhalten, so läßt sich daraus die Bandlücke des Materials bestimmen.

Dabei unterscheiden sich direkte Bandlücken, bei denen kein Phonon beteiligt ist (Gleichung 6.4)

$$\alpha(h\nu) = A_{\text{direkt}}(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6.4)$$

von indirekten Bandlücken, bei denen ein Phonon absorbiert (Gleichung 6.5) oder emittiert (Gleichung 6.6) wird.

$$\alpha_{\text{Phononenabsorption}}(h\nu) = A_{\text{Phononenabsorption}} \frac{(h\nu - E_g - E_P)^2}{\exp \frac{E_P}{kT} - 1} \quad (6.5)$$

$$\alpha_{\text{Phononenemission}}(h\nu) = A_{\text{Phononenemission}} \frac{(h\nu - E_g + E_P)^2}{1 - \exp \left(-\frac{E_P}{kT} \right)} \quad (6.6)$$

Die Absorptionskonstante für indirekte Bandlücken ergibt sich dann aus der Summe der Einzelprozesse (Gleichung 6.7)

$$\alpha(h\nu) = \alpha_{\text{Phononenabsorption}}(h\nu) + \alpha_{\text{Phononenemission}}(h\nu) \quad (6.7)$$

(Gleichungen nach Pankove[67])

So lassen sich bei einer quadratischen Auftragung des Absorptionskoeffizienten direkte Bandlücken linear anpassen. Eine Wurzelaufragung des Absorptionskoeffizienten läßt bei indirekter Bandlücke zwei linear anpaßbare Abschnitte erwarten: einen für die Phononenabsorption und einen für die Phononenemission.

Aus dem vorangehenden Kapitel ist bekannt, daß die betrachteten polykristallinen Schichten eine raue Oberfläche aufweisen. Bei optischen Messungen führt das zu einer Streuung des reflektierten beziehungsweise des transmittierten Lichtes. In einem linearen Meßaufbau wird so ein Teil der Lichtintensität an der Meßzelle vorbeigestreut, wodurch die Messung verfälscht wird. Diese Fehlerursache läßt sich durch die Verwendung einer Integrationskugel unterdrücken. Die Integrationskugel deckt dabei den von der Probe aus meßseitigen Halbraum ab und streut die in diesen Halbraum eintretenden Photonen, bis diese auf die Meßzelle treffen.

Weiterführende Theorien, die die Rauigkeit der Schicht einbeziehen, wurden bei der Auswertung der optischen Messungen nicht herangezogen.

Optische Messungen an AgSbS_2

Die hier detailliert vorgestellte AgSbS_2 -Schicht war $1,4 \mu\text{m}$ dick und wurde mit folgenden Parametereinstellungen präpariert: Ag/Sb 0,42; T_{Substrat} 400°C ; T_{Schwefel} 185°C ; Sb_2S_3 -Rate 20\AA/s .

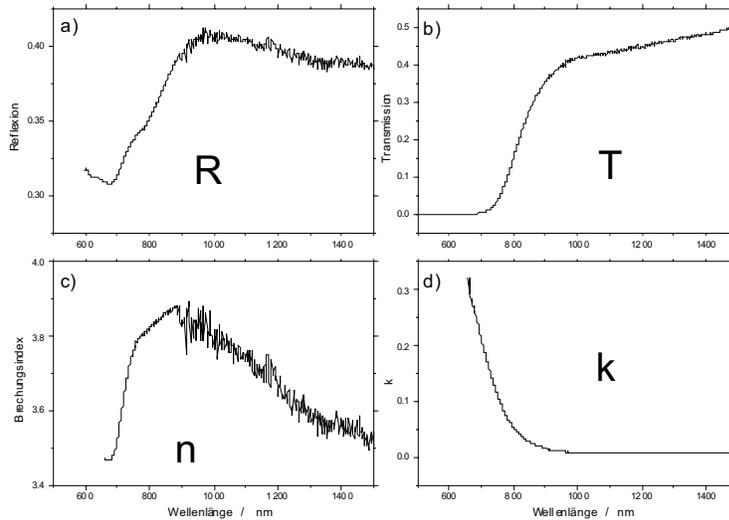


Abbildung 6.1: Daten einer Transmissions- und Reflexionsmessung an Miargyrit (AgSbS_2). a) Reflexions-Meßwerte R, b) Transmissions-Meßwerte T. Berechnet: c) Brechungsindex n und d) k-Wert.

Abbildung 6.1 zeigt die gemessenen Reflexions- a) und Transmissionsdaten b) einer AgSbS_2 -Schicht und die daraus mit den Gleichungen 6.1 und 6.2 berechneten n- c) und k-Werte d).

Da in der Literatur meist nur der Wert einer Bandlücke angegeben war, nicht aber, ob es sich um eine direkte oder indirekte Bandlücke handelt, wird in den folgenden Abbildungen sowohl eine Anpassung gemäß der Theorie einer direkten als auch einer indirekten Bandlücke vorgenommen.

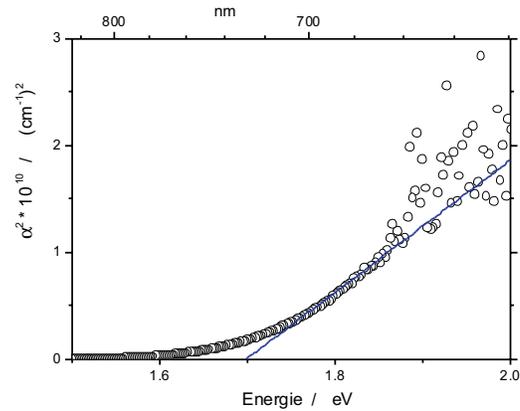


Abbildung 6.2: Absorptionskoeffizient α von AgSbS_2 in quadratischer Auftragung, berechnet aus den in Abbildung 6.1 vorgestellten Werten.

Aus den in Abbildung 6.1 vorgestellten Daten wurde der Absorptionskoeffizient gewonnen und in Abbildung 6.2 dargestellt. In der verwendeten quadratischen Auftragung ist an die Daten zusätzlich nach Formel 6.4 die Gerade zur Bestimmung der direkten Bandlücke angepaßt. Aus dieser Anpassung ergibt sich der Wert für eine direkte Bandlücke zu $1,7\text{eV} \pm 0,11\text{eV}$.

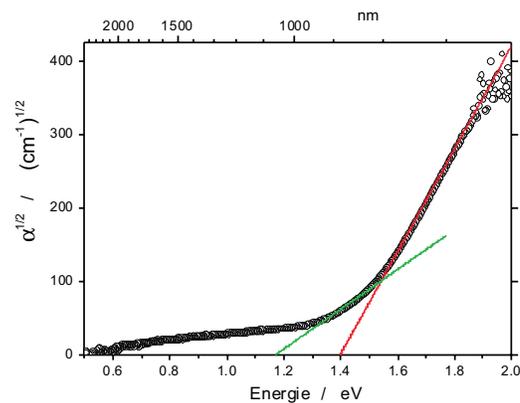


Abbildung 6.3: Absorptionskoeffizient α von AgSbS_2 in Wurzelantragung, berechnet aus den in Abbildung 6.1 vorgestellten Werten.

In der in Abbildung 6.3 verwendeten Wurzelantragung sind die gemäß den Gleichungen 6.5 und 6.6 angepaßten Geraden zur Bestimmung der indirekten Bandlücke eingezeichnet. Es läßt sich in diesem Fall eine indirekte Bandlücke von $E_g = (1,29 \pm 0,02)$ eV mit einem zugehörigen Phonon $E_P = (0,11 \pm 0,02)$ eV anpassen.

Betrachtet man alle gemessenen AgSbS_2 -Schichten, so ergeben sich Mittelwerte von $E_g(\text{indirekt})(\text{AgSbS}_2) = (1,30 \pm 0,02)$ eV und $E_P(\text{AgSbS}_2) = (0,10 \pm 0,02)$ eV.

Insgesamt zeigt sich für AgSbS_2 , daß sich eine indirekte Bandlücke mit weniger Abweichung anpassen läßt als eine direkte Bandlücke. Deshalb wird im weiteren bei AgSbS_2 von einer indirekten Bandlücke ausgegangen.

Optische Messungen an Ag_3SbS_3

Für die optischen Messungen an Ag_3SbS_3 wird beispielhaft eine Schicht vorgestellt, die eine Dicke von $2,8\mu\text{m}$ aufweist und bei folgenden Parametereinstellungen präpariert wurde: $\text{Ag/Sb } 0,42$; $T_{\text{Substrat}} 425^\circ\text{C}$; $T_{\text{Schwefel}} 185^\circ\text{C}$; $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Rate } 5\text{\AA/s}$.

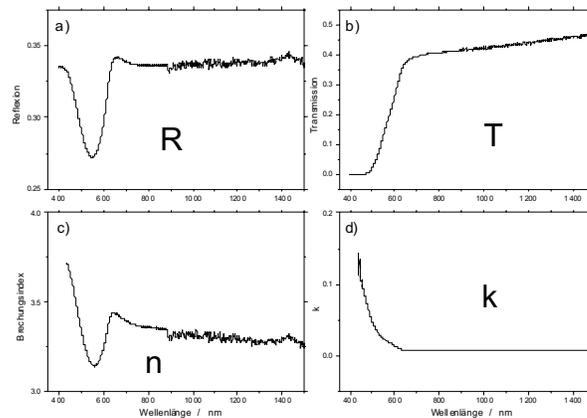


Abbildung 6.4: Daten einer Transmissions- und Reflexionsmessung an Pyrrargyrit (Ag_3SbS_3). Die a) Reflexions- R und b) Transmissions-Meßwerte T . Berechnet: c) Brechungsindex n und d) k -Wert.

Abbildung 6.4 stellt die gemessenen optischen Daten von Ag_3SbS_3 dar. Analog zu Abbildung 6.1 sind auch hier die n - und k -Werte aus den Transmissions- und den Reflexionsdaten berechnet. Aus diesen Daten wurde der in den folgenden beiden Graphen dargestellte Absorptionskoeffizient α berechnet.

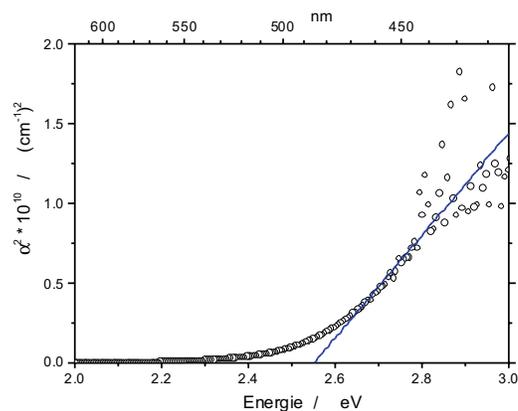


Abbildung 6.5: Absorptionskoeffizient α von Ag_3SbS_3 in quadratischer Auftragung mit linearer Anpassung einer direkten Bandlücke.

Mit einer linearen Anpassung an das Quadrat des Absorptionskoeffizienten wurde gemäß Formel 6.4 eine direkte Bandlücke angepaßt (Abbildung 6.5). Aus der Anpassung ergibt sich folgender Wert für die Schicht: $E_g(\text{direkt}) = (2,54 \pm 0,07) \text{ eV}$. Als Mittelwert für alle gemessenen Ag_3SbS_3 -Schichten ergibt sich $E_g(\text{direkt}) = (2,59 \pm 0,07) \text{ eV}$.

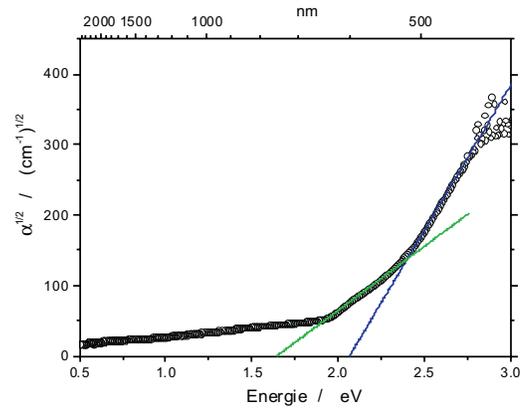


Abbildung 6.6: Absorptionskoeffizient α von Ag_3SbS_3 in Wurzelaufrtragung mit linearer Anpassung einer indirekten Bandlücke.

Eine Anpassung an die Wurzel des Absorptionskoeffizienten gemäß den Formeln 6.5 und 6.6 liefert eine indirekte Bandlücke. In Abbildung 6.6 ist der Absorptionskoeffizient der Ag_3SbS_3 -Schicht in Wurzelaufrtragung dargestellt. Zusätzlich sind die angepaßten Kurven eingezeichnet.

Aus den Anpassungen ergeben sich folgende Werte für die Schicht: $E_g(\text{indirekt}) = (1,85 \pm 0,07) \text{ eV}$ mit $E_P = (0,21 \pm 0,07) \text{ eV}$.

Als Mittelwert für alle gemessenen Ag_3SbS_3 -Schichten ergeben sich folgende Werte: $E_g(\text{indirekt}) = (1,87 \pm 0,07) \text{ eV}$ mit $E_P = (0,28 \pm 0,07) \text{ eV}$.

Mit einer indirekten Bandlücke lassen sich die Daten der optischen Messung genauer anpassen als mit einer direkten Bandlücke.

Ergebnisse der optischen Untersuchungen

Die gemessenen Werte für die Bandlücken liegen nahe den Werten, die aus der Literatur bekannt sind (vergleiche Tabelle 2.4).

Die Messungen an AgSbS_2 führen in der Auswertung zu einer indirekten Bandlücke, die sich mit den Literaturwerten deckt. Die Auswertung der Meßdaten der Ag_3SbS_3 -Schichten liefert eine direkte Bandlücke sowie eine - nach den hier vorgestellten Messungen besser anpaßbare - indirekte Bandlücke.

Bei den optischen Daten konnte weder für AgSbS_2 noch für Ag_3SbS_3 eine Korrelation mit den Präparationsparametern gefunden werden.

AgSbS_2 weist mit einer Bandlücke von etwa 1,4eV eine für die Ausnutzung von Sonnenlicht vorteilhafte Bandlücke auf. Hingegen ist für Ag_3SbS_3 mit seiner Bandlücke von etwa 2,5eV die Anpassung an das Sonnenspektrum nicht optimal. Es bleiben hier Anwendungen als UV-Absorber, in einer Tandemzelle oder als optisches Fenster denkbar.

Der Absorptionskoeffizient ist bei beiden Materialien hoch genug, um innerhalb einer Schichtdicke von höchstens 10 μm den e-ten Teil des Lichtes zu absorbieren. Da an polykristallinen Schichten gemessen wurde, handelt es sich um integrale Messergebnisse des Absorptionskoeffizienten, die in einer Dünnschichtanwendung direkt verwendet werden können.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der optischen Messungen im Rahmen dieser Arbeit

	Miargyrit AgSbS_2	Pyrargyrit Ag_3SbS_3	Einheit
E_g (direkt)	$1,7\text{eV} \pm 0,11$	$2,59 \pm 0,07$	eV
E_g (indirekt)	$1,30 \pm 0,02$	$1,87 \pm 0,07$	eV
E_p (indirekt)	$0,10 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,07$	eV
α ($E_g+10\text{meV}$)	$< 1 \cdot 10^5$	$< 5 \cdot 10^4$	cm^{-1}

6.1.2 Störstellen in AgSbS_2 und Ag_3SbS_3

Photolumineszenzmessungen (PL) werden zur Störstellenspektroskopie genutzt. Ziel ist es, die energetische Lage und Art von Störstellen in AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 zu ermitteln.

In diesem Abschnitt wird zunächst über das Auftreten von Photolumineszenz in AgSbS_2 - und Ag_3SbS_3 -Schichten berichtet.

Grundlagen der Photolumineszenz

Bei der Photolumineszenz wird die Probe mit Laserlicht ($E_{exc} > E_g$) bestrahlt, um so Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband zu heben. Diese angeregten Elektronen thermalisieren zur Leitungsbandunterkante. Die strahlenden Rekombinationskanäle dieser thermalisierten Elektronen können dann intensitäts- und energieaufgelöst detektiert werden. Da diese strahlenden Übergänge in Konkurrenz zu nichtstrahlenden Übergängen stehen, wird bei erniedrigten Temperaturen (10K bis 200K) gemessen, um die thermische Rekombination zu vermindern.

Übergangstypen

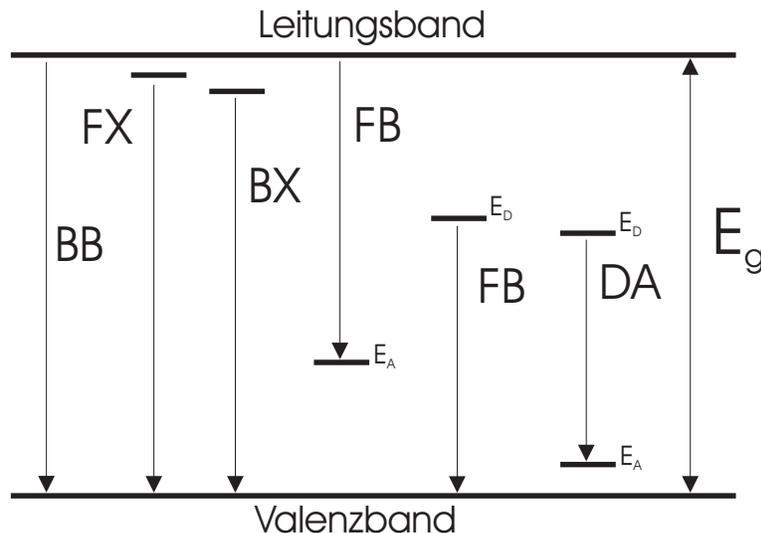


Abbildung 6.7: Übergangsmechanismen, die bei Photolumineszenzmessungen relevant sind.

Abbildung 6.7 zeigt die möglichen Übergangsmechanismen. Dabei steht BB für Band zu Band Übergänge, FX für Übergänge freier und BX für die gebundener Exzitonen. FB bezeichnet ‘free-to-bound’, also Band-Störstellen Übergänge. Der mit DA bezeichnete Übergangsmechanismus beschreibt Donator-Akzeptor-Paarübergänge (auch DAP).

Band-Band-Übergang

Hier vollziehen Elektronen aus dem Leitungsband einen Übergang zum Valenzband. Dieser Übergangstyp ist derjenige, der in der Photolumineszenz die Linie mit der höchsten Energie liefert. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist bei direkten Halbleitern proportional zu Elektronendichte im Leitungsband mal Löcherdichte im Valenzband. Bei indirekten Halbleitern kommt als temperaturabhängiger Faktor die Zustandsdichte der zum Übergang notwendigen Phononen als weiterer Faktor hinzu.

Exzitonische Übergänge

Sind im Leitungsband freie Elektronen und im Valenzband freie Löcher vorhanden, so können sich diese zu Paaren vereinen - zu sogenannten Exzitonen. In Ionenkristallen werden Frenkel-Exzitonen beobachtet. Bei diesen ist der Abstand Elektron-Loch in der Größenordnung der Gitterkonstanten. In kovalent gebundenen Halbleitern findet man Wannier-Mott-Exzitonen, bei denen der Abstand Elektron-Loch einige Gitterabstände beträgt. Bezieht man das Kristallpotential, das Elektron und Loch erfahren, in Form der relativen Masse ein, so läßt sich ein Exziton in der Wasserstoff-Näherung beschreiben. Damit gilt für die Linien der freien Exzitonen im PL-Spektrum:

$$E_{\text{FX}} = E_{\text{G}} - \frac{1}{2} \frac{\mu^* e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon^2 \hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.8)$$

Meist wird nur der Grundzustand ($n=1$) beobachtet.

Die Exzitonen können sich an Störstellen binden. Die dabei freiwerdende Bindungsenergie senkt die Energie der Rekombination dieser gebundenen Exzitonen ab - damit:

$$E_{\text{BX}} = E_{\text{FX}} - E_{\text{B}} \quad (6.9)$$

Die energetische Lage der exzitonischen Linien ist gemäß Abschnitt 6.1.2 an die Energielücke gebunden und unterliegt daher dem gleichen Temperaturshift wie diese.

Die Intensität der exzitonischen Linien hängt einerseits von der Temperatur ab. Ist die thermische Anregung stark genug, um die Exzitonenbindung aufzubrechen (etwa 15meV), so werden keine Exzitonen mehr beobachtet (thermisches Löschen). Andererseits sind die Intensitäten der exzitonischen Linien empfindlich auf die Intensität der eingestrahlten Leistung. Da zur Bildung eines Exzitons gleichzeitig sowohl ein Elektron wie ein Loch vorhanden sein muß, skaliert die Bildungswahrscheinlichkeit eines Exzitons - und damit die Linienhöhe des exzitonischen Übergangs - mit Löcherdichte mal Elektronendichte. Bei einer optimalen Effizienz der Exzitonengenerierung hieße das, daß die exzitonische Linienintensität quadratisch mit der Photonenzahl ansteigt.

Band-Störstellen-Übergänge

Band-Störstellen-Übergänge gibt es in 2 Varianten: Leitungsband zu neutralem Akzeptor (c, A_0) und neutraler Donator zu Valenzband (D_0, v).

Donator-Akzeptor-Paarübergang

In Abbildung 6.7 ist der Donator-Akzeptor-Paar-Übergang mit DA gekennzeichnet. Bei diesem Übergangsmechanismus besteht der Ausgangszustand aus einem neutralen Donator und einem neutralen Akzeptor, der Endzustand aus ionisiertem Donator und Akzeptor. Also (D_0, A_0) als Ausgangszustand und (D^+, A^-) als Endzustand.

Als wesentliches Unterscheidungsmerkmal gegenüber anderen Übergangsmechanismen erfolgt beim DAP eine Blauverschiebung der Linienposition bei wachsender Anregungsleistung. Betrachtet man die Photonenenergie beim DA, so ergibt sich diese zu

$$h\nu_{DA} = E_{\text{g}} - (E_{\text{D}} + E_{\text{A}}) + E_{\text{C}}. \quad (6.10)$$

Dabei ist E_{C} der Term für die Coulomb-Wechselwirkung, die mit dem reziproken Abstand des beteiligten Donator-Akzeptor-Paares skaliert. Die Blauverschiebung erklärt sich aus folgendem Effekt: Bei wachsender Anregungsleistung erhöht sich die Dichte der neutralen Donatoren und Akzeptoren (bis maximal zur Sättigung). Damit sinkt der mittlere

räumliche Abstand der Donator-Akzeptor-Paare. Mit kleiner werdendem Abstand wächst die Coulomb-Energie E_C und erhöht so die DAP-Linienenergie $h\nu_{DA}$.

Als Gleichung läßt sich diese Blauverschiebung der Linienposition eines Donator-Akzeptor-Paarüberganges durch

$$h\nu(P) = h\nu(P_0) + \beta \log_{10}(P/P_0) \quad (6.11)$$

mit β als Maß für die Verschiebung angeben.

Eine weitere Untersuchung zur Bestimmung des Übergangsmechanismus ist die Bestimmung der Abhängigkeit der Linienintensität von der Anregungsleistung. Allgemein ist die Intensität proportional zur Anregungsleistung hoch k .

$$I \propto P^k \quad (6.12)$$

Von AgSbS_2 - und Ag_3SbS_3 -Proben wurden PL-Spektren aufgenommen. Dabei wurde darauf geachtet, nur röntgenographisch einphasige Proben zu untersuchen. Jede Probe wurde an zwei unterschiedlichen Stellen vermessen, um ortsabhängige Effekte zu bemerken.

PL-Aktivität von AgSbS_2

Es wurden verschiedene AgSbS_2 -Proben gemessen. Keine dieser Proben zeigte Photolumineszenz - weder bei Anregung mit 514nm (2,41eV), noch bei Anregung mit 488nm (2,54eV).

Daraus kann geschlossen werden, daß im AgSbS_2 in seiner vorliegenden Form die nichtstrahlende Rekombination gegenüber der strahlenden Rekombination dominiert.

PL-Aktivität von Ag_3SbS_3

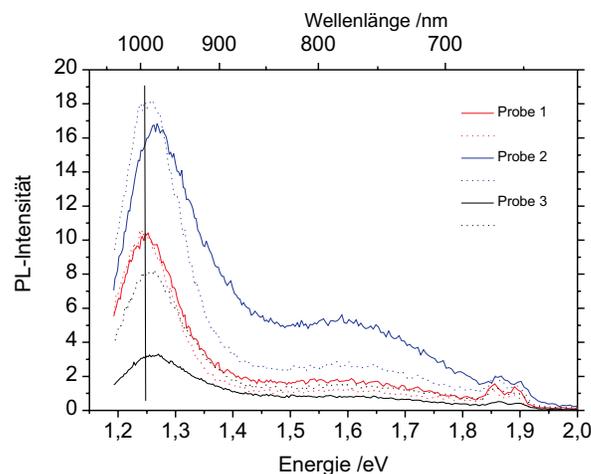


Abbildung 6.8: Photolumineszenzmessungen an röntgenographisch einphasigem, aber unterschiedlich präpariertem Pyrrargyrit (Ag_3SbS_3).

In Abbildung 6.8 sind Photolumineszenzmessungen an drei verschiedenen Pyrrargyritschichten (Ag_3SbS_3) zu sehen. Es wurden an jeder Probe zwei Messungen durchgeführt.

Bei 1,28eV sowie bei 1,86/1,89eV sind Linien zu beobachten. Ag_3SbS_3 zeigt Photolumineszenz. Die Übergangstypen, die bei den Linien beteiligt sind werden folgenden betrachtet.

Linie bei 1,28eV

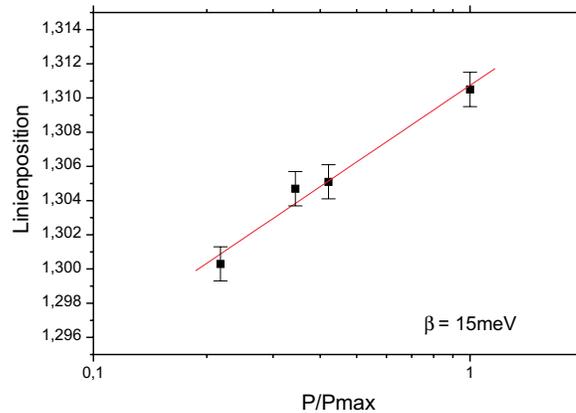


Abbildung 6.9: Anregungsleistungsabhängigkeit der PL-Linienposition bei der 1,28eV-Linie des Pyrargyrits (Ag_3SbS_3). $E_{exc} = 2,54\text{eV}$ (488nm), $P_{max} = 300\text{mW}$.

Das leistungsabhängige Verhalten der Linienposition der Pyrargyrit-Linie bei 1,28eV ist in Abbildung 6.9 zu sehen. Nach Gleichung 6.11 beträgt die Blauverschiebung β 15meV pro Dekade. Diese Blauverschiebung kennzeichnet den Übergang, der im PL-Spektrum zur Linie bei 1,28eV führt, eindeutig als Donator-Akzeptor-Übergang (DA).

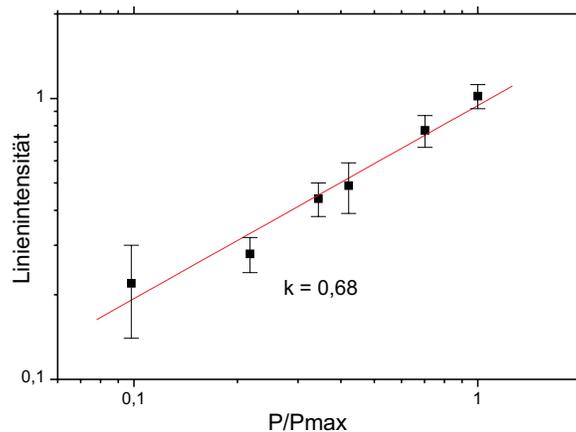


Abbildung 6.10: Anregungsleistungsabhängigkeit der Intensität der 1,28eV-Linie des Pyrargyrits (Ag_3SbS_3). $E_{exc} = 2,54\text{eV}$ (488nm), $P_{max} = 300\text{mW}$.

Abbildung 6.10 zeigt die Abhängigkeit der Linienintensität des Ag_3SbS_3 -Peaks bei 1,28eV von der Anregungsleistung. Es lässt sich nach Gleichung 6.12 ein Exponent k von 0,68 für die Abhängigkeit der Linienintensität von der Anregungsleistung finden. Dieses k ist kleiner als 1, was sowohl für DA als auch für Band-Störstellenübergänge die experimentelle Erfahrung bestätigt.

Beide Beobachtungen zusammen zeigen, - trotz der kleinen ausgewerteten Datenmenge - die Linie im Ag_3SbS_3 bei 1,28eV wird von einem Donator-Akzeptor-Übergang erzeugt.

Linien bei 1,86eV und 1,89eV

Die beiden Übergänge bei 1,86eV und 1,89eV werden zusammen behandelt. Bei beiden werden exzitonische Übergänge vermutet.

Der Schluß, daß es sich um Exzitonenlinien handelt, kommt aus der energetischen Lage dieser Linien. In einem Spektrum der nach Übergangstyp geordneten PL-Linien liegen die exzitonischen Linien energetisch direkt unterhalb der direkten Band zu Band Übergänge.

Eine weitere Eigenschaft exzitonischer Linien ist ihre Temperaturempfindlichkeit (thermisches Löschen) aufgrund der geringen Bindungsenergie der Exzitonen. So wurden die Linien bei 1,86eV und 1,89eV in Ag_3SbS_3 nur unterhalb von 50K beobachtet.

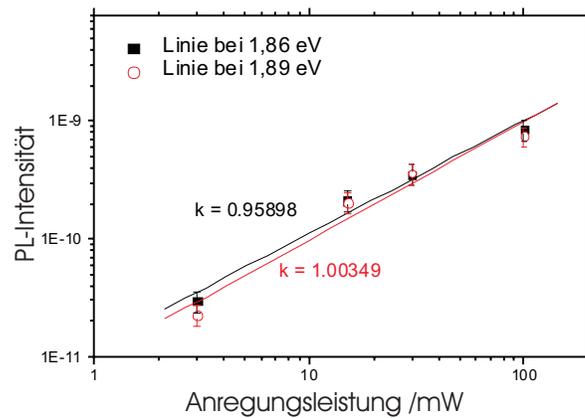


Abbildung 6.11: Anregungsleistungsabhängigkeit der Intensität der 1,86eV und 1,89eV Linien des Pyrargyrits (Ag_3SbS_3). $E_{exc}=2,54\text{eV}$ (488nm)

In Abbildung 6.11 ist die Abhängigkeit der Intensität der Linien bei 1,86eV und 1,89eV von der Anregungsleistung aufgetragen. Es ergeben sich k-Werte von 0,959 und 1,003. Diese Werte sind größer als der für den DA-Übergang bestimmte von 0,68. Erwartet man nichtstrahlende Übergänge, die die Effizienz der exzitonischen Übergänge vermindern, so sind diese k-Werte mit den Überlegungen zu exzitonischen k-Werten auf Seite 68 konform.

So läßt sich insgesamt aufgrund der Linienlage, des thermischen Löschens und der Intensitätsabhängigkeit der 1,86 und 1,89eV-Linien annehmen, dass sie von exzitonischen Übergängen erzeugt werden.

Die Frage, ob es sich um freie oder gebundene Exzitonen handelt läßt sich folgendermaßen lösen: Freie Exzitonen bilden - nach dem Wasserstoffmodell - eine $1/n^2$ Folge von Energieniveaus. Es wurde keine solche Folge beobachtet (vergleiche auch Abbildung 6.12). Also muß - um beide Linien zu erklären - von freien Exzitonen im Grundzustand und gebundenen Exzitonen ausgegangen werden.

Damit rührt die Linie bei 1,89eV von freien Exzitonen (FX). Das gebundene Exziton (BX) hat durch seine Bindung an eine Störstelle eine weitere Energieabsenkung erfahren und seine Energie liegt bei 1,86eV. Die Energiedifferenz zwischen gebundenem und freiem Exziton ist die Bindungsenergie des gebundenen Exzitons an eine Störstelle. Sie wurde zu $32,9\text{meV} \pm 1,6\text{meV}$ ermittelt.

Ergebnisse der PL-Charakterisierung

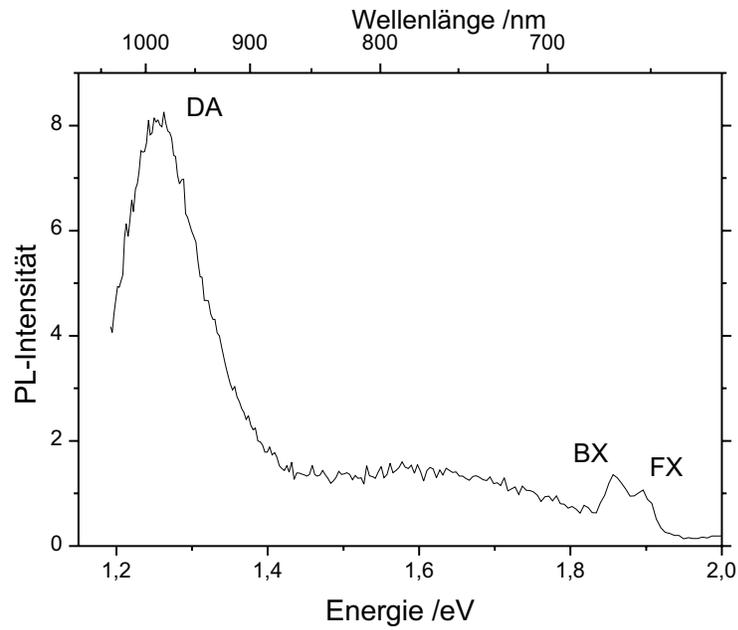


Abbildung 6.12: Beispiel für ein PL-Spektrum einer Pyrargyrit-Schicht (Ag_3SbS_3).

Abbildung 6.12 zeigt ein typisches PL-Spektrum einer Ag_3SbS_3 -Schicht. Die Bezeichnungen der Übergangstypen, wie sie hier bestimmt wurden, sind eingetragen.

6.2 Elektrische Eigenschaften

In diesem Abschnitt wird die Leitfähigkeit von AgSbS_2 - und Ag_3SbS_3 -Dünnschichten diskutiert. Mittels Thermokraftmessung wird qualitativ der Dotiertyp bestimmt. Zusätzlich werden Ergebnisse von elektrischen Widerstands- und Hallmessungen zur Beschreibung von Leitfähigkeit und Nettoladungsträgertransport vorgestellt und bewertet. Die Raumtemperaturmessungen, die außer Werten für die Ladungsträgerdichte auch Aufschluß über den Dotiertyp der Schichten liefern, wurden durch temperaturabhängige Messungen ergänzt, mit denen teilweise zusätzliche Erkenntnisse über die Aktivierungsenergie der Ladungsträger im Material gefunden wurden.

6.2.1 Thermokraft

Eine direkte Methode, um den Dotiertyp eines Halbleiters herauszufinden, ist die qualitative Messung der Thermokraft.

Da es für die Präparation einer Solarzelle notwendig ist, zu wissen, welchen Dotiertyp das Absorbermaterial aufweist, wird hier diese Methode angewendet.

Zur Methode

An einem Halbleiter kann man zwischen zwei Kontaktpunkten, die unterschiedliche Temperaturen aufweisen, eine sogenannte Thermospannung messen. Dieser Effekt kommt dadurch zustande, daß Ladungsträger thermische Energie als Wärme transportieren. Dabei treibt hier ein Temperaturgradient diesen Wärmefluß an, wodurch die Ladungsträger bewegt werden und dadurch ein rückstellendes elektrisches Potential aufgebaut wird. Stationär wird dieser Zustand, wenn sich die treibenden Kräfte von Wärme und elektrischem Potential die Waage halten. Dadurch werden die vorhandenen Majoritätsladungsträger vom wärmeren Kontaktpunkt vertrieben, wodurch dieser ein Potential aufbaut, das dem Vorzeichen der Ladungsträger entgegengesetzt ist.

Die Realisierung dieser Messung wurde hier in einfachster Weise vollzogen, indem eine Seite eines Spannungs-Meßaufbaues mit einem LötKolben (LötKolbenspitze 300°C) geheizt wurde.

Thermokraftmessung an AgSbS_2

An AgSbS_2 -Proben wurden Thermospannungen von (+) 2 - 3 mV zwischen dem erhitzten Kontakt und dem auf Raumtemperatur gemessen.

Damit ergibt sich der Hinweis auf die p-Leitfähigkeit von AgSbS_2 . Die verhältnismäßig geringe Spannung kann aus einer starken Kompensation der Ladungsträger dieses Halbleiters herrühren. Dabei sind sowohl positive als auch negative Ladungsträger im Material vorhanden. Daher wird der Effekt der Thermokraft zwar auftreten, die einzelnen Effekte der positiven und negativen Ladungsträger sich aber gegenseitig kompensieren.

Thermokraftmessung an Ag_3SbS_3

Es wurden an Ag_3SbS_3 -Proben Thermospannungen von + 4 bis 5mV zwischen dem erwärmten und dem auf Raumtemperatur gehaltenen Kontakt gemessen. Das positive Vorzeichen läßt auf eine p-Leitfähigkeit von Ag_3SbS_3 schließen.

Diskussion der Ergebnisse

Eine Korrelation mit Präparationsparametern konnte - unter Umständen auch aufgrund des kleinen Signals und der nicht quantitativ erfaßten Temperaturdifferenz der beiden Kontakte - nicht gefunden werden. Insgesamt läßt sich von einer p-Leitung der Schichten annehmen, was die Präparation von Heterostrukturen unter Verwendung von Ag_3SbS_3 sinnvoll, unter Verwendung von AgSbS_2 möglich erscheinen läßt.

6.2.2 Elektrische Widerstandsmessungen

Die Zusatzwiderstände durch Kontakte lassen sich durch die 4-Spitzen-Methode umgehen. Dabei wird die Probe nicht an 2, sondern an 4 Punkten kontaktiert. Sind diese Kontaktpunkte in einer Reihe auf dem Substrat angeordnet, so kann man durch das äußere Kontaktpaar den Strom einprägen und mit dem inneren Kontaktpaar den Potentialunterschied messen. Ist nun der Innenwiderstand des Spannungsmessers groß gegenüber dem Probenwiderstand, so fließt nur ein vernachlässigbarer Strom durch diesen Stromzweig. Da also im Spannungsmeßkreis ein vernachlässigbar kleiner Strom fließt, beeinflussen Kontaktwiderstände die Messung nicht. Dabei ist die relativ zur Probe zu sehende Hochohmigkeit des Spannungsmessers eine Voraussetzung sowohl zur Vernachlässigbarkeit der Kontaktwiderstände als auch zur Unterdrückung von Verlustströmen am Spannungsmesser [68].

Ist außerdem der Innenwiderstand des in den äußeren Stromkreis eingeschalteten Strommessers vernachlässigbar klein, so läßt sich auch der Spannungsabfall über dieses Meßgerät vernachlässigen.

Sollen darüber hinaus Verlustströme über Isolierungen und Kabel vermieden werden, so ist es notwendig, zu Triax-Verkabelung überzugehen. Hier ist der signalführende Innenleiter durch 2 konzentrische, gegeneinander isolierte Lagen Abschirmung umgeben. Die innere Abschirmung wird - durch einen Impedanzwandler getrieben - auf das gleiche Potential wie der Innenleiter gebracht (Guard-Leitung). Die äußere Abschirmung wird mit Masse verbunden. Mit dieser Anordnung erreicht man, daß vom signaltragenden Innenleiter keine Ströme über die Isolierung abfließen, da vom Innenleiter nach außen zur Guard-Leitung keine Potentialdifferenz besteht.

Leitfähigkeit von AgSbS_2 -Dünnschichten bei Raumtemperatur

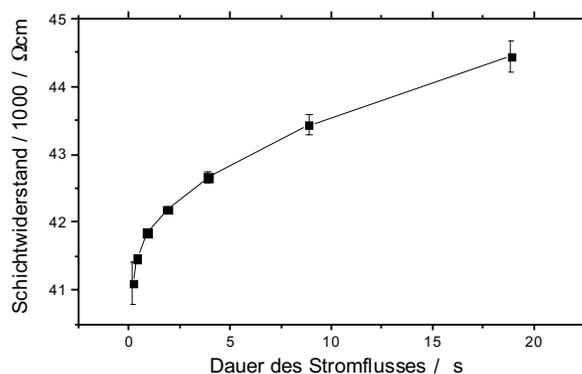


Abbildung 6.13: Spezifischer Widerstand einer AgSbS_2 -Schicht in Abhängigkeit von der Zeit. Die Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung.

Abbildung 6.13 zeigt spezifische Widerstände von AgSbS_2 in Abhängigkeit der Zeit, die der Meßstrom insgesamt vor der Messung angelegt war. Messungen mit derselben Wartezeit vor dem Start der Messung lieferten nicht dieselben Werte. Erst nach Stromumkehr und gleicher Wartezeit konnten vergleichbare Werte gemessen werden.

Bei AgSbS_2 -Proben ließ sich die Zeitkonstante des Widerstandsanstieges aus der Anpassung eines exponentiellen Wachstums zu $0,31 \pm 0,03\text{s}$ bestimmen.

AgSbS_2 : Für verschiedene einphasige AgSbS_2 -Schichten wurden spezifische Widerstände im Bereich von $3,0$ bis $7,4 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ gefunden.

Leitfähigkeit von Ag_3SbS_3 -Dünnschichten bei Raumtemperatur

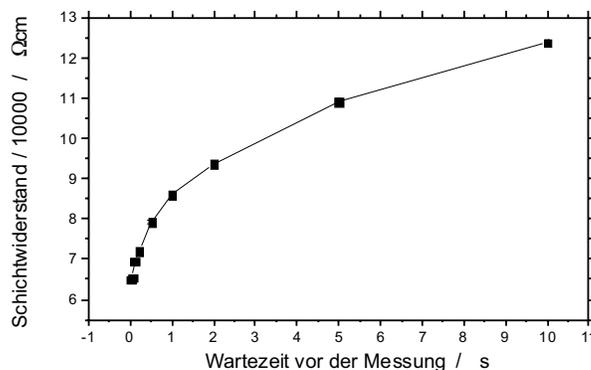


Abbildung 6.14: Spezifischer Widerstand einer Ag_3SbS_3 -Schicht in Abhängigkeit von der Wartezeit vor der Messung. Die Verbindungslinien dienen der Veranschaulichung.

Abbildung 6.14 zeigt spezifische Widerstände von Ag_3SbS_3 in Abhängigkeit der Zeit, die der Meßstrom vor der einzelnen Messung angelegt war. Messungen mit derselben Wartezeit zwischen dem Zeitpunkt, zu dem der Strom angelegt wurde, und dem Zeitpunkt der Ablesung der Meßwerte lieferten dieselben Werte.

Ag_3SbS_3 : Für Ag_3SbS_3 -Schichten wurden spezifische Widerstände von $(2,14 \pm 0,06) \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ gefunden für Proben, die bei 175°C Schwefelquellentemperatur präpariert wurden. Proben, die bei 185°C Schwefelquellentemperatur präpariert wurden, wiesen spezifische Widerstände von $(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ auf. Ein aus der Sb_2S_3 -Aufdampftrate resultierender Effekt wurde nicht gefunden.

Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen an AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 -Dünnschichten ergaben die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom zeitlichen Verlauf des angelegten Stromes. Die so sichtbaren Umladungseffekte haben in AgSbS_2 eine Zeitkonstante von $(0,31 \pm 0,03)$ s, in Ag_3SbS_3 verlaufen sie schneller - eine obere Grenze für die Abschätzung liefert das zeitliche Auflösungsvermögen der Apparatur von 0,01s.

Dieses Verhalten von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 läßt sich mit zwei verschiedenen Ansätzen erklären: Einerseits mit Ionenleitung, andererseits mit Störstellen.

Ionenleitung als Auslöser dieser Effekte liefert beim AgSbS_2 eine Erklärung des Effektes. Bei Ionenleitung würden hier Silberionen vom positiven Kontakt weg hin zum negativen diffundieren. Am positiven Kontakt muß diese Silberionenverarmung dann zu einer Widerstandserhöhung führen. Eine Umkehr der Stromrichtung kehrt wie beschrieben den Effekt um. Allerdings sind im Ag_3SbS_3 die Umladungseffekte schnell, so daß hier Ionenleitung nicht der dominierende Effekt sein kann. Im Ag_3SbS_3 muß mindestens für die zeitlich schnell reagierende Komponente der Leitfähigkeit elektronische Leitung angenommen werden. Die zeitliche Abhängigkeit dieser muß dann auf einer Umladung von Störstellen beruhen.

Eine erhöhte Aufdampftrate von Sb_2S_3 führt zu einem erhöhten spezifischen Widerstand, da die Schicht weniger Zeit hat, Kristallfehler auszuheilen. Dieser Effekt kann beim Ag_3SbS_3 kaum auftreten, da dieses nachgetempert wird (vergleiche 5.1.3). Die Widerstandserhöhung bei wachsendem Schwefelangebot liefert einen Hinweis auf Schwefelleerstellen als Störstellen [69]. Sind weniger Schwefelleerstellen in der Schicht vorhanden, so verringert sich die Leitfähigkeit, die durch diese Defekte induziert wird.

6.2.3 Ladungsträgerkonzentration

Um mehr über die elektrischen Eigenschaften von AgSbS_2 - und Ag_3SbS_3 - Dünnschichten zu erfahren, wurden zur Erfassung von Dotiertyp und Ladungsträgerdichte Hallmessungen durchgeführt.

Zur Methode

Bei Hallmessungen wird die zu untersuchende Probe von einem Strom durchflossen. Senkrecht zu diesem Strom wird ein Magnetfeld \vec{B} aufgebaut. Senkrecht zu Strom $e\vec{v}$ und Magnetfeld ist die Hallspannung meßbar. Der Hall-Effekt läßt sich folgendermaßen beschreiben: Im Magnetfeld erfahren die driftenden Ladungsträger, die im Halbleiter näherungsweise als frei betrachtet werden können, eine Lorentzkraft.

$$-\vec{F}_L = e(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (6.13)$$

Diese Lorentzkraft \vec{F}_L steht senkrecht auf der Magnetfeldrichtung und der Stromrichtung. Die durch die Lorentzkraft verschobenen Ladungsträger können nicht weiter verschoben werden als bis zur Oberfläche des Halbleiters und sammeln sich dort. Diese Ladungsansammlung bedingt eine Coulombkraft,

$$\vec{F}_C = e\vec{E} \quad (6.14)$$

die der weiteren Ansammlung von Ladungsträgern entgegenwirkt. Im stationären Fall halten sich Lorentz- und Coulombkraft die Waage

$$-\vec{F}_L = \vec{F}_C \quad (6.15)$$

also:

$$-\vec{v} \times \vec{B} = \vec{E} \quad (6.16)$$

mit

$$\vec{J} = qn\vec{v} \quad (6.17)$$

(n = Ladungsträgerdichte, q = Ladung dieser Ladungsträger) folgt

$$\frac{\vec{J}}{qn} \times \vec{B} = \vec{E} \quad (6.18)$$

Legt man nun die Koordinatenachsen so, daß $B_x = B_y = 0$ und $J_y = J_z = 0$, so folgt

$$\frac{J_x B_z}{qn} = E_y \quad (6.19)$$

Mit b als Schichtbreite in y -Richtung ist V_H , das vom Halleffekt hervorgerufene Potential, gleich bE_y . Schreibt man noch $I_x = J_x db$ mit d = Schichtdicke in z -Richtung, so folgt:

$$\frac{I_x B_z}{qn} = dV_H \quad (6.20)$$

Als Hallkoeffizienten bezeichnet man

$$R_H = \frac{1}{qn} \quad (6.21)$$

Damit folgt

$$R_H = \frac{dV_H}{I_x B_z} \quad (6.22)$$

Bis jetzt wurde vom Stromtransport durch Majoritätsladungsträger ausgegangen. Das Vorzeichen ihrer Ladung wurde ebenso wie deren Größe mit q bezeichnet. Betrachtet man also das Vorzeichen von R_H , so kann man direkt das Vorzeichen der Ladung der Majoritätsladungsträger ablesen. Das Vorzeichen von R_H gibt direkt den Dotiertyp des untersuchten Materials.

Bis hier wurde immer von Halbleitern ausgegangen, die intrinsisch oder von einem Dotiertyp waren. Es ist allerdings auch möglich, daß in einem Halbleiter beide Dotiertypen vorkommen. Sind deswegen die Konzentrationen von Löchern und Elektronen vergleichbar hoch, so spricht man von einem kompensierten Halbleiter. In einem solchen Fall ist es notwendig, die Leitfähigkeit anders darzustellen, da die Beweglichkeiten von Löchern und Elektronen unterschiedlich sind:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_l = q(\mu_e n_0 + \mu_l p_0) \quad (6.23)$$

Damit wird aus Gleichung 6.21

$$R_H = \frac{\mu_l^2 p_0 - \mu_e^2 n_0}{q(\mu_l p_0 + \mu_e n_0)^2} \quad (6.24)$$

Hallmessungen bei Raumtemperatur

Im folgenden werden typische Ladungsträgerdichten von Ag_3SbS_3 - Dünnschichten vorgestellt und Faktoren diskutiert, die auf die Ladungsträgerdichte Einfluß nehmen. An AgSbS_2 -Schichten führten die Hallmessungen zu keinen einheitlichen Ergebnissen, da die in 6.2.2 diskutierten transienten Effekte den Halleffekt überlagerten.

Alle Ag_3SbS_3 -Schichten erwiesen sich bei Raumtemperatur als p-leitend. Die Ladungsträgerdichten lagen zwischen $4 \cdot 10^{12} \pm 3\%$ und $5 \cdot 10^{13} \pm 5\%$. Die Höhe der Ladungsträgerdichte ist dabei von der schon in 6.2.2 erwähnten Schwefel-Defektdichte abhängig. Ein erhöhtes Schwefelangebot bei der Präparation führt also zu weniger Ladungsträgern in der Schicht.

Temperaturabhängige Messungen

An Ag_3SbS_3 -Proben wurde die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte bestimmt. Ziel dieser Untersuchung war es, Anregungsenergien für die Ladungsträger im Ag_3SbS_3 nach

$$n = N e^{\frac{E_{\text{Anregung}}}{2k_{\text{B}}T}} \quad (6.25)$$

zu finden. Dabei wird aufgrund der gemessenen Hochohmigkeit der Proben und niederen Beweglichkeit der Ladungsträger ein kompensierter Halbleiter angenommen. Wie in der Arrhenius-Auftragung in Abbildung 6.15 zu sehen, wurde im Ag_3SbS_3 eine Anregungsenergie von 11meV gefunden.

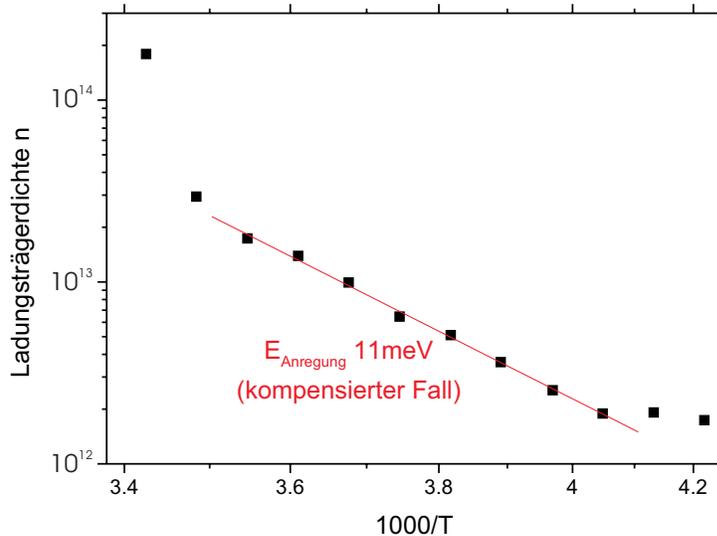


Abbildung 6.15: Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen Ladungsträgerdichte einer Ag_3SbS_3 -Dünnschicht. Die Anregungsenergie der Ladungsträger im linearen Bereich von 280 bis 240 K wurde zu 11meV bestimmt, indem die Steigung der gemäß Gleichung 6.25 angepaßten Gerade ausgewertet wurde.

Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Hallmessungen

In 6.2.3 wurde festgestellt, daß Ag_3SbS_3 (Pyrargyrit) p-leitend ist. Zusammen mit der hier gefundenen Anregungsenergie von 11meV legt das den Schluß nahe, daß im Ag_3SbS_3 ein Akzeptorniveau mit 11meV energetischem Abstand von der Valenzbandkante vorhanden ist.

Ergebnisse der elektrischen Untersuchungen

Insgesamt weisen die untersuchten Dünnschichten eine geringe Leitfähigkeit auf. Das weist auf eine geringe Ladungsträgerkonzentration respektive eine kleine Beweglichkeit dieser Ladungsträger hin.

AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 zeigen p-Leitfähigkeit, was eine experimentelle Präparation von Heterodioden sinnvoll erscheinen läßt.

Weniger positiv ist die Vermutung von Ionenleitfähigkeit in AgSbS_2 , die die Langzeitstabilität von AgSbS_2 -basierten Bauteilen negativ beeinflussen kann.

7 Eigenschaften von Heterodioden mit AgSbS_2 und Ag_3SbS_3

Aus den elektrischen Messungen läßt sich tendenziell die Verwendbarkeit von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 in Heterostrukturen folgern. Die folgenden Untersuchungen sollen weitere Daten liefern, anhand derer die Tauglichkeit von AgSbS_2 respektive Ag_3SbS_3 für die Photovoltaik einschätzt werden kann.

Diese Heterostrukturen müssen dabei beidseitig kontaktiert werden. Um gleichzeitig an den Proben auch beleuchtungsabhängige Messungen durchführen zu können, wurde der bei CuInS_2 -Dünnschichtsolarzellen verwendete Schichtaufbau gewählt (vergleiche Abbildung 7.1).

Es konnte auf die Standardpräparationsmethoden, die am Hahn-Meitner Institut zur Präparation von CuInS_2 - und CuGaSe_2 - Dünnschichtsolarzellen verwendet werden, zurückgegriffen werden. Der für CuInS_2 - und CuGaSe_2 - Dünnschichtsolarzellen optimierte Solarzellenaufbau ist nicht notwendigerweise auch für AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 optimal. Dennoch wird für diese ersten Untersuchungen der bekannte Solarzellenaufbau übernommen, mit dem Vorbehalt, daß in diesem Aspekt eine weitere Optimierung notwendig ist.

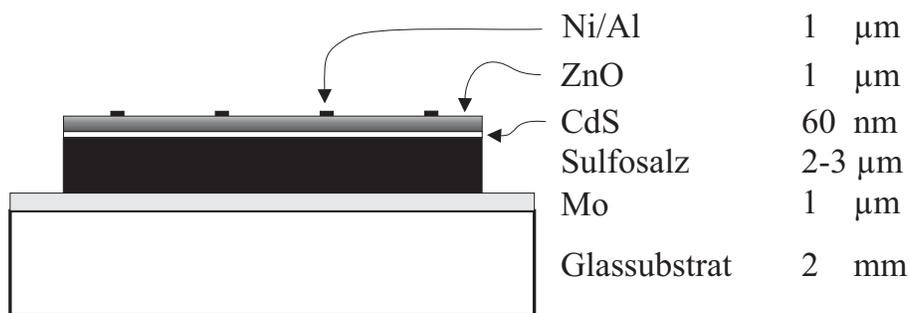


Abbildung 7.1: Aufbau einer Sulfosalz-Heterostruktur.

Abbildung 7.1 stellt den Aufbau der untersuchten Heterostrukturen dar. Als tragendes Substrat dient Natriumkalkglas (im Floatverfahren produziertes Fensterglas) in einer Stärke von 2mm. Der Rückkontakt besteht aus einer $1\mu\text{m}$ dicken Molybdänschicht. Auf diesem Rückkontakt wurde die AgSbS_2 - beziehungsweise Ag_3SbS_3 -Schicht präpariert. Im Standardverfahren zur Dünnschichtsolarzellenfertigung folgt darüber eine etwa 50 bis 70nm dicke CdS-Schicht als Pufferschicht zur abschließenden Fensterschicht aus ZnO. Um beleuchtungsabhängig meßbare Heterostrukturen zu erzeugen, muß diese ca. $1\mu\text{m}$ dicke oberste Schicht im zu untersuchenden Wellenlängenbereich transparent sein - daher 'Fensterschicht' [6].

Bildet diese Schichtfolge eine Heterodiode, so bildet sich die Diode zwischen der Fensterschicht und den darunterliegenden Schichten aus. Am Ende wird die Fensterschicht mit schmalen Metallfingern bedampft, um einerseits einen Frontkontakt zu erzeugen, gleichzeitig aber die Abschattung sowie den Serienwiderstand des ZnO möglichst zu verringern.

7.1 Diodencharakteristiken

Zur Methode

Zur Messung der Strom-Spannungs-Charakteristika der Heterostrukturen nach Tyagi[70] wurde die 4-Spitzen-Meßmethode verwandt (vergleiche auch S.74).

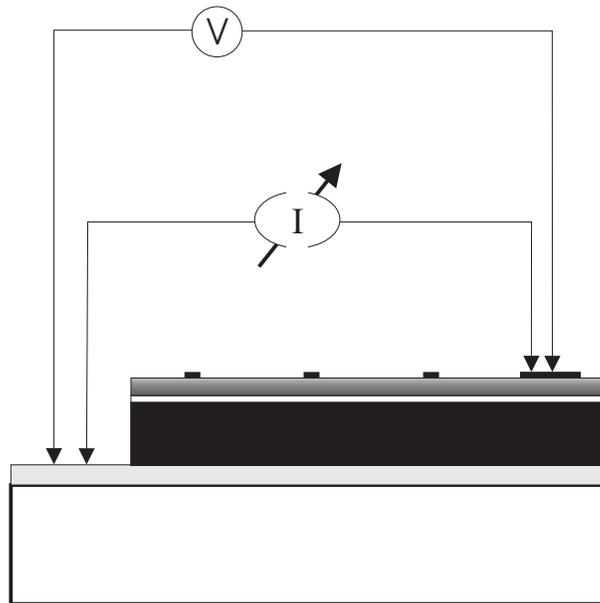


Abbildung 7.2: Prinzipschema einer 4-Spitzen-Messung.

Diese Methode wird genutzt, um Einflüsse der Kontaktwiderstände auszuschließen. Das Meßprinzip teilt dabei den Strom- und den Spannungspfad - so daß vier Meßspitzen notwendig werden. Es fließt - unter der Voraussetzung, daß der Innenwiderstand des Spannungsmessers groß gegenüber dem Probenwiderstand ist - kein Strom durch den Spannungsmesskreis. Damit kann es auch zu keinen kontaktwiderstandsbedingten Spannungsabfällen an den Spannungs-Meßspitzen kommen. Am anderen Meßspitzen-Paar fließt dagegen Strom, hier wirken sich Kontaktwiderstände aus - allerdings beeinflussen sie die Messung ebenfalls nicht, solange die Stromquelle in der Lage ist, den gewünschten Strom durch die Probe zu treiben.

Anpassung von Diodenkennlinien

Trägt man die gemessene Stromdichte über der Spannung auf, so kann die Diodencharakteristik einer theoretischen Diode angepaßt werden [71] (vergleiche auch [72]):

Für eine ideale einfache Diode, bei der Parallel- und Serienwiderstände vernachlässigt werden können:

$$I = I_0 * \left(e^{\left(\frac{qU}{k_B T} \right)} - 1 \right) \quad (7.1)$$

Für eine einfache Diode mit Parallel- und Serienwiderstand:

$$I = I_0 * \left(e^{\left(\frac{q(U - R_S * I)}{nk_B T} \right)} - 1 \right) + \frac{U - R_S * I}{R_P} \quad (7.2)$$

Bei Beleuchtung einer idealen Solarzelle gilt

$$I_{gesamt} = I_{diode} + I_{photo} \quad (7.3)$$

Betrachtet man ein Zweidiodenmodell mit Photostrom so ergibt sich insgesamt

$$I = I_{01} \left(e^{\frac{q(U - R_S \cdot I)}{n_1 k_B T}} - 1 \right) + I_{02} \left(e^{\frac{q(U - R_S \cdot I)}{n_2 k_B T}} - 1 \right) + \frac{U - R_S \cdot I}{R_P} - I_p \quad (7.4)$$

Bezeichnet man in einer realen Kennlinie den Schnittpunkt der Meßkurve mit der Spannungsachse U_{oc} und den Schnittpunkt mit der Stromachse I_{sc} , so ist die Leistung P der Solarzelle

$$P = I_{max} \cdot U_{max} = I_{sc} \cdot U_{oc} \cdot FF \quad (7.5)$$

I_{max} beziehungsweise U_{max} Der Füllfaktor FF ist dabei das Verhältnis von tatsächlicher Leistung zu theoretischer Leistung der Solarzelle bei einer fiktiven rechteckigen Kennlinie.

$$FF = \frac{I_{max} \cdot U_{max}}{I_{sc} \cdot U_{oc}} \quad (7.6)$$

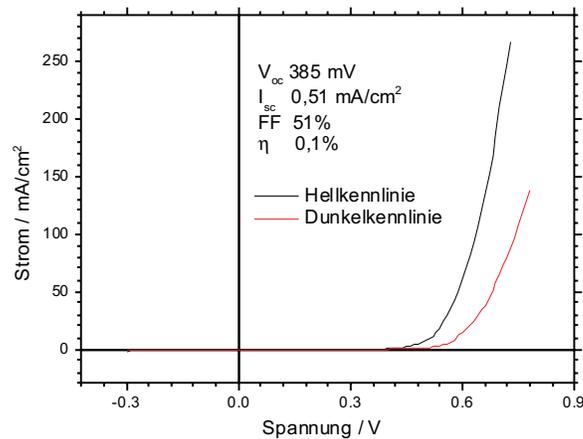
Heterostrukturen mit AgSbS_2 

Abbildung 7.3: Strom-Spannungs-Kennlinien einer Heterostruktur mit AgSbS_2 als Absorber, mit $100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ und ohne Beleuchtung.

Abbildung 7.3 zeigt an einer AgSbS_2 -Heterostruktur gemessene Hell- und Dunkelkennlinien. Hier zeigen die Kennlinien Sperrverhalten. Die Hellkennlinie verschiebt sich nur unwesentlich und der Wirkungsgrad, würde diese Schichtfolge als Solarzelle eingesetzt, ergibt sich zu $\eta = 0,1\%$. Die offene Klemmenspannung ist mit 385mV noch weit von den theoretisch erwarteten Werten (größer 1V) entfernt. Der bei Beleuchtung gemessene Kurzschlußstrom ist mit $0,51 \text{mA/cm}^2$ extrem niedrig (Erwartungswerte liegen über 10mA/cm^2). Dies ist ein ungenügendes Stromsammelverhalten. Hingegen ist der Füllfaktor mit 51% deutlich größer als das theoretische Minimum für einen lichtempfindlichen Widerstand von 25%.

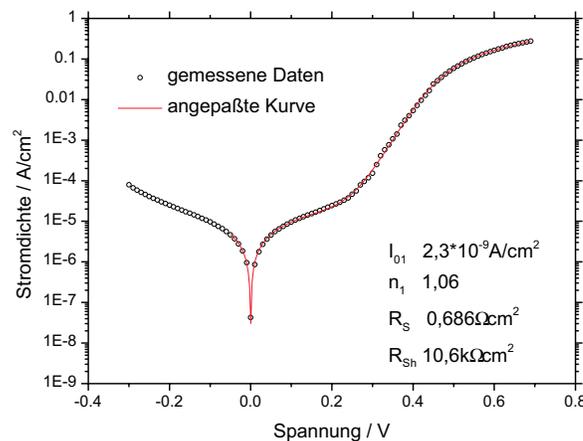


Abbildung 7.4: Stromdichteauftragung einer Strom-Spannungs Messung an einer Heterostruktur mit Miargyrit (AgSbS_2) als Absorber

Abbildung 7.4 zeigt die Meßdaten einer AgSbS_2 -Heterostruktur sowie eine Anpassung einer theoretischen Diode gemäß Formel 7.2. Aus der Anpassung ergeben sich der Seri-

enwiderstand der Heterostruktur zu $0,7\Omega\text{cm}$ und der Parallelwiderstand zu $10\text{k}\Omega\text{cm}$. Die Sättigungsstromdichte der Diode liegt bei $2\cdot 10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$ und der Diodenqualitätsfaktor bei $n = 1,06$.

Sperrverhalten von AgSbS_2 -Heterostrukturen

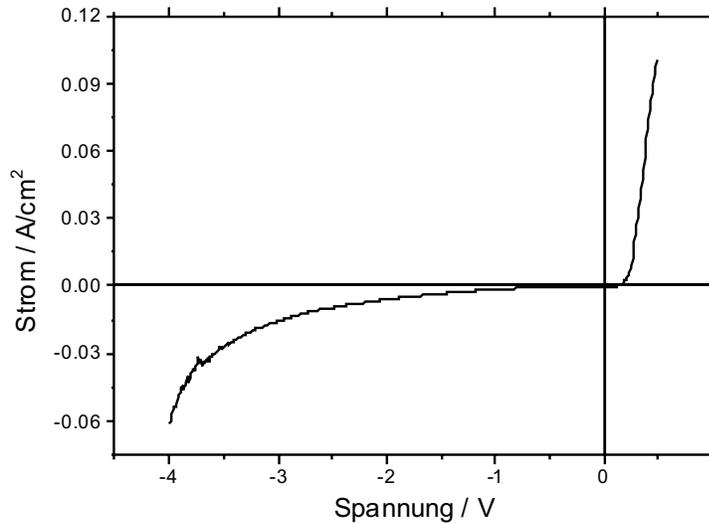


Abbildung 7.5: Messung einer AgSbS_2 -Heterostruktur in Sperrichtung bis zum Durchbruch.

Abbildung 7.5 zeigt die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer AgSbS_2 -Heterostruktur, die in Richtung negativer Spannung bis zum Durchbruch gemessen wurde. Die Dicke der AgSbS_2 -Schicht betrug $2,2\mu\text{m}$. Geht man von der Annahme aus, daß die ZnO -Schicht wesentlich höher dotiert ist als die AgSbS_2 -Schicht - so daß sich die Raumladungszone ausschließlich in das AgSbS_2 ausdehnt - und nimmt man weiter einen linearen Spannungsabfall über die AgSbS_2 -Schichtdicke hinweg an, so ergibt sich eine untere Grenze von $1000\text{V}/\text{cm}$ für die elektrische Mobilisierung des Silbers.

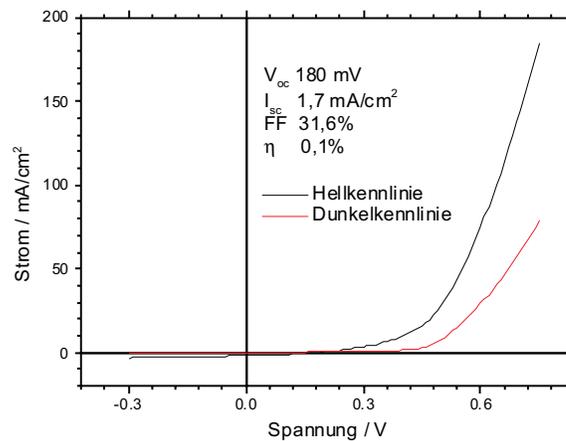
Heterostrukturen mit Ag_3SbS_3 

Abbildung 7.6: Strom-Spannungs-Kennlinien einer Heterostruktur mit Ag_3SbS_3 als Absorber, mit $100 \frac{\text{mW}}{\text{cm}^2}$ und ohne Beleuchtung.

In Abbildung 7.6 sind die Hell- und die Dunkelkennlinie einer Ag_3SbS_3 -Heterostruktur dargestellt. Mit einer Kurzschlußstromdichte von $1,7 \text{ mA/cm}^2$ ist die Ag_3SbS_3 -Heterostruktur etwas besser als die AgSbS_2 -Heterostruktur. Jedoch ist ihre offene Klemmenspannung mit 180 mV sehr gering, so daß insgesamt ein Solarzellenwirkungsgrad von $\eta = 0,1\%$ erreicht wird. Der Füllfaktor von 31% liegt auch nur knapp über dem Wert, den auch ein lichtempfindlicher ohmscher Widerstand hätte (25%). Zudem läßt sich aus der im Sperrbereich leicht ansteigenden Kurve qualitativ feststellen, daß der Parallelwiderstand der Heterostruktur klein ist.

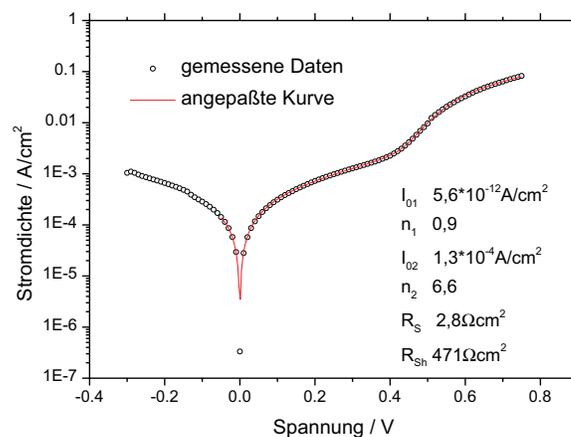


Abbildung 7.7: Stromdichteauftragung einer Strom-Spannungs-Messung an einer Heterostruktur mit Pyrargyrit (Ag_3SbS_3) als Absorber

Aufgrund der Strom-Spannungs-Charakteristik ist die Anpassung beim Ag_3SbS_3 nicht optimal. In Abbildung 7.7 ist eine Anpassung nach dem Doppeldiodenmodell [71] [72] eingetragen (Gleichung 7.4).

Die Anpassung eines Eindioden-Modelles liefert einen Serienwiderstand von $3,2\Omega\text{cm}$ und einem Parallelwiderstand von $284\Omega\text{cm}$. Die Sättigungsstromdichte lag bei etwa $1,6\cdot 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$.

Diskussion der IV-Messung

Mit AgSbS_2 lassen sich Heterodioden präparieren, die ein deutliches Sperrverhalten zeigen. Werden diese Dioden als Solarzellen betrieben, so weisen sie offene Klemmspannungen von durchschnittlich 350mV und Kurzschlußströme um $0,5\text{mA}/\text{cm}^2$ auf. Die Stromsammlung liegt weit unter dem theoretischen Maximum von $28\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ [6]. Da sich aus Abbildung 7.5 ablesen läßt, daß die Heterostruktur ein Sperrverhalten zeigt und damit eine funktionierende Raumladungszone besitzt, muß es sich um Rekombinationsverluste handeln.

Bei einer Messung in Sperrrichtung zeigt sich die Spannungsstabilität von AgSbS_2 : In AgSbS_2 kann Silber im Gitter ab etwa $1000\text{V}/\text{cm}$ elektrisch mobilisiert werden.

Heterodioden mit Ag_3SbS_3 weisen im Vergleich mit AgSbS_2 -Heterodioden einen kleineren Füllfaktor auf. Das erklärt sich vor allem aus dem niederen Parallelwiderstand der Heterostrukturen. Der Füllfaktor ist dabei das Verhältnis von tatsächlicher Leistung zu theoretischer Leistung der Solarzelle bei einer fiktiven rechteckigen Kennlinie (vergleiche Gleichung 7.6).

Bei Verschaltung der Struktur als Solarzelle wurden nur ausgesprochen geringe offene Klemmspannungen von durchschnittlich 150mV gemessen. Dafür war die Kurzschlußstromdichte mit etwa $1,5\text{mA}/\text{cm}^2$ höher als die der AgSbS_2 -Heterodioden.

Jeweils war bislang ein Solarzellenwirkungsgrad von $\eta = 0,1\%$ erreichbar.

Zusammenfassung

Die Methode des sequentiellen Verdampfens konnte einphasige polykristalline Dünnschichten von AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 liefern. Dieser neue Prozeß zur Präparation der AgSbS_2 - und Ag_3SbS_3 - Schichten hat gegenüber den bisher verwendeten folgende Vorteile:

Die Stöchiometrie der Ausgangsmaterialien verändert sich dank der Verwendung getrennter Quellen nicht. So läßt sich die Stöchiometrie der Schicht definiert und wiederholbar einstellen.

Durch die Programmregelung aller prozeßrelevanten Temperaturen wird außerdem der direkte Zugriff auf die Präparationsbedingungen erleichtert.

Mit einem einfachen Modell wurde die Zusammensetzung des Materials am Substratort in der Präparationsanlage simuliert. Dieses Modell umfaßte zwei Teilsysteme der Präparationsanlage, den Substratort und die eigentliche Kammer. Durch Einführen von Materialströmen war diese Simulation möglich. Materialströme finden sich im Modell der sequentiellen Verdampfung bei Material, das die Quellen verläßt sowie im Materialaustausch zwischen den verschiedenen Temperaturzonen der Präparationskammer.

Als Ergebnis lieferte die Simulation in Abhängigkeit von S - und Sb_2S_3 - Menge die im Gleichgewicht stehenden Substanzen. Dabei zeigt sich ein großer Bereich ($S \geq 1,5$ mol, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \geq 1,5$ mol), in dem sich ausschließlich AgSbS_2 bildet. Ag_3SbS_3 bildet sich nach der Simulation nur in einem schmalen Bereich von Parametern (vergleiche Abbildung 3.4).

Die in der Schicht vorhandene Silbermenge ist eine wesentliche Größe. Die Menge Silber, die auf dem Substrat deponiert wird, verbleibt dort. Während Antimon und Schwefel bei den erreichbaren Präparationsbedingungen eine (parameterabhängige) Flüchtigkeit aufweisen, ist der Dampfdruck von Silber auch bei den höchsten untersuchten Substrattemperaturen (450°C) zu vernachlässigen. Transport über Verbindungen von Silber mit Schwefel oder Antimon können ebenso ausgeschlossen werden, da diese sich schon vor Erreichen der zum Abdampfen notwendigen Temperatur zersetzen. Somit läßt sich allein durch die auf dem Substrat zur Verfügung stehende Silbermenge die schlußendliche Schichtdicke einstellen.

Welche Phase ausgebildet wird, ergibt sich im wesentlichen aus 2 Parametern: Einerseits der Substrattemperatur und andererseits der Aufdampftrate des Sb_2S_3 . Diese Parameter sind beide direkt mit dem Antimonangebot auf dem Substrat verknüpft, wobei eine erhöhte Sb_2S_3 -Rate an der Schicht eine höhere Antimonkonzentration zur Verfügung stellt. Dem kann eine erhöhte Substrattemperatur durch Erniedrigen des Haftkoeffizienten von Sb_2S_3 und damit durch erhöhtes Abdampfen von Sb_2S_3 entgegenwirken. Also ist es notwendig, hier das richtige Gleichgewicht zu finden. Dabei spielen weitere Faktoren eine Rolle: Beispielsweise treibt die Substrattemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. unterhalb einer Temperatur von 370°C findet sich nur noch ein Gemenge der Aus-

gangsmaterialien und nicht mehr die gewünschte Phase (für eine vollständige Reaktion sind Temperaturen um 400°C notwendig). Oberhalb von etwa 440°C zersetzen sich die ternären Phasen und antimonreiche Silberinseln bleiben zurück.

Ein weiterer wichtiger Parameter konnte in der Heiz- respektive der Rampendauer nach Prozessierungsende identifiziert werden. Hier zeigt sich, daß AgSbS_2 im Vakuum empfindlich ist und sich ausschließlich bei schneller Abkühlung einphasige Schichten dieser Phase ausbilden. Hingegen lassen sich einphasige Ag_3SbS_3 -Schichten am einfachsten durch langsames Abkühlen der prozessierten Schichten erhalten. Das Verhältnis der angebotenen Elemente hat keine entscheidende Auswirkung auf die erzielten Phasen. Vielmehr ist ein Antimonüberschuß notwendig, der allerdings nicht genau eingestellt werden muß, solange das Ag zu Sb-Verhältnis größer ist als 0,4. Betrachtet man die Parameter Rampenzeit und Schichtdicke zusammen, so zeigt sich folgender Zusammenhang: Je nach Substrattemperatur und Rampenzeit wird Antimon in die Schicht eingebaut, oder es dampft ab. So kann etwa eine AgSbS_2 (antimonreichere Phase) durch zweistündiges Tempern im Vakuum bei 425°C in eine Ag_3SbS_3 -Schicht (antimonarme Phase) überführt werden. Die so erzeugte Ag_3SbS_3 -Schicht ist nicht völlig geschlossen, was durch den bei der Umwandlung stattfindenden Antimonverlust erklärt werden kann. Die Untersuchungen zur Schichtdickenauswirkung tragen zu dieser Beobachtung folgendermaßen bei: Zur Präparation dickerer Schichten ist für Ag_3SbS_3 die Temperzeit zu erhöhen, damit sich alles überschüssige Antimon in der Schicht verflüchtigen kann. AgSbS_2 ist in jeder Dicke bei sofortiger Abkühlung nach Prozessende einphasig. Mit diesen Beobachtungen liegt es nahe, anzunehmen daß beim Wachstum von AgSbS_2 - Schichten von vornherein die stöchiometrische Menge Antimon eingebaut wird. Demgegenüber enthält eine mit den hier vorgestellten Präparationsbedingungen hergestellte Ag_3SbS_3 -Schicht noch Anteile von AgSbS_2 , die in einem Tempersschritt unter Antimonabgabe noch umgewandelt werden müssen. Die Wahl einer höheren Substrattemperatur zur Ag_3SbS_3 -Präparation liegt nahe, allerdings erhöht sich mit steigender Substrattemperatur auch jede Abdampftrate, so daß hier nur ein Optimum zwischen Schichtaufbau und Schichtzersetzung bei 425°C gefunden werden kann.

Es wurden optische und elektrische Eigenschaften der präparierten Schichten bestimmt. Hier wurden außer Transmissions- und Reflexionsmessungen auch Leitfähigkeiten untersucht. Als Abschluß wurden mit AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 -Dünnschichten als p-leitendem Material Heterodioden präpariert und vermessen.

Die Bandlücken der präparierten Dünnschichten ließen sich für AgSbS_2 zu $(1,30 \pm 0,02)$ eV (indirekte Bandlücke) und für Ag_3SbS_3 zu $(1,87 \pm 0,07)$ eV (indirekte Bandlücke) bestimmen. Dabei beträgt der Absorptionskoeffizient oberhalb der Bandlücke mindestens 10^5cm^{-1} .

Sowohl AgSbS_2 als auch Ag_3SbS_3 zeigen p-Leitung. Der spezifische Widerstand der Schichten lag bei 3 bis $7 \cdot 10^4 \Omega \text{cm}$ beziehungsweise $2 \cdot 10^4 \Omega \text{cm}$.

Stellt man aus ZnO und AgSbS_2 beziehungsweise Ag_3SbS_3 Heterostrukturen her, so zeigen sie Diodeneigenschaften. Dabei zeigt eine Diodenstruktur mit AgSbS_2 als p-Halbleiter mit $2 \cdot 10^{-9} \text{A/cm}^2$ die kleineren Sperrsättigungsströme im Vergleich zu einer Struktur mit Ag_3SbS_3 als p-Halbleiter, die $1 \cdot 10^{-4} \text{A}^2$ aufweist.

Unter Beleuchtung zeigen Heterostrukturen mit AgSbS_3 oder Ag_3SbS_3 als absorbierender Schicht Stromsammelungsverhalten. Es ergab sich ein maximaler Solarzellenwirkungsgrad der Heterostrukturen von 0,1% für beide Materialien.

Ausblick

Anwendungsmöglichkeiten

Solarzellen

Prinzipiell lassen sich Hetero-Solarzellen mit AgSbS_2 oder Ag_3SbS_3 als Absorber präparieren. Optimierungspotential liegt in einer Verbesserung der Stromsammlung und einer Verringerung der Sperrsättigungsströme.

Dünnschichten

Der direkte Einsatz von Dünnschichten ist in verschiedenen Bereichen denkbar. Etwa als Glasbeschichtung zum UV-Schutz oder in anderen Filterschichten. Für die Anwendung als Beschichtung spricht auch die im Vergleich zu Kupferindiumsulfid bessere Haftung von Silbersulfosalzen auf den Substraten.

Weiterführung bekannter Anwendungsmöglichkeiten

Es ergeben sich aus den bekannten Anwendungsideen wie Laser-Frequenzverdoppelung oder der Nutzung von Silbersulfosalzen in anisotropen Optiken und Filterschichten zusammen mit der Dünnschichtabscheidung neue Möglichkeiten.

Weiterführende Fragestellungen

Dotierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde p-dotiertes Material hergestellt. Die Untersuchung von Dotierungsmöglichkeiten für AgSbS_3 und Ag_3SbS_3 durch Zugabe von Dotierstoffen ist eine Fragestellung, deren Untersuchung noch aussteht.

Kontaktmaterialien

Bisher wurden Gold und bei Heterodioden Molybdän als ohmsche Kontakte an Sulfosalze verwendet. Zinkoxyd stellte das n-leitende Kontaktmaterial für Heterostrukturen mit AgSbS_2 und Ag_3SbS_3 dar. In anderen Kontaktmaterialien finden sich eventuell Optimierungsmöglichkeiten.

Anhang

Größenverzeichnis

Symbol	Definition	Bezeichnung	Einheit
α		Absorptionskoeffizient	$\frac{1}{\text{cm}}$
β		Blauverschiebung	$\frac{\text{meV}}{\text{Dekade}}$
ϵ		Dielektrizitätskonstante	$\frac{\text{V}}{\text{m}}$
ϵ_0		elektrische Feldkonstante	$\frac{\text{F}}{\text{m}}$
η	$\frac{W_p}{W_{\text{Sonne}}}$	Solarzellenwirkungsgrad	
Θ		Glanzwinkel	grad
λ		Wellenlänge	nm
μ		Beweglichkeit	$\frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$
μ_e		Elektronenbeweglichkeit	$\frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$
μ_l		Löcherbeweglichkeit	$\frac{\text{m}^2}{\text{Vs}}$
ν		Frequenz	$\frac{1}{\text{s}}$
σ		Leitfähigkeit	$\frac{1}{\Omega\text{m}}$
σ_e		Elektronenleitfähigkeit	$\frac{1}{\Omega\text{m}}$
σ_l		Löcherleitfähigkeit	$\frac{1}{\Omega\text{m}}$
A		Arbeit	Nm
B		Halbwertsbreite	
\vec{B}		magnetische Flußdichte	T
c_p		isobare Wärmekapazität	$\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$
c_p^{298}		isobare Wärmekapazität bei Raumtemperatur	$\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$
d		Schichtdicke	μm

Symbol	Definition	Bezeichnung	Einheit
e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$	Elementarladung	C
\vec{E}		elektrische Feldstärke	$\frac{\text{V}}{\text{m}}$
E_A		Akzeptor-Energie	eV
E_D		Donator-Energie	eV
E_g		Bandlückenenergie	eV
E_P		Phononenenergie	eV
FF	$\frac{I_{max} \cdot U_{max}}{I_{sc} \cdot U_{oc}}$	Füllfaktor	
\vec{F}_C		Corioliskraft	N
\vec{F}_L		Lorentzkraft	N
G		thermodynamisches Potential	J
h		Plancksches Wirkungsquantum	Js
\hbar	$\frac{h}{2\pi}$		Js
H	$U+pV$	Enthalpie	J
H_0		freie Enthalpie	J
I		Strom	A
I_0, I_{01}, I_{02}, j		Sperrsättigungsstromdichte	$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$
I_{max}		Strom am MPP	mA
I_p		Photostrom	mA
I_{sc}		Kurzschlußstrom	mA
\vec{J}		Stromdichte	$\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$
k_B	$1,38 \cdot 10^{-23}$	Boltzmannkonstante	$\frac{\text{J}}{\text{K}}$
l		Länge	m
m		Masse	kg
n		Brechungsindex	
n		Ladungsträgerdichte	$\frac{1}{\text{cm}^3}$
n_0		Elektronendichte	$\frac{1}{\text{cm}^3}$
n_1, n_2		Diodenqualitätsfaktor	

Symbol	Definition	Bezeichnung	Einheit
N		Anzahl der Zustände	
p		Druck	Pa
p ₀		Löcherdichte	$\frac{1}{\text{cm}^3}$
P		Anregungsleistung	mW
q		Ladung	C
Q		Wärme	J
R(λ)		Reflexion	
R_H		Hallkoeffizient	$\frac{\text{m}^3}{\text{C}}$
R_P		Parallelwiderstand	Ωcm
R_S		Serienwiderstand	Ωcm
s		Kristallitgröße	μm
S		Entropie	$\frac{\text{J}}{\text{K}}$
t		Zeit	s
T(λ)		Transmission	
T		Temperatur	K
T_m		Schmelztemperatur	K
U		innere Energie	J
U		Spannung	V
U_{max}		Spannung am MPP	mV
U_{oc}		offene Klemmenspannung	mV
\vec{v}		Geschwindigkeit	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
V		Volumen	m^3
W_p	$U_{max} * I_{max}$	Maximalleistung (Watt peak)	W

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Definition
JCPDS	<i>Joint Comitteee of the Powder Diffraction Society</i>
MPP	<i>Maximum Power Point</i> (Punkt maximaler Leistung)
PL	<i>PhotoLumineszenz</i>
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i>
REM	<i>Raster Elektronen Mikroskop</i>

Übergänge bei PL-Messungen

Abkürzung	Bezeichnung
BB	Band-Band-Übergang
FX	Übergang eines freien Exzitons
BX	Übergang eines gebundenen Exzitons
FB	Band-Störstellen-Übergang ('freet to bound')
DA	Donator-Akzeptor-(Paar)-Übergang

Thermodynamische Daten

	T_{max}/K	$H_0/\frac{J}{mol}$	$S_0/\frac{J}{molK}$	$\Delta H/\frac{J}{mol}$	a	b·T	c·T ²	d/T ²
S	368,3	0	32,07		16,115	$2,20527 \cdot 10^{-2}$		
	388,4			401	17,30501	$2,0289101 \cdot 10^{-2}$		
	428,2			1721	211294	$-6,9576801 \cdot 10^2$	$6,4398497 \cdot 10^{-1}$	$-5,7587502 \cdot 10^9$
	453,2				252365	$-7,3046301 \cdot 10^2$	$5,9351403 \cdot 10^{-1}$	$-8,8685199 \cdot 10^9$
	717				-202,827	$5,06078 \cdot 10^{-1}$	$-3,1110499 \cdot 10^{-4}$	$1,63974 \cdot 10^7$
	1000				25,7047	$-7,5027398 \cdot 10^{-3}$	$3,2933201 \cdot 10^{-6}$	$-6,9006299 \cdot 10^3$
	1300				32			
	3400				19,817499	$4,6007099 \cdot 10^{-4}$	$7,1225998 \cdot 10^{-8}$	$1,140870 \cdot 10^6$
6000				24,059299	$1,19709 \cdot 10^{-6}$	$-1,21777 \cdot 10^{-8}$	$-1,87363 \cdot 10^7$	
S ₂	1000	128600	228,164		34,096802	$4,6509299 \cdot 10^{-3}$	$-1,11288 \cdot 10^{-6}$	$-2,57187 \cdot 10^5$
	3400			87	34,047401	$4,2300499 \cdot 10^{-3}$	$-5,4996099 \cdot 10^{-7}$	$-3,51437 \cdot 10^5$
	6000			37	36,192299	$1,18618 \cdot 10^{-3}$	$4,52556 \cdot 10^{-8}$	$1,49682 \cdot 10^7$
S ₈	800	101277	432,53601		166,19901	$2,1977199 \cdot 10^{-2}$	$8,3325403 \cdot 10^{-6}$	$-1,50727 \cdot 10^6$
	1500				181,009	$4,0505201 \cdot 10^{-2}$	$-1,82726 \cdot 10^{-5}$	$-9,57187 \cdot 10^6$
	3900				208,72	$-1,22793 \cdot 10^{-2}$	$1,5478701 \cdot 10^{-6}$	$5,88618 \cdot 10^6$
	6000				180,34399	$5,1604398 \cdot 10^{-4}$	$-3,10304 \cdot 10^{-8}$	$4,36909 \cdot 10^7$
Sb	903,8	0	45,522		30,51	$-1,54975 \cdot 10^{-2}$	$1,8020501 \cdot 10^{-5}$	$-2,0125 \cdot 10^5$
	1500			267175	21,276699	$-1,10484 \cdot 10^{-3}$	$6,3137298 \cdot 10^{-7}$	$-1,99925 \cdot 10^4$
	2000			19874	31,38			
	3200				8,9709997	$6,1409101 \cdot 10^{-3}$	$-3,1293499 \cdot 10^{-7}$	$7,99487 \cdot 10^6$
	5700				27,712299	$1,56048 \cdot 10^{-3}$	$-1,4798201 \cdot 10^{-7}$	$-5,11314 \cdot 10^7$
	9000				48,142502	$-5,6406301 \cdot 10^{-3}$	$4,87173 \cdot 10^{-7}$	$-5,17433 \cdot 10^7$
	10000				-119,631	$2,0481599 \cdot 10^{-2}$	$-6,5825401 \cdot 10^{-7}$	$2,00998 \cdot 10^9$

	T_{max}/K	$H_0/\frac{J}{mol}$	$S_0/\frac{J}{molK}$	$\Delta H/\frac{J}{mol}$	a	b·T	c·T ²	d/T ²
Sb ₂	1700	237356	256,826		38,0387	-1,01714 · 10 ⁻³	7,8844897 · 10 ⁻⁷	-1,21936 · 10 ⁵
	3400				38,054699	-5,0636199 · 10 ⁻³	2,5618999 · 10 ⁻⁶	4,90201 · 10 ⁶
	5700				-120,797	6,12064 · 10 ⁻²	-5,2119899 · 10 ⁻⁶	2,7539299 · 10 ⁻⁸
	6000				228,664	-2,5113 · 10 ⁻²	7,9076301 · 10 ⁻⁷	-1,42934 · 10 ⁻⁹
Sb ₄	6000	218410	363,27		83,123901	1,02337 · 10 ⁻⁵	-1,22605 · 10 ⁻⁹	-2,31536 · 10 ⁵
Ag	1234,9		42,551		23,8463	3,58117 · 10 ⁻³	2,39152 · 10 ⁻⁶	2,40222 · 10 ⁴
	3000			11296,8	33,472			
Ag ₃ Sb	700	-23012	171,54401		81,713501	6,6944003		
Ag ₂ S	451,3	-32790	142,89		356,85	-1,16229	1,37908 · 10 ⁻³	-5,120020 · 10 ⁶
	865			4063	122,132	8,3299898 · 10 ⁻²	4,8680198 · 10 ⁻⁵	-1,343040 · 10 ⁶
	1109			784	-126,246	1,45933 · 10 ⁻¹	-2,8668799 · 10 ⁻⁷	6,1170600 · 10 ⁷
	3000			7900	93	-1,03027 · 10 ⁻¹⁶	1,22642 · 10 ⁻²⁰	1,13519 · 10 ⁻⁷
Sb ₂ S ₃	823	-205016	182,004		101,839	6,0542502 · 10 ⁻²		
	1200			47906,801	167,36			
AgSbS ₂	1000	162,447	-252074		198,37	9,622305 · 10 ⁶		-1,648
Ag ₃ SbS ₃	1000	305,337	-321589		373,66	1,8154404 · 10 ⁷		-2,884

Literaturverzeichnis

- [1] Statistical review of world energy 2000 (BP Amoco, London, Juni 2000).
- [2] Oil proved reserves (BP Amoco, London, Feb. 2001).
- [3] Coal reserves at end 1999 (BP Amoco, London, Feb. 2001).
- [4] A. Derrick, R. Barlow, B. McNelis und J. Gregory. *Photovoltaics: A Market Overview*. Quelle AGORES, London (1993).
- [5] S. Sze. *Semiconductor Devices* (World Scientific, Singapore, 1991).
- [6] H. Lewerenz und H. Jungblut. *Photovoltaik* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1995).
- [7] *New photovoltaic materials from systematic mineralogy* (EU, JOU20384, 1995).
- [8] GTT ChemSage (GTT-Technologies, Herzogenrath, 1998), 4.0.1 Auflage.
- [9] G. Agricola. *De Re Metallica* (Dover Publications, New York, 1556).
- [10] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Band Ag A, Kapitel Silber-Mineralien, 36–101 (Verlag Chemie Weinheim/Bergstr., 1970), 8. Auflage.
- [11] H. Sommerlad. *Über einige Versuche zur Herstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers auf trockenem Wege*. Z. anorg. allg. Chem. **15** (1897) 173–9.
- [12] Fournet. *Untersuchungen über die Sulphurete oder Schwefelmetalle und Uebersicht einiger Resultate ihrer hüttenmännischen Behandlung*. J. praktische Chemie **2** (1835) 255–71.
- [13] C. Rammelsberg. *Ueber die Sulfantimoniate und Sulfarseniate*. Ann. Phys. Chem. **52** (1841) 193–242.
- [14] F. Jaeger und H. van Klooster. *Studien über natürliche und künstliche Sulfoantimonite und Sulfoarsenite*. Z. anorg. allg. Chem. **78** (1912) 245–68.
- [15] E. Hinze. *Reaktionen und Phasentransformationen von Silber-Sulfosalzen unter Druck*. Naturwissenschaften **57** (1970) 190.
- [16] C. Knowles. *A redetermination of the structure of Miargyrite, $AgSbS_2$* . Acta Cryst. **17** (1964) 847–51.
- [17] F. Wehmeier, R. Laudise und J. Shiever. *The system $Ag_2S-As_2S_3$ and the growth of crystals of Proustite, Smithite and Pyrargyrite*. Mat. Res. Bull. **3** (1968) 767–78.
- [18] C. Keighin und R. Honea. *The System $Ag-Sb-S$ from 600° C to 200° C*. Mineral. Deposita **4** (1969) 153–71.
- [19] E. Jensen. *The system $Ag_2S-Sb_2S_3$, A thermal study*. Avhandl. Norske Videnskaps-Akad. **2** (1947) 3–23.
- [20] P. Villars, A. Price und H. Okamoto (Hg.) *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams* (ASM international, Metals Park, OH, 1995).
- [21] H. Hall. *The Systems $Ag-Sb-S$, $Ag-As-S$ and $Ag-Bi-S$: Phase Relations and Mineralogical Significance*. Doktorarbeit, Brown University, Providence, RI (1966).
- [22] K. Konno. *Metallographische Untersuchung ueber das System von Antimonsulfid und Silbersulfid*. Memoirs of the College of Science **4A** (1920) 51–5.

- [23] L. Cambi und M. Elli. *Sintesi di solfosali derivati da solfuro d'argente e solfuri d'antimonio*. Chim. Ind. **47** (1965) 282–90.
- [24] W. Nowacki. *Zur Kristallchemie der Sulfosalze, insbesondere aus dem Lenggenbach (Binnatal, Kt. Wallis)*. Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt. **44** (1964) 459–84.
- [25] R. Weil, R. Hocart und J. Monier. *Synthèses minérales en milieux organiques*. Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **77** (1954) 1084–101.
- [26] A. Gentile und O. Stafsudd. *Czochralski-grown Proustite and related compounds*. J. Cryst. Growth **3** (1968) 272–5.
- [27] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Band Ag B 4, Kapitel 20.8 Das System Ag-Sb-S, 90–101 (Verlag Chemie Weinheim/Bergstr., 1974), 8. Auflage.
- [28] A. Graham. *Matildite, Aramayoite, Miargyrite*. Am. Mineral. **36** (1951) 436–49.
- [29] W. Hoffmann. *Die Struktur von Miargyrit $AgSbS_2$* . Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., Phys. Math. Kl. **I-XXX** (1938) 111–9.
- [30] E. Makovicky. *Modular Classification of Sulphosalts - Current Status Definition and Application of Homologous Series*. N. Jb. Miner. Abh. **160** (1989) 269–97.
- [31] E. Makovicky. *Rod-based sulphosalt structures derived from the SnS and PbS archetypes*. Eur. J. Mineral. **5** (1993) 545–91.
- [32] L. Chang. *Dimorphic Relation in Ag_3SbS_3* . Am. Mineral. **48** (1963) 429–32.
- [33] D. Harker. *The application of the tree-dimensional patterson method and the crystal structures of Proustite, Ag_3AsS_3 , and Pyrargyrite, Ag_3SbS_3* . J. Chem. Phys. **4** (1936) 381–90.
- [34] W. Gandrud, G. Boyd, J. McFee und F. Wehmeier. *Nonlinear optical properties of Ag_3SbS_3* . Appl. Phys. Lett. **16** (1970) 59–61.
- [35] D. Nikogosyan. *Nonlinear optics crystals (review and summary of data)*. Sov. J. Quant. El. **7** (1977) 1–13.
- [36] Y. Dovgii, V. Korolyshin, E. Moroz und V. Turkevich. *Polarization shift of absorption edge in Ag_3SbS_3* . Opt. Spectrosc. **31** (1971) 165–6.
- [37] J. Feichtner, R. Johannes und G. Roland. *Growth and optical properties of single crystal Pyrargyrite (Ag_3SbS_3)*. Appl. Opt. **9** (1970) 1716–7.
- [38] L. Guseva, I. Ganeev, A. Dronov und I. Renz. *Proustite and Pyrargyrite as optical materials for the infrared*. Opt. Spectrosc. **24** (1968) 156–7.
- [39] M. Golovei, E. Kovach, I. Dovgoshei, D. Chepur, V. Stefanovich, A. Lada und V. Loya. *Preparation and principal properties of Pyrargyrite films*. Inorg. Mat. [USSR] **12** (1976) 847–9.
- [40] E. Zorina, L. Popova, I. Kovaleva, L. Voinova, A. Kanishcheva und N. Luzhnaya. *Light absorption in Pyrargyrite and its amorphous films*. Opt. Spectrosc. **33** (1972) 505–8.
- [41] A. Ibrahim. *Optical properties of ternary $AgSbS_2$ thin films*. J. Phys. Condens. Matter **7** (1995) 5931–8.
- [42] L. Popova, L. Voinova, N. Luzhnaya, I. Kovaleva und V. Bazakutsa. *Certain properties of synthetic Pyrargyrite Ag_3SbS_3* . Inorg. Mat. [USSR] **7** (1971) 278–9.
- [43] A. Gentile und O. Stafsudd. *Melt growth of ternary Chalcogenides*. Mat. Res. Bull. **4** (1969) 869–76.
- [44] C. Tubandt und M. Haedicke. *Elektrizitätsleitung in Schwermetallsulfiden*. Z. anorg. allg. Chem. **160** (1927) 297–317.
- [45] H. Rickert und C. Wagner. *Festkörperreaktionen im System Silber-Antimon-Schwefel*. Z. Elektrochem. **64** (1960) 793–800.
- [46] G. Athanasiu. *Sur l'effet photoélectrique des cristaux d'Argentite, de Proustite et de Pyrargyrite*. Comptes Rend. Acad. Sci. **197** (1933) 42–4.

- [47] H. Sun, B. Tanguy, J. Rèau, J. Videau und J. Portier. *New chalcogenide glasses in the Sb-Ag-S system: Chemical and electrical properties, structural approach*. Mat. Res. Bull. **22** (1987) 923–33.
- [48] H. de Senarmont. *Sur la formation des minéraux par voie humide dans les gîtes métallifères concrétionnés*. Ann. Chim. Phys. **32** (1851) 129–75.
- [49] G. Abdullaev, A. Mal'sagov und V. Glazov. *Change in character of chemical bonding during melting of $A^I B^V C_2^{VI}$ compounds*. Inorg. Mat. [USSR] **4** (1968) 1082–4.
- [50] W. Bardsley und O. Jones. *Synthesis of optical quality Proustite and Pyrargyrite*. Nature **217** (1968) 444–5.
- [51] M. Lenormand und P. Dupont. *Remarques au sujet de la cristallogénèse de la Proustite et de la Pyrargyrite*. J. Cryst. Growth **10** (1971) 327–8.
- [52] V. Belozertseva, V. Bazakutsa und L. Panchenko. *Structure and Crystallization of Ag_3SbS_3 Layers Obtained by Pulse Laser Evaporation*. Cryst. Res. Technol. **34** (1999) 677–82.
- [53] L. Landau und E. Lifshitz. *Statistical Physics* (Pergamon Press, Oxford, 1980), 3 Auflage.
- [54] R. Lenk (Hg.) *Physik* (VEB F.A. Brockhaus Verlag, Leipzig, 1989).
- [55] K. Laidler. *Chemical Kinetics* (Harper Collins, New York, 1987), 3 Auflage.
- [56] S. Logan. *Fundamentals of Chemical Kinetics* (Addison Wesley Longman, Harlow, 1996).
- [57] G. Belov und B. Trusov. *Influence of Thermodynamic and Thermochemical Data Errors on Calculated Equilibrium Composition*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem **102** (1998) 1874–9.
- [58] D. Lide (Hg.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2000), 80 Auflage.
- [59] H. Landolt und R. Börnstein. *Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen*. Band II/4, Kapitel Kalorische Zustandsgrößen (Springer Verlag, Berlin, 1961), 6 Auflage.
- [60] T. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams* (ASM international, Metals Park, OH, 1990), 2 Auflage.
- [61] T. Weiss. *$Cu_{1-x}Ag_xGaSe_2$ als Absorbermaterial für Solarzellen*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, Berlin (1999).
- [62] E. Villora. *Charakterisierung und Optimierung der Mikrostruktur von $CuInS_2$ -Dünnschichten*. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin (1998).
- [63] O. Kubaschewski und C. Alcock. *Metallurgical Thermochemistry* (Pergamon Press, Oxford, 1979).
- [64] *Powder Diffraction File* (International Center for Diffraction Data, Newton Square PA, USA, 1998), 1 Auflage.
- [65] C. Laubis, W. Henrion, J. Beier, H. Dittrich und M. Lux-Steiner. *Growth of Ag-Sb-S thin films and their optical properties*. Proceedings of the 11th International Conference on Ternary and Multinary Compounds. ICTMC-11 **152** (1998) 289–92.
- [66] K. Peter. *Optik*. Diplomarbeit, Universität Konstanz (1993).
- [67] J. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors* (Prentice-Hall, New Jersey).
- [68] J. Beckmann. *4-Spitzen-Schichtwiderstandsmessung*. Hahn-Meitner-Institut Berlin, Germany (1999).
- [69] F. Peters. *Schichtabscheidung von ternären Sulfiden - Physikalische Eigenschaften und thermochemische Reaktivität*. Universität Hamburg (1997).
- [70] M. Tyagi. *Introduction to Semiconductor Materials and Devices* (John Wiley & Sons, New York, 1991).
- [71] M. Pirzer und J. Schweickhardt. *Dioden Fit*. Universität Konstanz, Lehrstuhl Bucher (1991).
- [72] J. Beier. *Untersuchungen zur Anwendbarkeit des Superpositionsprinzips bei Silizium-Solarzellen*. Doktorarbeit, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Br. (1992).

Lebenslauf

Christian Laubis

- | | |
|--------------|--|
| 2. Juli 1969 | geboren in Radolfzell am Bodensee |
| 1976-1989 | Schulbesuch in Radolfzell |
| 1989-1990 | Zivildienst in Oberstdorf und Radolfzell |
| 1990-1996 | Studium der Physik an der Universität Konstanz |
| 1997-2001 | Abendstudium der Wirtschaftsingenieurwissenschaften an der Technischen Fachhochschule Berlin |
| 1997-2001 | Doktorarbeit und Anfertigung der Dissertation am Hahn-Meitner-Institut Berlin |