

In situ Spannungs- und Strukturanalyse von Molybdän- und CuInS₂-Dünnschichten mittels Röntgendiffraktion

vorgelegt von
M. Sc. Diana Thomas
aus Halle/Saale

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzende: Prof. Dr.-Ing. Claudia Fleck
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Walter Reimers
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans-Werner Schock

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.06.2012

Berlin 2012
D 83

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden mit Hilfe einer entwickelten *in situ* Analysemethode die Mikrostruktur- und Spannungsentwicklung von Molybdän- und CuInS₂-Dünnschichten während verschiedener Heizprozesse studiert. Molybdän dient als Rückkontakt und CuInS₂ als Absorberschichten in Dünnschichtsolarzellen. Ein neues Zwei-Detektor-Blendensystem, welches im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde, ermöglicht diese Untersuchungen. Als Grundlage der entwickelten Methode wurde die energiedispersive Röntgenbeugung verwendet, da es mit dieser möglich ist, vollständige Beugungsspektren in beliebigen, frei wählbaren, aber festen, Richtungen aufzunehmen. Darüber hinaus können zusätzliche Informationen über die Phasen und die kristallographische Textur einzelner Phasen der Probe gewonnen werden. Die röntgenographische *in situ* Spannungsanalyse bietet die Möglichkeit thermische Spannungen (bedingt durch die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht) von intrinsischen Spannungen (direkte Folge der Schichtstruktur und Depositionsbedingungen) zu unterscheiden.

Molybdänschichten sind aufgrund des Verfahrens der Kathodenzerstäubung (Sputtern) einfach und schnell herzustellen. Molybdän wird als erste Schicht bei der Solarzellenherstellung auf das Substrat aufgebracht und liefert einen wichtigen Beitrag für die Stabilität der Solarzelle. Das Herstellungsverfahren, vor allem der Sputterdruck, hat einen großen Einfluss auf die Molybdänschichteigenschaften, wie z. B. die Mikrostruktur, die Schichtspannung, die Textur oder auch die Haftung auf dem Substrat. Schichten, welche bei geringem Sputterdruck (1 µbar) abgeschieden werden, sind durch hohe Druckeigenspannungen und eine kompakte Mikrostruktur charakterisiert. Ein größerer Sputterdruck hingegen bewirkt, dass die Schichten geringere Druckeigenspannungen bzw. Zugeigenspannungen und eine offenere, porösere Mikrostruktur aufweisen. Heizprozesse ändern die Eigenschaften der Mo-Schicht. Dabei beeinflussen das Ausheilen von Defekten bzw. das Kornwachstum die Mikrostruktur. Außerdem können Spannungsänderungen aufgrund der Änderung der intrinsischen Spannungen festgestellt werden.

Entscheidend sind diese Erkenntnisse hinsichtlich des Einflusses der Mo-Schicht auf die Absorberschichten, welche bei höheren Abscheidetemperaturen (400 – 600 °C) auf die Mo-Schicht aufgebracht werden. Die kristallographische Orientierung der Absorberschicht wird durch viele bereits bekannte Parameter (z. B. Na-Gehalt und Substrattemperatur) beeinflusst. Zusätzlich kann die Abhängigkeit der kristallographischen Orientierung einer auf der Mo-Schicht aufgetragenen Schicht von der Textur der Mo-Schichten gezeigt werden.

CuInS₂ ist aufgrund der schnellen Herstellung mit Hilfe des RTP-Verfahrens (*rapid thermal processing*) und einer Bandlücke von 1.5 eV ein attraktives Absorbermaterial in Dünnschichtsolarzellen. Bei der Herstellung dieser Schichten findet ein Kornwachstum der CuInS₂-Phase statt. Mit Hilfe der *in situ* energiedispersiver Röntgenbeugung können wichtige Erkenntnisse über das Kornwachstum gewonnen werden. Der Diffusionsprozess der Kationen In und Cu spielen eine entscheidende Rolle. Neben der Mikrostruktur ändert sich während des Kornwachstums die Spannung von Druck- auf Zugspannungen in der CuInS₂-Dünnschicht. Dabei kann die Diffusion der Kationen, aber auch das Wachstum selbst, zu der Spannungsänderung beitragen. Zusätzlich bewirkt die Minimierung der Verzerrungsenergie bzw. der Oberflächenenergie das Wachstum einzelner, bevorzugt orientierter Körner.

Abstract

In the present thesis the microstructure and stress evolution of molybdenum and CuInS_2 thin films during heating processes are studied. Molybdenum layers are used as back contact material, whereas CuInS_2 thin films are the absorber layers in thin film solar cells. A new two-detector-slit-system, which was developed in this work, allows these *in situ* investigations. As basis of the developed method, energy dispersive X-ray diffraction was used because it allows to record complete diffraction spectra in arbitrary but fixed directions. Moreover, additional information about phases and crystallographic texture of individual phases of the sample are obtained. The *in situ* X-ray stress analysis offers the possibility to distinguish between thermal stresses (caused by the difference in coefficients of thermal expansion of the substrate and the layer) and intrinsic stresses (direct consequence of the layer structure and deposition conditions).

Molybdenum can be produced by sputtering easily and quickly and is deposited as the first layer in solar cell production, so that it provides an important contribution to the stability of the solar cell. The production process, especially the sputter pressure has a major impact on the molybdenum properties, such as microstructure, film stress, texture, or the adhesion to the substrate. Mo layers, which are deposited at low sputter pressure (1 μbar), are characterized by high compressive stresses and a compact microstructure. A higher sputter pressure causes less compressive residual stresses or tensile stresses and a more open and porous microstructure. Heating processes change the properties of the Mo layers, wherein the change in microstructure can be seen by annealing of defects and grain growth. The stress changes due to the change of intrinsic stresses.

These findings are crucial because of the influence of the Mo layer on the absorber layer, which are deposited at higher temperatures (400 – 600 °C) on the Mo layer. The crystallographic orientation of the absorber layer is influenced by many known parameters (e. g. Na content and substrate temperature). In addition, the dependence of the crystallographic orientation of a deposited layer on the Mo layer of the Mo texture is shown.

CuInS_2 is an attractive absorber material in thin film solar cells due to the fast deposition by the rapid thermal sulfurization process and due to a band gap of 1.5 eV. During the deposition grain growth of the CuInS_2 phase occurs. Using *in situ* energy dispersive X-ray diffraction important information of the grain growth process can be obtained. The diffusion processes of the Cu and In cations play a crucial role. In addition to the microstructural changes during grain growth, the stress of the CuInS_2 thin films changes from compressive to tensile stress. Here, the diffusion of the cations may also contribute to the stress change like the growth process itself. Also the minimization of strain energy and surface energy support the growth of individual, preferred oriented grains.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Erkenntnisse	5
2.1	Die Chalkopyritsolarzelle	5
2.1.1	Herstellungsprozess der Molybdänschicht	9
2.1.2	Herstellungsprozesse der Chalkopyritschicht	10
2.1.3	Kornwachstumsmodelle der Chalkopyritphase	12
2.2	Eigenspannungen in Dünnschichtsystemen	13
2.2.1	Intrinsische Eigenspannungen	14
2.2.2	Extrinsische Spannungen	14
2.3	Analyse von Dünnschichten mittels winkel- und energiedispersiver Diffraktion	15
2.3.1	Energiedispersive Röntgenbeugung	16
2.3.2	Spannungsanalyse	17
2.3.3	Mikrostrukturanalyse	20
2.3.4	Kristallographische Textur	22
2.4	Schlussfolgerung	24
3	Experimentelles	25
3.1	Winkeldispersive Röntgenbeugung	25
3.1.1	Das Labordiffraktometer ETA	25
3.1.2	Korrektur und Auswertung der Beugungsprofile	26
3.2	Energiedispersive Röntgenbeugung	27
3.2.1	Der EDDI-Messplatz	27
3.2.2	<i>In situ</i> EDXRD mit der Sulfurisierungskammer	28
3.3	Zusätzliche Charakterisierungsmethoden	29
4	Erweiterung des EDDI-Messplatzes für <i>in situ</i> Spannungsanalysen	33
4.1	Aufbau des Zwei-Detektor-Blendensystems	33
4.2	Mess- und Auswertemethode	37
4.3	Fehlerbetrachtung der <i>in situ</i> Spannungsanalyse	39
5	Experimentelle Ergebnisse	45
5.1	Molybdändünnschichten	45
5.1.1	<i>Ex situ</i> Spannungsanalyse	45
5.1.2	<i>Ex situ</i> Mikrostrukturanalyse	47
5.1.3	Texturanalyse	51
5.1.4	Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES)	55
5.1.5	Einfluss des Molybdäns auf die Absorberschicht CuInSe ₂	56
5.1.6	<i>In situ</i> Mikrostrukturanalyse	59
5.1.7	<i>In situ</i> Spannungsanalyse	61
5.1.8	Zusammenfassung	71

5.2	CuInS ₂ -Dünnschichten	72
5.2.1	Einfluss der CuS-Phase auf das Kornwachstum der CuInS ₂ -Phase	72
5.2.2	<i>In situ</i> und <i>ex situ</i> Analyse des Kornwachstums	76
5.2.3	<i>Ex situ</i> und <i>in situ</i> Spannungs- und Mikrostrukturanalyse während des Kornwachstums	80
5.2.4	<i>In situ</i> Spannungsanalyse während einer Sulfurisierung	88
5.2.5	Zusammenfassung	92
6	Diskussion	95
6.1	<i>In situ</i> Analyse des Spannungszustandes und der Mikrostruktur mit Hilfe der energiedispersiven Beugung	95
6.2	Rolle des Molybdäns als Rückkontakt	97
6.3	Zusammenhang zwischen Kornwachstum und Spannung in CuInS ₂ -Dünnschichten	99
7	Zusammenfassung und Ausblick	101
A	Polfigurmessungen der Molybdän- und Kupferschichten	105
B	Analyse der Cauchybreitenverläufe des Mo-110-Reflexes	107
C	EDXRD Spektren der Abbruchexperimente	109
	Verzeichnis der wichtigsten Symbole und Abkürzungen	111
	Literaturverzeichnis	113
	Publikationsliste	123
	Danksagungen	125
	Selbstständigkeitserklärung	127

Kapitel 1

Einleitung

Dünnschichten aus Chalkopyrithalbleitern spielen in der Photovoltaik eine wichtige Rolle, da bereits eine geringe Schichtdicke der Absorberschicht von etwa 2 μm ausreicht, um das eindringende Licht fast vollständig zu absorbieren und somit Strom zu erzeugen [1]. Aufgrund des Materialersparnisses gegenüber anderen Solarzellen, wie beispielsweise den Siliziumsolarzellen, können Chalkopyritdünnschichten kostengünstig produziert werden. Eine Chalkopyritsolarzelle besteht aus einem Glas/Mo/CuIn(S,Se)₂/CdS/ZnO-Schichtstapel, wobei für die unterschiedlichen Schichten verschiedene Herstellungsverfahren zum Einsatz kommen [2]. Obwohl die Chalkopyritdünnschichtsolarzellen bereits industriell hergestellt werden, fehlt es an vielen Stellen noch am Verständnis grundlegender Vorgänge und viele Fragen bezüglich der einzelnen Prozessschritte während der Herstellung der Solarzelle sind weitgehend ungeklärt. Dieses Verständnis ist aber eine Voraussetzung für die weitere Optimierung der Prozessschritte und der Solarzelle.

Die Herstellungs- und Bearbeitungsverfahren einer Dünnschicht haben einen wesentlichen Einfluss auf die eingebrachten Eigenspannungen, welche positive aber auch negative Auswirkungen auf die schichtspezifischen Eigenschaften haben können. So können beispielsweise Druckspannungen zum Abplatzen einzelner Schichten und Zugspannungen zu Rissbildung in Schichten führen. Demzufolge ist für die Stabilität der einzelnen Schichten bzw. der Solarzelle die Kenntnis der Eigenspannungen der Schichten von Interesse. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich zum einen auf Molybdänschichten und zum anderen auf CuInS₂-Schichten.

Molybdän (Mo) dient als Rückkontakt der Solarzelle und wird mittels der Kathodenzerstäubung (Sputtern) hergestellt, wobei die Prozessparameter (z. B. Sputterdruck oder Leistung) Einfluss auf die resultierenden Schichteigenschaften (Spannung, Mikrostruktur und Textur) haben [3]. Im Gegensatz zur Molybdänabscheidung, welche bei Raumtemperatur stattfindet, werden die nachträglich aufgebrachten Absorberschichten bei erhöhten Temperaturen (über 400 °C) hergestellt. Aus diesem Grund muss gewährleistet werden, dass sich die Mo-Schicht unter thermischer Beanspruchung bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften stabil verhält. Ein Ziel dieser Arbeit ist es herauszufinden, ob und wie sich die Spannung und Mikrostruktur der Mo-Schicht während eines Heizprozesses verhalten. Für ein besseres Verständnis eines Glas/Mo/CuInSe₂-Schichtstapels wird der Einfluss der Mo-Eigenschaften auf eine darüberliegende CuInSe₂-Absorberschicht untersucht.

CuInS₂ passt mit seiner Bandlücke von 1.5 eV optimal zum Sonnenspektrum und ist daher sehr gut als Absorbermaterial geeignet [4]. Neben dem geringeren Sicherheitsrisiko gegenüber den mit Selen hergestellten Solarzellen (H₂Se Bildung) zählen eine höhere Spannung und die langsamere Abnahme des Wirkungsgrads mit steigender Temperatur zu den Vorteilen einer mit Schwefel hergestellten Solarzelle. Zusätzlich macht die Herstellung der CuInS₂-Dünnschicht mit Hilfe des RTP-Prozesses (*rapid thermal processing*) die CuInS₂-Schichten zu einem attraktiven Absorbermaterial für die industrielle Herstellung von Dünnschichtsolarzellen. Bei dem RTP-Prozess werden metallische Vorläuferschichten bestehend aus Kupfer und Indium zusammen mit elementarem Schwefel in einer Vakuumkammer erhitzt. Untersucht wurde der RTP-Prozess u. a. von Rodriguez-Alvarez [5], wobei er diesen in fünf unabhängige Wachstumsmechanismen unterteilte. Einer dieser Mechanismen ist der Rekristallisationsprozess der CuInS₂-Phase, welcher u. a. das Wachsen der Körner beinhaltet. Trotz dieser detaillierten Untersuchung des Kornwachs-

tums sind einige Fragen weiterhin offen. Die treibenden Kräfte des Kornwachstums aber auch der Zusammenhang zwischen Schichtspannung und Kornwachstum sind unverstanden und sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingehend untersucht werden.

Winkel- aber auch energiedispersive Röntgenbeugung (XRD und EDXRD) bieten die Möglichkeit, mehrere Eigenschaften einer Probe zu ermitteln, zu denen der Spannungszustand, die Mikrostruktur und die Textur gehören [6, 7]. Der energiedispersive Beugungsmodus hat aufgrund der kurzen Aufnahmezeit (wenige Sekunden) von vollständigen Beugungsspektren und seiner festen Beugungsgeometrie entscheidende Vorteile gegenüber dem winkeldispersiven Modus. Mit Hilfe von EDXRD können Materialien unter Betriebsbedingungen (z. B. unter hohen Temperaturen) aber auch während der Herstellung zeitaufgelöst studiert werden. Für Untersuchungen von Herstellungsprozessen von Schichten sind spezielle Probenumgebungen notwendig, welche die Freiheitsgrade bzw. Drehmöglichkeiten der verwendeten Diffraktometer stark einschränken. Aus diesem Grund ist es bislang kaum möglich, Spannungen *in situ*, während beispielsweise Heizprozessen, mit EDXRD eingehend zu studieren. Unter Verwendung zweier energiedispersiver Detektoren kann eine *in situ* Spannungsanalyse im energiedispersiven Beugungsmodus ermöglicht werden. Mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Zwei-Detektor-Blendensystems ist neben der *in situ* Spannungsanalyse auch eine richtungsabhängige *in situ* Mikrostrukturanalyse möglich. Eine Kombination von *in situ* Phasen-, Mikrostruktur- und Spannungsanalyse während Heizprozessen mit energiedispersiver Röntgenbeugung konnte erstmalig in dieser Arbeit durchgeführt werden.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

Kapitel 2 beginnt mit einer Einführung der Chalkopyritsolarzellen, wobei auf die strukturellen Eigenschaften der Zelle bzw. der Absorberschicht aber auch auf die für die Arbeit relevanten Herstellungsprozesse der Molybdän- und der Absorberschicht eingegangen wird.

Darüber hinaus werden die in Dünnschichten auftretenden Spannungen erläutert. Die Analyse mittels Röntgendiffraktion (Spannungs-, Profil- und Texturanalyse) werden ebenfalls in diesem Kapitel eingeführt.

In **Kapitel 3** werden die experimentellen Aufbauten bzw. Probenumgebungen beschrieben, mit welchen die winkel- und energiedispersiven Messungen durchgeführt werden. Außerdem werden zusätzliche Charakterisierungsmethoden vorgestellt, welche für die Untersuchungen der Dünnschichten relevant sind.

In **Kapitel 4** wird das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Zwei-Detektor-Blendensystem beschrieben. Dabei wird der Aufbau des Systems, die Messmethode und die Genauigkeit der Methode (Fehlerbetrachtung) gezeigt.

In **Kapitel 5** werden die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen an Molybdän- und CuInS₂-Dünnschichten dargestellt. Zuerst werden *ex situ* und *in situ* Analysen der Eigenschaften der Mo-Schichten (u. a. Spannungen, Mikrostruktur, Textur) gezeigt und diskutiert. Der Einfluss der Mo-Schicht auf Schichten, welche auf ihr abgeschieden werden, wird ebenfalls dargelegt.

Im zweiten Abschnitt des Kapitels werden die Untersuchungen des Spannungszustandes und des Kornwachstums der CuInS₂-Dünnschicht gezeigt. Dabei wird das Wachstum unter verschiedenen Gesichtspunkten analysiert. Mit Hilfe von Abbruchexperimenten, Cu-Variationen und kombinierter Spannungs- und Mikrostrukturanalysen während des Kornwachstum können neue Erkenntnisse über das Kornwachstum der CuInS₂-Phase gewonnen werden. Zusätzlich wird der Spannungsverlauf der CuInS₂-Phase während eines Sulfurisierungsprozesses gezeigt.

In **Kapitel 6** wird zunächst die entwickelte Methode zur *in situ* Spannungsanalyse hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit diskutiert. Anschließend werden die aus Kapitel 5 gewonnenen Erkenntnisse über die Mo-Schichten im Zusammenhang mit der Dünnschichtsolarzelle erörtert. Des Weiteren wird der Zusammenhang zwischen Spannungs- und Mikrostrukturentwicklung während des Kornwachstums der CuInS₂-Phase diskutiert.

Kapitel 7 fasst die wesentlichen Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Arbeit zusammen und schließt mit einem Ausblick ab.

Kapitel 2

Stand der Erkenntnisse

Kernpunkte der Arbeit sind Untersuchungen des Spannungszustandes und der Mikrostruktur von CuInS_2 - und Molybdän-Dünnschichten während der Durchführung von Heizprozessen. Dieses Kapitel beschreibt die theoretischen Grundlagen der zu untersuchenden Materialien sowie der verwendeten Untersuchungsmethoden. Zu Beginn wird die Chalkopyritsolarzelle und die für die Arbeit wichtigen Herstellungsprozesse der Dünnschichten erläutert. Im Anschluss werden die verschiedenen Ursachen für Eigenspannungen, welche in Dünnschichten auftreten können, kurz dargestellt. Außerdem wird erläutert, wie die Spannungen mittels Diffraktionsmethoden ermittelt werden können. Zusätzlich wird ein kurzer Überblick über die Mikrostrukturbestimmung mit Hilfe der Profilanalyse sowie über die röntgenographische Texturanalyse gegeben.

2.1 Die Chalkopyritsolarzelle

In einer Solarzelle werden aufgrund der Absorption der Photonen Elektron-Loch-Paare generiert, welche als Ladungsträger agieren (Elektronen im Leitungsband und Löcher in Valenzband). Die Energie des einfallenden Photons muss ausreichen, um die Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband anzuregen, d. h. die Energie muss größer sein als die Bandlücke des Halbleitermaterials. Die generierten Ladungsträger werden durch ein internes elektrisches Feld, welches aufgrund des pn-Übergangs erzeugt wird, bzw. durch einen Gradienten im elektrochemischen Potential der Ladungsträger getrennt. Dabei driften die Löcher ins p- und die Elektronen ins n-Material, wobei das p-Gebiet positiv und das n-Gebiet negativ aufgeladen wird. Die durch die Änderung der potentiellen Energie der Elektronen und Löcher entstehende positive Spannung über den pn-Kontakt kann von außen abgegriffen werden. Der generierte Photostrom sowie die entstehende Spannung der Solarzelle wird durch Verluste reduziert (z. B. strahlende Rekombination, Rekombination an den Grenzflächen oder Störstellenrekombination).

Cu(In,Ga)(S,Se)_2 ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 1 bis 2.5 eV, wobei die Bandlücke des CuInS_2 bei 1.5 eV und die des CuGaS_2 bei 2.5 eV liegt. Die Bandlücke ist näherungsweise linear vom Ga-Gehalt abhängig. Chalkopyrite sind aufgrund des hohen Absorptionsgrades und die damit verbundenen Schichtdicke von ca. 2 μm sehr gut als Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen geeignet [1]. Der pn-Übergang wird in Chalkopyritsolarzellen durch zwei unterschiedliche Materialschichten auf beiden Seiten des pn-Übergangs realisiert, wodurch diese zu den Hetero-Übergangs-Solarzellen gehören. Chalkopyritsolarzellen erreichen zum gegenwärtigen Zeitpunkt einen Laborwirkungsgrad größer 20 % [8]. Die Zelle ist durch mehrere Dünnschichten aufgebaut, welche jeweils einen wichtigen Beitrag zur Solarzelle liefern.

Das einfallende Licht trifft auf den Frontkontakt, welcher aus transparenten ZnO-Schichten mit einer Bandlücke von 3.3 eV (n-Typ) aufgebaut ist. Diese Schichten bestehen aus einer intrinsischen ZnO-Schicht (i-ZnO) und einer mit Aluminium dotierten ZnO-Schicht (ZnO:Al). Als Pufferschicht zum Absorber wird meist CdS verwendet. Aufgrund der Bandlücke von ca. 2.4 eV dient die Pufferschicht zur besseren Bandanpassung zwischen Absorber und Frontkontakt, aber auch als Schutz des Absorbers bei der Herstellung des Frontkontaktes [9]. Das einfallende Licht wird hauptsächlich in der Absorberschicht der Solarzelle absorbiert, welche aus dem p-Halbleiter Cu(In,Ga)(S,Se)_2 besteht. Der Rückkontakt der Solarzelle besteht aus Molybdän, welches mit

einem Sputterverfahren auf das Substrat abgeschieden wird. Als Substrat werden Kalk-Natron-Glas (engl. *Soda-Lime-Glass SLG*) aber auch Polyamidfolien für flexible Solarzellen verwendet. Zur Kontaktierung und verbesserten Stromabführung wird auf dem Frontkontakt Ni/Al Kontaktfinger aufgebracht. Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Aufbau einer Chalkopyritsolarzelle. Neben dem Aufbau sind die Kristallstrukturen der Molybdän und CuInS₂-Schicht abgebildet.

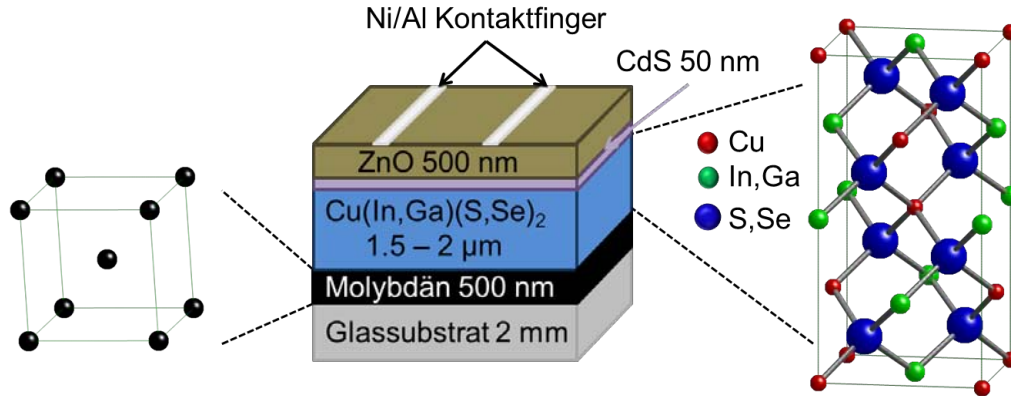


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Chalkopyritsolarzelle mit den zugehörigen Kristallstrukturen der Molybdän-schicht (kubisch raumzentriert) und der Cu(In,Ga)(S,Se)₂-Absorberschicht (tetragonal)

Während das Molybdän ein kubisch raumzentriertes polykristallines Metall ist [10], kristallisiert Cu(In,Ga)(S,Se)₂ in der tetragonalen Chalkopyritstruktur aus, welche der Raumgruppe I4₂d angehört [11]. Tabelle 2.1 stellt einige wichtige Materialparameter der Molybdän- sowie CuInS₂-Dünnschicht dar.

Tabelle 2.1: Übersicht der Materialparameter von Molybdän und CuInS₂. Die diffraktionselastischen Konstanten (DEK) der Materialien sowie das Elastizitätsmodul und die Poissonzahl ν des CuInS₂ wurden aus den Einkristallkonstanten nach dem Elshelby/Kröner-Modell [12, 13] berechnet.

	Molybdän	CuInS ₂
Gittertyp	kubisch raumzentriert	tetragonal
Raumgruppe	Im3m	I4 ₂ d
Gitterkonstante a [nm]	0.3147 [10]	0.5521
c [nm]		1.1135 [14]
E-Modul [GPa]	323.2 (20 °C) - 301.9 (500 °C) [15]	65.48 (siehe Abschnitt 5.2.3)
ν	0.31	0.331
α [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	5.21 (25 °C) - 5.79 (500 °C) [16]	9.62 (siehe Abschnitt 5.2.3)
Einkristallkonstanten [10 ⁴ MPa]	$c_{11} = 47$ $c_{12} = 16.8$ $c_{44} = 10.7$ [17]	$c_{11} = 8.37$, $c_{12} = 5.44$, $c_{13} = 5.48$, $c_{33} = 8.45$, $c_{44} = 3.45$, $c_{66} = 3.39$ [18]
DEK [10 ⁻⁶ MPa]	Mo-110: $s_1 = -0.98$ $1/2s_2 = 4.17$	CIS-112: $s_1 = -3.99$ $1/2s_2 = 17.16$

In der Chalkopyritstruktur bilden die Schwefel- bzw. Selenionen, welche die Anionen des Systems sind, eine Tetraederkonstellation, die jeweils ein Kation (Cu^+ , In^{3+} und Ga^{3+}) einschließen. Aufgrund der verschiedenen Kationenelemente ergeben sich unterschiedliche Bindungslängen zwischen den Anionen und Kationen, was zu einer Verzerrung entlang der c-Achse führt. Die tetragonale Verzerrung ($\Delta = 1 - c/2a$) hat Auswirkungen auf die Mikrostruktur der Schicht [19], wobei das c/a-Verhältnis für CuGaS_2 mit 1.948 am kleinsten und für CuInS_2 mit 2.016 am größten ist [11]. Da das Kationenuntergitter aus unterschiedlichen Elementen besteht, können andere Ordnungssequenzen des Gitter auftreten. Eine dieser Ordnungen ist die Cu-Au-Ordnung [20, 21]. Dabei ist das Anionengitter zur Chalkopyritstruktur unverändert. Entlang der [001]-Richtung alternieren die Kationen, wobei jedes Anion von zwei In- und zwei Cu-Kationen umgeben ist (siehe Abb. 2.2 a)).

Neben den stöchiometrischen Phasen können bei der Herstellung der Chalkopyrite Defektphasen entstehen. Im Selensystem ist die wichtigste Defektphase CuIn_3Se_5 , wobei im Schwefelsystem die Spinellphase CuIn_5S_8 -Phase von Bedeutung ist [22] (siehe Abb. 2.2 b)). Beide Phasen treten in der Cu-armen ($[\text{Cu}]/[\text{In}] < 1$) Region des Phasendreieckes auf. Als weiterführende Literatur zum Thema Phasenbeziehungen in den Cu-In,Ga-S-Se-Systemen wird auf die Arbeiten von Stephan [21] und Pietzker [23] verwiesen.

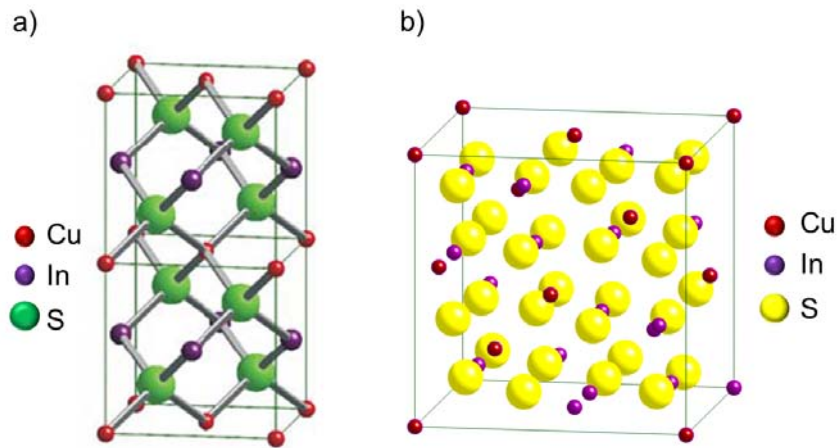


Abbildung 2.2: Kristallstruktur der a) Cu-Au-Ordnung der Chalkopyritstruktur und b) die Spinellstruktur der CuIn_5S_8 -Phase [21]

Das Absorbermaterial besteht aus $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}, \text{Se})_2$ mit $x = 0 \dots 1$. Dabei kann In durch Ga ersetzt werden, was zu einer größeren Bandlücke im Material führt [24]. Die effektivsten Solarzellen werden im Selensystem bei einem $[\text{Ga}]/[\text{In} + \text{Ga}]$ -Verhältnis von 25 - 30 % erreicht. Bei dieser Konzentration ist das c/a-Verhältnis gleich 2, wodurch die Defektkonzentration reduziert wird [25]. In den einzelnen Herstellungsverfahren kann Ga unterschiedlich zugeführt werden, was einen unterschiedlichen Ga-Gradienten in den Schichten verursachen kann. Ein Ga-Gradient in Richtung des Rückkontaktes verbessert die Zelleigenschaften (höhere Leerlaufspannung und höherer Photostrom) [26, 27], da Rekombinationsverluste am Rückkontakt durch eine Vergrößerung der Bandlücke verringert werden. Darüber hinaus weisen die effektivsten Solarzellen eine (204)/(220)-Vorzugsorientierung auf [28, 29]. Die meisten Chalkopyritsolarzellen hingegen zeigen eine (112) bzw. eine regellose Textur. Dies liegt daran, dass in den Chalkopyriten die stabilste Oberfläche die (112)-Oberfläche ist [30, 31]. Die (204)/(220)-Oberfläche hat eine größere Oberflächenenergie als die (112)-Oberfläche. Abhängig von der Komposition des Chalkopyritkristalls wird die Kation terminierte (112)-Oberfläche aufgrund der Bildung von Cu-Leerstellen V_{Cu} in Cu-armen Bereich und von Cu_{In} -Fehlplatzdefekten in der Cu-reichen Region stabilisiert [31].

Im Selensystem wurde gezeigt, dass zusätzlich die Korngröße und der Ga-Gehalt gekoppelt sind [25], wobei bei einem Ga-Gehalt von 25 % die größten Körner erreicht werden konnten. Die

effektive Korngröße der Chalkopyritschicht kann die Effizienz der Solarzelle beeinflussen [32], wobei große Körner keine notwendige Bedingung für eine hohe Effizienz sind [33]. Modelle, welche das Kornwachstum in den Chalkopyritschichten beschreiben, werden in Abschnitt 2.1.3 dargelegt. Der Mechanismus des Kornwachstums im CIGS-System ist jedoch noch nicht richtig verstanden und soll in dieser Arbeit näher untersucht werden. Die durch die Korngröße bedingte Anzahl an Korngrenzen beeinflussen den Ladungsträgertransport im Material, da die Korngrenzen als Rekombinationszentren fungieren können [34]. Die Eigenschaften von Korngrenzen und ihr Einfluss auf die Chalkopyritsolarzelle wurde in den letzten Jahren eingehend studiert [35, 36, 19, 37].

An den Korngrenzen in der Cu(In,Ga)(S,Se)_2 -Dünnschicht aber auch im Molybdän [38] kann sich zusätzlich Natrium anlagern, welches bei der Herstellung der Absorberschicht aus dem Glassubstrat diffundiert [39, 40]. Eine gewissen Konzentration an Na im Absorbermaterial (ca. 0.1 at%) führt zu einer Verbesserung der Zelleigenschaften und damit zu einer höheren Effizienz der Solarzelle [41]. Aus diesem Grund gibt es zahlreiche Untersuchungen, die sich mit dem Na-Gehalt und dessen Einfluss auf die Dünnschichten beschäftigen [42, 38, 43, 40]. Es konnte gezeigt werden, dass bei Anwesenheit von Na während des Herstellungsprozesses der Cu(In,Ga)Se_2 -Schicht die Korngröße, die Vorzugsorientierung und die Reaktionsrate beeinflusst wird. Zusätzlich reduziert Na die Metaldiffusion in der wachsenden Schicht, was zu einem ungewollten Ga-Gradienten führen kann [1]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass in Anwesenheit von Na das Wachstum der MoSe_2 -Phase am Rückkontakt gefördert ist.

Die Kontrolle der Na-Zuführung gestaltet sich bis heute schwierig, da die Diffusion aus dem Glassubstrat auch von der Mo-Schicht abhängt [44]. Die Suche nach geeigneten Substraten, Barrierschichten und der optimalen Na-Zuführung sind Fragen der aktuellen Forschung [45, 46, 47]. In CuInS_2 -Schichten haben Na-Einlagerungen im Material keine entscheidende Auswirkungen auf die Zelleigenschaften [2]. Hingegen konnte bei Cu(In,Ga)S_2 -Schichten gezeigt werden, dass die Löcherdichte bis zu einer Na-Konzentration von 10^{17} cm^{-3} ansteigt und danach konstant bleibt [48], wobei der Wirkungsgrad der Schichten mit höherer Na-Konzentration größer ist.

Molybdän findet als Rückkontakt in den Chalkopyritsolarzellen seine Anwendung. Zur Herstellung dieser Schicht wird der Sputterprozess verwendet, welcher z. B. den Spannungszustand in der Mo-Schicht beeinflussen kann (siehe Abschnitt 2.1.1 und 2.2.1). Scofield *et al.* [49] haben in ihrer Arbeit den Na-Gehalt in der Mo-Schicht und den darüberliegenden CuInSe_2 -Schichten analysiert. Sie fanden, dass Mo-Schichten, welche mit einem höheren Sputterdruck hergestellt wurden, kleinere Körner besitzen, poröser sind und ein höheres Na-Level haben als solche, welche bei geringeren Sputterdrücken hergestellt wurden. Gleichzeitig fanden sie, dass der Na-Gehalt in der CIGS-Absorberschicht unabhängig von den Mo-Eigenschaften sind. Rockett *et al.* [50] bestätigten diesen Befund, bei der Annahme, dass, wenn genügend Na in der Mo-Schicht enthalten ist, die Na-Konzentration in der CIGS-Schicht unabhängig von der Na-Konzentration im Mo ist. Zusätzlich zu der Na-Konzentration und des Spannungszustandes in den Mo-Schichten wird in dieser Arbeit die Mikrostruktur und die Textur der Mo-Schicht in Abhängigkeit des Sputterdruckes untersucht, da diese Eigenschaften Einfluss auf die Absorberschicht haben können.

Über den Einfluss des Rückkontaktes Molybdän auf die Absorberschicht ist bisher nur wenig bekannt. So haben beispielsweise Yoon *et al.* [44], Contreras *et al.* [51] und Bodegard *et al.* [52] die Abhängigkeit der Vorzugsorientierung der CI(G)Se -Schicht von der Mo-Schicht untersucht. Andere Parameter, welche Auswirkungen auf die CIGS Textur haben können, sind der Selen-Druck, die Na-Konzentration und die Substrattemperatur bei der Absorberherstellung. Bodegard *et al.* beschrieben, dass Na eine (112)-Orientierung der CIGS-Schicht fördert. Contreras *et al.* fanden in ihrer Arbeit, dass sich eine (112)-Vorzugsorientierung in der CIGS-Schicht ausbildet, wenn diese auf einem amorphen Substrat abgeschieden wurde. Eine (204/220)-Orientierung der CIGS-Schicht konnte erzielt werden, wenn diese auf einer Mo-Schicht, welche eher dichter, fast ohne Poren und mit wenig Na an der Oberfläche, aufgebracht wurde. Im Gegensatz dazu fanden Yoon *et al.*, dass sich eine (204/220)-CIGS-Orientierung eher bei Mo-Schichten mit einer geringeren Korndichte ausbildet.

2.1.1 Herstellungsprozess der Molybdänschicht

Der Rückkontakt der Chalkopyritsolarzellen ist ein wichtiger Bestandteil des Bauelementes. Das Material, welches als Rückkontakt genutzt wird, muss verschiedenen Anforderungen genügen: Neben den guten elektrischen Eigenschaften sollte das Rückkontaktmaterial weitgehend chemisch inaktiv gegenüber den verwendeten Elementen der Absorberschicht sein [53, 3]. Außerdem sollte es nicht während der einzelnen Zellproduktionsschritten in die Absorberschicht diffundieren, aber gleichzeitig die Diffusion von Natrium aus dem Glassubstrat erlauben [39], da dieses in hinreichender Konzentration einen positiven Einfluss auf die Zelleigenschaften hat. Mehrere Metalle wurden auf ihre Tauglichkeit als Rückkontakt untersucht, wobei sich Molybdän (Mo) durchgesetzt hat, da dieses viele der gewünschten Eigenschaften mitbringt. Aus diesem Grund gab es in den letzten Jahren Bestrebungen, Mo als Rückkontakt für die Solarzellen zu optimieren [54, 53, 3]. Der Herstellungsprozess und die damit verbundenen Eigenschaften stehen dabei an erster Stelle.

Die Herstellung der Molybdänschichten erfolgt mit Hilfe der Kathodenzerstäubung (im Folgenden als Sputterverfahren bezeichnet). Beim Mechanismus des Sputterns werden Argonionen in einem elektrischen Feld beschleunigt und treffen mit hoher Energie auf das Target, welches aus dem Material besteht, aus dem die Schichten hergestellt werden sollen. Dabei schlagen die Argonionen durch den Impuls- und Energieübertrag Atome aus dem Target, welche in die Gasphase übergehen. Die gesputterten Atome verteilen sich in der Sputterkammer und erzeugen auf dem Substrat die gewünschte Schicht. Das Verfahren wird in einer Vakuumkammer realisiert. Eine schematische Abbildung des Magnetron-Sputterprozesses ist in Abb. 2.3 dargestellt.

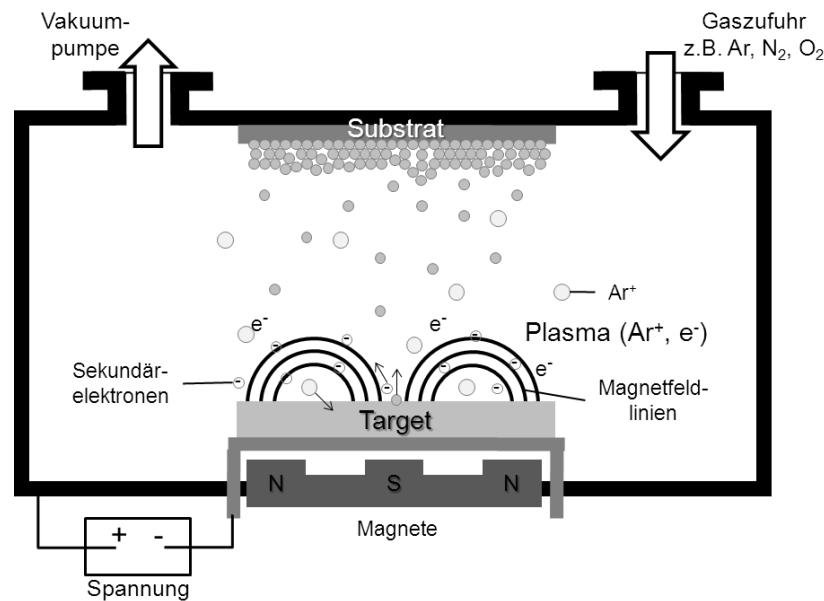


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Magnetron-Sputterverfahrens

Das Substrat wird in die Vakuumkammer eingeschleust, welche auf ca. $1 \cdot 10^{-7}$ mbar evakuiert ist. Aufgrund der angelegten Spannung zwischen Target und Substrat wird nach dem Einlassen des Argongases ein Plasma gezündet, was zur Erzeugung von Argonionen führt. Diese werden zum Target beschleunigt und setzen neben neutralen Atomen des Targets auch Sekundärelektronen frei, die weitere Argonatome ionisieren können. Die gesputterten Teilchen bewegen sich aufgrund ihrer beim Zerstäubungsprozess erfahrenen kinetischen Energie in Richtung ihres Impulses vom Target weg hin zum gegenüberliegenden Substrat. Je nach Dichte der Argonionen werden die Atome auf dem Weg zum Substrat unterschiedlich stark gestreut, wodurch sie mit unterschiedlicher Energie und aus unterschiedlicher Richtung auf das Substrat auftreffen. Die

thermische Belastung der Substrate bleibt aufgrund der Abscheidung bei Raumtemperatur gering. Es können jedoch Temperaturen bis ca. 150 °C am Substrat erreicht werden [38].

Für die in dieser Arbeit hergestellten Molybdänschichten kommt eine DC Magnetronsputteranlage zur Anwendung. In einer Magnetronsputteranlage wird das elektrische Feld zusätzlich mit einem magnetischen Feld überlagert, was zu einer erhöhten Ionisationsrate und damit zu einer höheren Beschichtungsrate führt. Diese wird dadurch erreicht, dass die Sekundärelektronen aufgrund der Einwirkung des magnetischen und elektrischen Feldes auf Zykloidenbahnen gezwungen werden und damit eine längere Verweildauer über dem Target besitzen. Die Wahrscheinlichkeit einer erneuten Ionisation in diesem Bereich wird deutlich erhöht. Ein positiver Effekt ist auch, dass geringere Sputterdrücke verwendet werden können, womit die gesputterten Atome weniger gestreut werden und eine gleichmäßigere und kompaktere Schicht erzeugt werden kann als bei konventionellen Sputterverfahren.

Das Sputtern und damit die Eigenschaften der entstehenden Schicht werden durch viele Einflussfaktoren bestimmt. Dabei hat der Abstand zwischen Target und Substrat, die Leistung des elektrischen Feldes zwischen Target und Substrat, der Gasdruck (meist Argon), aber auch die Sputterdauer, mögliche zusätzliche Gase (Reaktives Sputtern) oder eine Bias-Spannung einen Einfluss auf die gesputterte Schicht. Für eine optimale Schicht müssen alle Parameter berücksichtigt und optimiert werden. In dieser Arbeit werden der Spannungszustand, die Mikrostruktur und die Textur der Mo-Schicht in Abhängigkeit des Sputterdruckes untersucht. Diese Eigenschaften des Mo können Einfluss auf die Absorberschicht haben, was zusätzlich analysiert wird.

2.1.2 Herstellungsprozesse der Chalkopyritschicht

Die Chalkopyritschicht kann mit Hilfe mehrerer Prozesse hergestellt werden [1]. Neben dem Ko-Verdampfungsprozess ist vor allem der RTP-Prozess (*rapid thermal processing*) von industrieller Bedeutung [55]. Dabei erreichen die Cu(In,Ga)S₂-Solarzellen, welche mittels des RTP-Prozesses hergestellt wurden, einen Laborwirkungsgrad von ca. 12.8 % [56], wohingegen mittels des PVD-Verfahrens hergestellte CIGS-Solarzellen einen Wirkungsgrad von 12.3 % erreichen [57]. Die mit Hilfe des PVD-Prozesses hergestellten Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen erreichen einen höheren Wirkungsgrad (über 20 %) [8]. Dies ist eine direkte Folge der besseren Prozesskontrolle bei Verdampfungsprozessen und damit einer kontrollierteren Schichtformation. Obwohl beide Herstellungsverfahren fundamental verschieden voneinander sind, werden ähnliche Schichten abgeschieden, solange folgende Bedingungen während der Herstellung erfüllt sind [1]:

- Eine Substrattemperatur von ca. 500°C sollte erreicht werden.
- Die Schichtkomposition sollte Cu-arm sein ($([Cu]/[III] < 1)$, III beschreibt die Gruppe III-Elemente), im Schwefelsystem ist das nicht notwendig.
- Chalkogen sollte im Überschuss angeboten werden.
- Das $[Ga]/([Ga]+[In])$ -Verhältnis sollte zwischen 0.2 und 0.3 liegen.
- Na sollte in einem Prozessschritt zugeführt werden (im Schwefelsystem nicht notwendig).

Chalkopyrite auf der Basis von Schwefel werden hauptsächlich mittels des RTP und solche auf der Basis von Selen mittels des PVD-Prozesses hergestellt. Beide Prozessvarianten werden in dieser Arbeit zur Probenherstellung genutzt und sollen im Folgenden näher erläutert werden.

RTP-Prozess: Der RTP-Chalkogenisierungsprozess wird in zwei Prozessschritte unterteilt [58]. Zuerst werden mit Hilfe des Sputterprozesses sogenannte Vorläuferschichten bestehend aus Glas/Mo/(Cu,In,Ga) hergestellt. In einem zweiten Schritt werden die metallischen Vorläuferschichten, welche ein $[Cu]/([In]+[Ga]) > 1$ besitzen, in einer Selen und/oder Schwefelatmosphäre thermisch nachbehandelt. Dabei wird elementares Chalkogen zusammen mit dem Schichtstapel

in einer Vakuumreaktionskammer in wenigen Minuten (2 – 5 min) auf ca. 500 bis 600 °C erhitzt. Während dieses Prozesses kommt es zu verschiedenen Phasenbildungen, welche in den Arbeiten von Klopmann [59], Neisser [60], Mainz [27] sowie Rodrigues-Alvarez [5] eingehend untersucht wurden. Dabei wurden in Abhängigkeit von der Anfangszusammensetzung, des Chalkogendruckes oder der Temperatur verschiedene Reaktionspfade gefunden.

Der komplexe Schichtwachstumsmechanismus, welcher zu einer CuInS₂-Schicht führt, kann laut Neisser [60] und Rodrigues-Alvarez [5] in drei bis fünf Teilschritte unterteilt werden, wobei jeder Mechanismus eine andere Auswirkung auf die Schichtmikrostruktur hat [5]:

- Durchmischung der abgeschiedenen Metallschichten und Bildung von Metalllegierungen
- Sulfurisierung einer Metalllegierung (Einbau des Schwefels aus der Gasphase)
- Reaktion zwischen den Sulfiden
- Rekristallisation der CuInS₂-Dünnschicht
- Interdiffusion der Sulfide

In der vorliegenden Arbeit wird der Rekristallisationsprozess der CuInS₂-Dünnschicht näher untersucht. Die bestehenden Modelle für das Kornwachstum werden in Abschnitt 2.1.3 erläutert.

PVD-Prozess: Der PVD-Prozess (*physical vapor deposition*) ist ein Ko-Verdampfungsprozess, bei dem die benötigten Elemente (Cu, In, Ga, Se oder S) simultan verdampft werden und zu der gewünschten Schicht reagieren. Der Prozess kann in zwei oder mehreren Stufen unterteilt werden. Zusätzlich gibt es unterschiedliche Vorgehensweisen je nach dem, ob im Selen- oder im Schwefelsystem gearbeitet wird.

Im **Selensystem** wird hauptsächlich der 3-Stufenprozess verwendet, welcher im Folgenden erläutert wird. Die Chalkopyritabscheidung findet in diesem Prozess in drei Phasen mit unterschiedlicher Substrattemperatur und Abscheiderate statt. Während der gesamten Beschichtungsdauer wird Se im Überschuss angeboten. In der ersten Stufe werden bei einer Temperatur T₁ von ca. 300 °C die Elemente (In, Ga) und Se verdampft, wobei die (In,Ga)₂Se₃-Phase gebildet wird. Das Ende der ersten Stufe ist erreicht, sobald die (In,Ga)₂Se₃-Dünnschicht die gewünschte Dicke aufweist. In der zweiten Stufe wird die (In, Ga)-Verdampfung beendet und Cu bei einer höheren Substrattemperatur T₂ von ca. 500 – 550 °C angeboten. Dabei reagieren Cu und Se mit der (In,Ga)₂Se₃-Dünnschicht über Cu-arme Zwischenphasen zu einer Cu(In,Ga)Se₂-Schicht. Sobald eine Cu-reiche Schicht ($[Cu]/([In]+[Ga]) > 1$) erreicht ist, wird die Cu-Zufuhr beendet und die dritte Prozessstufe beginnt. Dabei wird erneut (In,Ga) und Se angeboten, so dass die Schichtzusammensetzung am Ende des Prozesses Cu-arm ist ($[Cu]/([In]+[Ga]) < 1$). Abbildung 2.4 zeigt schematisch den Aufbau eines Ko-Verdampfungsprozesses und das während eines 3-Stufenprozesses verwendete Temperatur- und Abscheideprofil.

Im Gegensatz zum Selensystem wird im **Schwefelsystem** die CuInS₂-Schicht während oder gegen Ende des Herstellungsprozesses unter Cu-reicher Bedingung abgeschieden [4]. Die einfachste Variante ist die simultane Evaporation aller Elemente mit einer konstanten Rate, während das Substrat geheizt wird. Dies führt zu effizienten Solarzellen, ist aber aufgrund der unzureichenden Reproduzierbarkeit nicht die optimale Lösung, um die Sekundärphase Cu_xS an der Oberfläche zu erhalten. Die bei einer Cu-reichen Herstellung entstandenen Sekundärphase Cu_xS wird mit Hilfe von KCN-Ätzen entfernt.

Ähnlich zum Selensystem existieren Mehr-Stufen-Prozesse, wobei die Ga-Anreicherung in den Schichten von den jeweiligen Prozessparametern abhängt [57]. In einem 2-Stufen-Prozess werden zuerst Indium, Gallium und Schwefel bei geringerer Substrattemperatur und in einem zweiten Schritt Kupfer und Schwefel verdampft. Dabei erhält man nur die ternären Dünnschichten, wobei eine In-reiche Phase auf einer Ga-reichen Phase aufwächst [57]. Eine Interdiffusion der ternären

Komponenten in Abhängigkeit von Substrattemperatur und Prozesszeit führt zu den endgültigen Ga-Tiefenverteilungen.

Wenn in der ersten Stufe Cu in geringer Konzentration mit angeboten wird, wird die sequenzielle Bildung der ternären Schichten verhindert und ein homogenerer Ga-Gradient kann sich einstellen. Erklärt werden kann dies aufgrund der verschiedenen Wachstumsmechanismen bei Anwesenheit von Cu in der ersten Stufe.

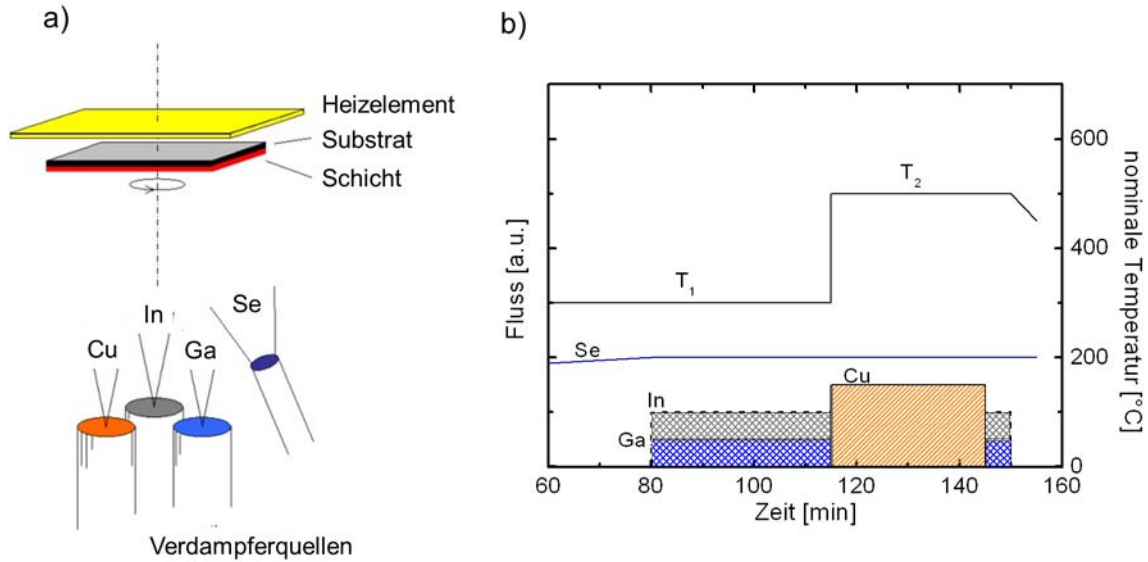


Abbildung 2.4: a) Schematische Darstellung des Aufbaues einer Ko-Verdampfungsanlage
b) Temperatur- und Elementprofil eines 3-Stufenprozesses nach [61]

2.1.3 Kornwachstumsmodelle der Chalkopyritphase

Während des Herstellungsprozesses der CuInS₂-Dünnschicht durchläuft die CuInS₂-Phase einen Kornwachstumsprozess. Im RTP-Prozess wurde dieser von Neisser [60] und Rodriguez-Alvarez [5] als Rekristallisation bezeichnet. Die Rekristallisation definierten sie als eine Bildung einer neuen Mikrostruktur mit einer Vergrößerung der morphologischen Korngröße der Phase. Es gibt verschiedene Ansätze um den Prozess der Rekristallisation zu beschreiben.

Beim **topotaktischen Ansatz** (topotaktisch: dreidimensionale Ähnlichkeit der Strukturen) wird davon ausgegangen, dass eine topotaktische Reaktion zwischen der Sekundärphase Cu_{2-x}Se und der CuInSe₂-Phase für den Kornwachstum verantwortlich ist [62]. Dabei fördert die dreidimensionale Beziehung des Se-Anion-Untergitters der beiden festen Phasen den Kationentransport. Nach der Reaktion entsteht eine metastabile CuInSe₂-Phase, welche sich in eine stabile Chalkopyritstruktur transformiert. Der CuInSe₂-Kristallit wächst aufgrund der Reaktion der festen Phase Cu₂Se und dem In, welches in der Flüssigphase Cu-Se gelöst ist [62]. Die feste Cu₂Se-Phase koexistiert mit der Cu-Se-Flüssigphase. In Arbeiten von Abou-Ras wird darüber hinaus postuliert, dass eine „Null“-Gitterfehlانpassung der beiden festen Phasen mit größeren Körnern korreliert ist [25]. Die Gitteranpassung verbessert den Kationentransport aus der Flüssigphase über die feste Cu_{2-x}Se-Phase in das wachsende CuInSe₂-Korn. Der „**Flüssigphasenansatz**“ wurde bereits 1993 von Klenk *et al.* postuliert [63].

Ein weiterer Ansatz, bei dem die Sekundärphase keine Rolle spielt, ist der „**bulk-diffusion**“-Ansatz. Dieser Ansatz basiert auf der Annahme, dass die Mobilität der Korngrenzen mit der Diffusion im Bulkmaterial korreliert [5]. Erhöht man die Beweglichkeit der diffundierenden Atome, wird dadurch die Korngrenzenmobilität und damit das Kornwachstum gefördert. Eine Möglichkeit dies zu erreichen, besteht darin, die Konzentration an Defekten im Material, welche für die Diffusion wichtig sind, zu erhöhen.

Das Kornwachstum der CuInS_2 -Phase wurde von Neisser und Rodriguez-Alvarez in ihren Arbeiten studiert. Neisser untersuchte das Kornwachstum von Cu(In,Ga)S_2 bei der sequentiellen Herstellung (reaktives Anlassen von Metall-Vorläuferschichten). Er geht davon aus, dass die Sekundärphase Cu_2S eine entscheidende Rolle im Kornwachstumsprozess spielt. Die CuInS_2 -Phase rekristallisiert auf der Basis einer sich bewegenden, „quasi-flüssigen“ Cu_2S -Phase. Zusätzlich findet eine Verbesserung der Kationordnung statt [60]. Neisser erweitert das Modell des topotaktischen Ansatzes um die Aussage, dass die Löslichkeit von CuInS_2 in Cu_2S entscheidend für den Rekristallisationsprozess ist.

Rodriguez-Alvarez hingegen stellte fest, dass die Sekundärphase Cu_2S zwar das Kornwachstum unterstützt, aber nicht zwingend dafür notwendig sei. Er untersucht den Rekristallisationsprozess, indem er diesem Prozess von anderen Prozessen während des RTP-Herstellung isoliert. Dabei wird feinkörniges CuInS_2 mit einer CuS -Schicht beschichtet und anschließend in einer Vakuumkammer erhitzt. Sein Modell basiert auf drei Stufen, welche es erlauben verschiedene Reaktionswege für den Rekristallisationsprozess zu modellieren [64, 5]. Die CuIn_5S_8 -Phase, welche sich während des Schichtwachstums bildet, muss verbraucht werden, bevor die CuInS_2 -Phase wachsen kann. Nach dem Kornwachstum befinden sich die Kationen in der metastabilen Cu-Au-Ordnung, welche sich im letzten Schritt des Rekristallisationsprozesses in die stabile Chalkopyritstruktur transformiert. Außerdem wird postuliert, dass bei Abwesenheit der CuIn_5S_8 -Phase aber bei genügend vorhandenen Kationleerstellen ein Kornwachstum auch ohne Cu_2S -Phase stattfinden würde.

Rodriguez-Alvarez konnte zeigen, dass für das Kornwachstum der CuInS_2 -Phase die Sekundärphase Cu_2S (kubisch flächenzentriert) nicht notwendigerweise vorhanden sein muss, wenn eine andere Phase (z. B. kubisch raumzentriertes Ag_2S) als Schicht vorhanden ist [65]. Der Rekristallisationsprozess konnte mit Hilfe eines CuInS_2/Ag -Schichtstapels ausgelöst werden. Entscheidend für den Prozess ist das Konzentrationsverhältnis der Gruppe I-Elemente zu den Gruppe III-Elemente ($[\text{I}]/[\text{III}]$ -Verhältnis) der Gesamtschicht. Es bestimmt den Temperaturbereich des Wachstumsprozesses. Eine Verschiebung des Rekristallisationsprozesses zu niedrigeren Temperaturen kann mit der Legierung mit elementaren Silber realisiert werden.

Trotz der zahlreichen Untersuchungen sind die treibenden Kräfte und auch der Mechanismus des Kornwachstums in der Chalkopyritphase an sich noch weitgehend unverstanden. Dies und die Unterscheidung der beiden Modelle (Cu_2S notwendig für das Kornwachstum oder nicht) bzw. die Rolle der Sekundärphase Cu_2S wird im Rahmen dieser Arbeit studiert.

2.2 Eigenspannungen in Dünnschichtsystemen

Die Kenntnis der Eigenspannungen in einem Werkstoff ist von maßgeblicher Bedeutung, da diese das Werkstoffverhalten je nach Art und Betrag beeinflussen können. In dünnen Schichten können beispielsweise hohe Druckeigenspannungen die Verschleißfestigkeit erhöhen, aber auch das Abplatzen der Schichten hervorrufen. Zugeigenspannungen hingegen können zu Rissbildungen in den Schichten führen.

Eigenspannungen sind Spannungen, die in einem abgeschlossenen System vorliegen, auf das keine äußeren Kräfte und Momente einwirken [66]. Sie können nach verschiedenen Kriterien klassifiziert werden. Zum einen können sie nach den Entstehungsursachen eingeteilt werden [67], z. B. in thermische Eigenspannungen oder Umwandlungseigenspannungen. Zum anderen können Eigenspannungen aber auch unter technologischen Gesichtspunkten betrachtet werden, wie z. B. Bearbeitungs-, Füge- und Schleifeigenspannungen. Eine weitere Einteilungsmöglichkeit, welche besonders in der röntgenographischen Messtechnik Anwendung findet, ist die Definition nach der Reichweite, wobei die Eigenspannungen in Eigenspannungen I. bis III. Art unterteilt werden [66]. Neben Eigenspannungen können Lastspannungen, welche durch äußere Kräfte verursacht werden, im Material vorliegen und sich nach dem Superpositionsprinzip mit den Eigenspannungen überlagern [6]. Zusätzlich können Eigenspannungen in intrinsische und extrinsische Spannungen unterteilt werden [68], welche im Folgenden erläutert werden.

2.2.1 Intrinsische Eigenspannungen

Ursache für intrinsische Eigenspannungen in Dünnschichten sind Gitterdefekte, welche bei der Herstellung der Schicht in diese eingebracht werden. Aufgrund ihrer Komplexität lassen sich intrinsische Eigenspannungen nicht einfach bestimmen [68]. Die Spannungsentstehung während des Schichtwachstums wurde in vielen Arbeiten analysiert [69, 70, 71] und hängt von zahlreichen Einflussfaktoren ab. Das gewählte Abscheideverfahren bzw. dessen Parameter (z. B. Abscheidetemperatur oder Abscheiderate), aber auch der Einbau von Fremdatomen oder die kinetische Energie der Atome, die auf die Oberfläche der abzuschheidenden Schicht auftreffen, gehören zu den Einflussfaktoren.

Für gesputterte Dünnschichten können die intrinsischen Spannungen sowohl Druck- als auch Zugspannungen sein [71, 54]. Druckspannungen können mit Hilfe des „atomic peening“ Modells erklärt werden [71, 72]. Während des Sputterverfahrens wird meist Argon als Sputtergas verwendet (siehe Abschnitt 2.1.1). Bei geringem Argondruck werden die gesputterten, neutralen Atome nur schwach vom Gas abgebremst, sodass sie eine große mittlere freie Weglänge besitzen und mit hoher Energie auf die wachsende Schicht auftreffen. In der Schicht finden Stoßprozesse mit den Atomen der bereits gesputterten Schicht statt, wobei einige Atome einen Impuls in Richtung des einfallenden Argonatoms erhalten und so aus ihrer Gleichgewichtslage herausgeschlagen werden. Dieser Prozess wird als „vorwärts-sputtern“ (engl. *forward sputtering*) bezeichnet [72]. Bei einer hinreichend geringen Substrattemperatur $T/T_m < 0.25$ (T_m bezeichnet die Schmelztemperatur der Schicht) können die Atome nicht in ihren Ausgangslage relaxieren und die Positionen werden eingefroren. Dadurch werden Gitterverzerrungen verursacht, welche zu hohen Druckspannungen in der Schicht führen. Zusätzlich führt dies zu einer kompakten Schicht [54]. Auch der Einbau von Argonatomen in die wachsende Schicht kann zu Druckspannungen führen. Experimente zeigten allerdings, dass der Einbau gegenüber dem „atomic peening“ Effekt vernachlässigbar ist [70, 71].

Mit steigendem Sputterdruck nimmt die mittlere freie Weglänge der Teilchen ab, wodurch sie mit einer geringeren Energie auf die wachsende Schicht auftreffen. Dadurch werden weniger Atome aus ihrer Gleichgewichtslage herausgeschlagen und weniger Defekte und damit weniger Druckspannungen in der Schicht eingebracht. Bei noch höheren Sputterdruck kommt es zu einem Wechsel von Druck- auf Zugspannung [71].

Die Zugspannungen können mit dem Korngrenzenrelaxationsmodell erklärt werden [71, 73]. Es wird angenommen, dass eine Relaxation der atomaren Abstände in den Korngrenzen beim Zusammenwachsen von Körnern aufgrund der auftretenden interatomaren Wechselwirkungen bewirkt wird [72]. Weil die gesputterten Atome mit einer geringen Energie auf die wachsende Schicht auftreffen, entsteht eine offene poröse Mikrostruktur. Ferner wird angenommen, dass die Korngrenzen eine geringere Dichte gegenüber der der Körner selbst aufweisen. Aufgrund der entstehenden anziehenden Wechselwirkung der Atome an den Korngrenzen kommt es zu Dehnungen und somit zu Zugspannungen in der Schicht. Die Spannung ist proportional zur Gesamtfläche der Korngrenzen senkrecht zur Schichtebene [74].

2.2.2 Extrinsische Spannungen

Extrinsische Spannungen in Dünnschichten entstehen durch äußere Einflüsse. So zählen thermisch induzierte Spannungen, welche aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht auftreten, ebenso zu den extrinsischen Spannungen wie die durch Gitterfehlانpassung hervorgerufenen Spannungen in epitaktischen Schichten. Extrinsische Spannungen können ebenfalls durch das Anlegen von externen Lasten in das Material eingebracht werden, welche mit Hilfe von Biege- bzw. Zugmaschinen erreicht werden [75].

Thermische Spannungen entstehen in Dünnschichten, wenn der Schicht-Substrat-Verbund unter thermischer Beanspruchung steht. Diese Spannungen treten häufig in Verbunden auf, da die Depositionstemperatur der Schichten selten der Temperatur entspricht, bei der die Schichten ihre Anwendung finden. Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht α_f

und des Substrats α_s verursachen eine Dehnung ε , wenn die Temperatur sich um ΔT von T_0 auf T ändert.

$$\varepsilon \propto (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad (2.1)$$

Gleichung 2.1 gilt unter der Annahme, dass die Schicht ideal auf dem Substrat haftet und das Substrat hinreichend dick ist, so dass es zu keiner Verbiegung des Verbundes kommt. Mit Hilfe des Hooke'schen Gesetzes lassen sich die thermischen Spannungen $\sigma_{thermisch}$ in Dünnschichten folgendermaßen berechnen:

$$\sigma_{thermisch} = -\frac{E_f(T)}{1 - \nu_f} (\alpha_f(T) - \alpha_s) (T - T_0). \quad (2.2)$$

Dabei sind E_f das (temperaturabhängige) Elastizitätsmodul der Schicht und ν_f die Poissonzahl der Schicht. Als Starttemperatur T_0 wird entweder die Raumtemperatur oder die Depositionstemperatur als Referenz eingesetzt.

In einem Werkstoff sind die intrinsischen und extrinsischen Eigenspannungen (ES) überlagert. Bei Raumtemperatur (RT) gilt:

$$\sigma^{ES} = \sigma_{thermisch}^{ES} + \sigma_{intrinsisch}^{ES} \quad (2.3)$$

Für die in einem Heizexperiment ermittelte totale Spannung ergibt sich (für $T > RT$):

$$\sigma_{total} = \sigma_{thermisch}^{Last} + \sigma^{ES} \quad (2.4)$$

Zusätzlich können Spannungen in Dünnschichten durch thermisch aktivierte Prozesse verändert werden, zu denen das Ausheilen von Defekten, Kornwachstum, Interdiffusion, aber auch Phasentransformation gehören [69].

2.3 Analyse von Dünnschichten mittels winkel- und energiedispersiver Diffraktion

Unter Röntgenbeugung (engl. *X-Ray Diffraction*, XRD) versteht man die elastische Streuung von Röntgenphotonen an periodischen Strukturen. Liegt die Energie im keV Bereich, so besitzen die Photonen Wellenlängen, die den Gitterabständen im Kristall entsprechen, was zu Interferenzerscheinungen führt. Die Bedingung für die Beugung an einer Netzebene hkl (Miller'sche Indizes) ist erfüllt, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist:

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}_{hkl}, \quad (2.5)$$

wobei $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ die Wellenvektoren des einfallenden und des gestreuten Photons sind und $\vec{G}_{hkl}$ der reziproke Gittervektor ist, der senkrecht auf der gebeugten Gitterebene steht. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung können die Netzebenenabstände d_{hkl} aus den Beugungsexperimenten bestimmt werden (im winkeldispersiven Beugungsmodus):

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2} \cdot \frac{1}{\sin \theta}, \quad (2.6)$$

wobei λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, n die Beugungsordnung der Interferenz, hkl die Millerschen Indizes und θ den Braggwinkel beschreiben.

Im kinematischen Fall der Beugung ist die gebeugte Intensität eines Bragg-Reflexes proportional zum Quadrat des komplexen Strukturfaktors F_{hkl} :

$$I \propto |F_{hkl}|^2 \quad (2.7)$$

Der Strukturfaktor F_{hkl} beschreibt die Fouriertransformation der Elektronendichte und die Streukraft der Elementarzelle:

$$F_{hkl} = \sum_i f_i \left(e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \right), \quad (2.8)$$

wobei x , y und z die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle darstellen.

Aus dem mit Hilfe der Röntgendiffraktion aufgenommenen Beugungsdiagramm können einzelne Charakteristika einer Probe bestimmt werden. So geben die Linienlagen der Bragg-Reflexe Informationen über die Phasenzusammensetzung und den Spannungszustand der Probe. Aus der Profilform können Rückschlüsse auf die Mikrostruktur gezogen werden. Die Intensität der Beugungsreflexe zeigen die Vorzugsorientierung einer Phase.

2.3.1 Energiedispersive Röntgenbeugung

Während im winkeldispersiven Fall die Probe mit monochromatischer Strahlung bestrahlt und die gebeugte Intensität durch Abtasten des 2θ -Winkels im Detektor registriert wird, so wird im energiedispersiven Beugungsmodus polychromatische Strahlung verwendet [76]. Die Bragg-Gleichung nimmt im energiedispersiven Fall der Beugung folgende Gestalt an:

$$d_{hkl}(E) = \frac{n \cdot h \cdot c}{2E \cdot \sin \theta}, \quad (2.9)$$

wobei n eine natürliche Zahl, h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und 2θ den festen Streuwinkel darstellt.

Da im energiedispersiven Beugungsmodus unter konstanten 2θ -Winkeln gemessen wird, ist der entscheidende Vorteil der Methode, dass vollständige Beugungsspektren in beliebigen, frei wählbaren, aber festen, Richtungen aufgenommen werden können. Aus diesem Grund ist es möglich, simultane Messungen in mehreren Richtungen durchzuführen.

Aufgrund der verwendeten polychromatischen Synchrotronstrahlung wird die Bragg-Bedingung durch die auftreffenden Photonen für mehrere Netzebenenabstände gleichzeitig erfüllt ($d_{hkl}(E) \propto 1/E$). Mit Hilfe energiedispersiver Detektoren können die Bragg-Reflexe der verschiedenen Netzebenenabstände zusammen in einem Spektrum registriert werden. Dies ermöglicht es, vollständige Spektren innerhalb kurzer Messzeiten (wenige Sekunden) aufzunehmen.

Zusätzlich zu den Bragg-Reflexen kann es zur Anregung von Fluoreszenzen innerhalb der Probe kommen. Sie sind charakteristisch für ein bestimmtes Material. Im Gegensatz zum winkeldispersiven Beugungsmodus, bei dem die Fluoreszenzen einen erhöhten Untergrund im Spektrum liefern, werden im energiedispersiven Modus Fluoreszenzlinien gemessen, welche bei festen Energien liegen. Eine Analyse dieser Fluoreszenzsignale kann Informationen über die Elementtiefenverteilung geben [77]. Die Energielage der Bragg-Reflexe eines Materials kann durch die Wahl des Diffraktionswinkels 2θ eingestellt werden. Um eine deutliche Trennung der Bragg-Reflexe und der Fluoreszenzsignale bei der Untersuchung der Chalkopyritschichten zu erzielen, wurden Diffraktionswinkel zwischen $2\theta = 7.2 - 7.4^\circ$ gewählt. Neben den bereits beschriebenen beiden Linienarten (Bragg-Reflexe und Fluoreszenzlinien) treten zusätzlich sogenannte *Escape-peaks* auf, welche Artefakte des energiedispersiven Ge-Detektors sind [78]. Hierbei wird im Detektormaterial Fluoreszenzstrahlung angeregt (Ge $K\alpha$ und $K\beta$). Demzufolge wird die Photonenenergie des eingehenden Photons fälschlicherweise um den konstanten Betrag der Anregungsenergien (9.88 keV bzw. 10.98 keV) erniedrigt. In Abb. 2.5 ist ein Beugungsspektrum eines Glas/Molybdän/CuInS₂-Schichtstapels dargestellt, welches unter einem Diffraktionswinkel von $2\theta = 7.215^\circ$ aufgenommen worden ist.

Ähnlich wie im winkeldispersiven Beugungsmodus kann durch Auswertung der energiedispersiven Beugungsprofile auf die Phasenzusammensetzung [79, 80], den Spannungszustand [81], die Textur [82] sowie die Änderung in der Mikrostruktur [64], aber auch auf die Elementtiefenverteilung [77] einer Probe geschlossen werden.

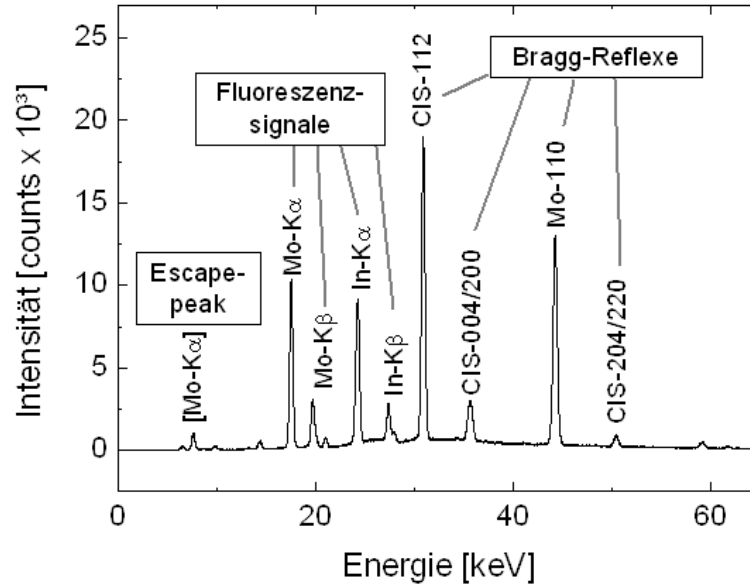


Abbildung 2.5: Energiedispersives Beugungsspektrum eines Glas/Molybdän/CuInS₂-Schichtstapels

2.3.2 Spannungsanalyse

Analysiert werden können Spannungen in Dünnschichten mit Hilfe verschiedenster Techniken [83]. Dazu gehören neben den zerstörenden Verfahren, wie z. B. dem Bohrlochverfahren, auch zerstörungsfreie Verfahren, zu denen die Spannungsbestimmung über die Substratkrümmung aber auch die Diffraktionsmethoden zählen. In dieser Arbeit wird das zerstörungsfreie und phasenselektive Diffraktionsverfahren (im Speziellen das $\sin^2 \psi$ -Verfahren [84]) zur Ermittlung des Spannungszustandes der Dünnschichten verwendet, welches im Folgenden näher erläutert wird.

Die röntgenographische Spannungsanalyse (RSA) ist das am häufigsten verwendete Verfahren zur zerstörungsfreien Ermittlung von Eigenspannungen. Es beruht auf der Ermittlung der durch die Spannungen hervorgerufenen Änderung des Netzebenenabstandes [6, 85]. Die Netzebenenabstände d^{hkl} werden im winkeldispersiven Beugungsmodus aus der Lage der Beugungslinien (aus dem Braggwinkel θ) mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung ermittelt.

Die richtungsabhängigen Gitterdehnungen $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ (in Messrichtung φ (Azimutwinkel), ψ (Neigungswinkel)) lassen sich bei Kenntnis des spannungsfreien Netzebenenabstandes d_0^{hkl} bestimmen

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = \frac{d_{\varphi\psi}^{hkl} - d_0^{hkl}}{d_0^{hkl}}. \quad (2.10)$$

Es ist zu beachten, dass sowohl die Gitterdehnungen als auch die zu bestimmenden Spannungen Tensoren zweiter Stufe sind, welche in verschiedenen Bezugskoordinatensystemen definiert werden können. Mittels Transformationsmatrizen kann zwischen diesen Systemen transformiert wer-

den. Die im Probenkoordinatensystem $\{P\}$ über die Winkel φ und ψ spezifizierte Messrichtung fällt mit der L_3 -Achse des laborfesten Koordinatensystems $\{L\}$ zusammen (Abb. 2.6). Die P_3 -Achse des Probenkoordinatensystems liegt in Richtung der Probennormalen, während die P_1 - und P_2 -Achsen üblicherweise entlang der Probekanten verlaufen. Die Achsen des Kristallkoordinatensystems $\{K\}$ orientieren sich entlang der Basisvektoren des Kristallgitters.

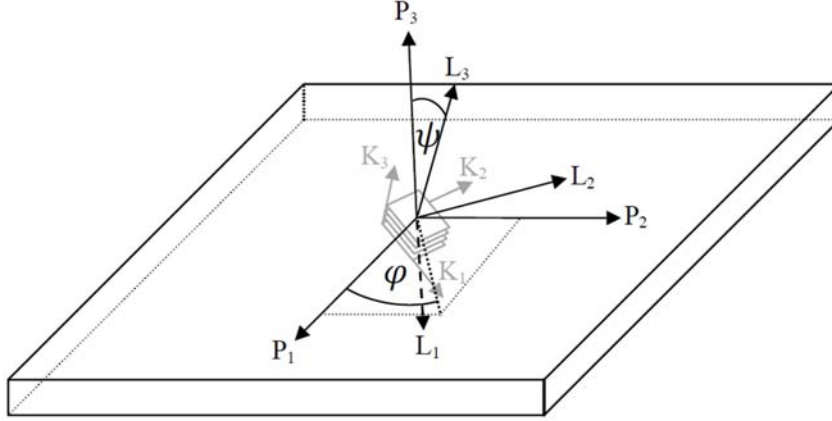


Abbildung 2.6: Festlegung des Probenkoordinatensystems $\{P\}$, des Laborkoordinatensystems $\{L\}$ und des Kristallkoordinatensystems $\{K\}$. L_3 beschreibt die Messrichtung.

Der direkte Zusammenhang zwischen den Gitterdehnungen und den Spannungen ist durch das Hooke'sche Gesetz gegeben. Die Verbindung zwischen den ermittelten Gitterdehnungen $\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl}$ und den Komponenten des Spannungstensors im Probensystem σ_{ij}^P in quasi-isotropen polykristallinen Werkstoffen stellt die Grundgleichung der RSA her:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = & \frac{1}{2}s_2^{hkl} \left[\left(\sigma_{11}^P \cos^2 \varphi + \sigma_{22}^P \sin^2 \varphi + \sigma_{12}^P \sin 2\varphi \right) \sin^2 \psi \right. \\ & \left. + \left(\sigma_{13}^P \cos \varphi + \sigma_{23}^P \sin \varphi \right) \sin 2\psi + \sigma_{33}^P \cos^2 \psi \right] \\ & + s_1^{hkl} \left(\sigma_{11}^P + \sigma_{22}^P + \sigma_{33}^P \right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Als quasi-isotrop werden polykristalline Materialien bezeichnet, welche auf der mikroskopischen (Kristallit) Skala anisotrop sind, aber makroskopisch isotrop erscheinen, wenn eine regellose Vorzugsorientierung (Textur) vorliegt [6]. Um die elastische Anisotropie der Kristallite zu berücksichtigen, werden in Gleichung 2.11 die diffraktionselastischen Konstanten (DEK) s_1^{hkl} und $\frac{1}{2}s_2^{hkl}$ verwendet. Die DEK hängen von den elastischen Eigenschaften des Materials ab und können experimentell mit Hilfe von Zug- bzw. Biegeversuche ermittelt oder aus den Einkristallkonstanten berechnet werden. Bei der Berechnung der DEK kommen sogenannte Kornwechselwirkungsmodelle zum Einsatz, welche auf den Annahmen über die Verteilung von Dehnungen und Spannungen für die verschieden orientierten Kristallite basieren [86]. Am häufigsten werden die Modelle nach Reuss (homogene Dehnung der Kristallite) [87], Voigt (homogene Spannung der Kristallite) [88] oder Eshelby/Kröner (kugelförmige Kristallite in einer homogenen Matrix) [13, 12] verwendet. Ein richtungsabhängiges Kornwechselwirkungsmodell für dünne Schichten wurde von Vook und Witt vorgeschlagen [89]. Es basiert darauf, dass die elastische Wechselwirkung von Kristalliten abhängig von der Richtung in der betrachteten Probe ist [86]. Es beruht auf der Annahme einer ausgeprägten Formisotropie der Kristallite, beispielsweise in Form von Stengeln parallel zur Wachstumsrichtung. Während in der Schichtebene von identischen Dehnungen in allen Kristalliten ausgegangen wird (Voigt-Hypothese), soll senkrecht dazu ein einheitlicher Spannungszustand vorliegen (Reuss-Hypothese).

Bei dünnen Schichten kann in vielen Fällen unter der Annahme eines homogenen, zweiachsigen, rotationssymmetrischen Eigenspannungszustandes das $\sin^2 \psi$ -Verfahren zur Spannungsermittlung angewendet werden [84]. Dabei ist $\sigma_{i3} = 0$ (für $i = 1, 2, 3$), $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\parallel}$ und die Grundgleichung der RSA reduziert sich zu

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = \frac{1}{2} s_2^{hkl} \sigma_{\parallel} \sin^2 \psi + 2s_1^{hkl} \sigma_{\parallel}, \quad (2.12)$$

mit Gleichung 2.10 ergibt sich:

$$d_{\psi}^{hkl} = \frac{1}{2} s_2^{hkl} \sigma_{\parallel} d_0^{hkl} \cdot \sin^2 \psi + (2s_1^{hkl} \sigma_{\parallel} + 1) \cdot d_0^{hkl}, \quad (2.13)$$

$$y = m \cdot x + n. \quad (2.14)$$

Aus der Auftragung der gemessenen Netzebenenabstände für verschiedene Neigungswinkel ψ über $\sin^2 \psi$ kann auf den Spannungszustand geschlossen werden (siehe auch Abb. 2.7)

$$\sigma_{\parallel} = \frac{m}{\frac{1}{2} s_2^{hkl} d_0^{hkl}}. \quad (2.15)$$

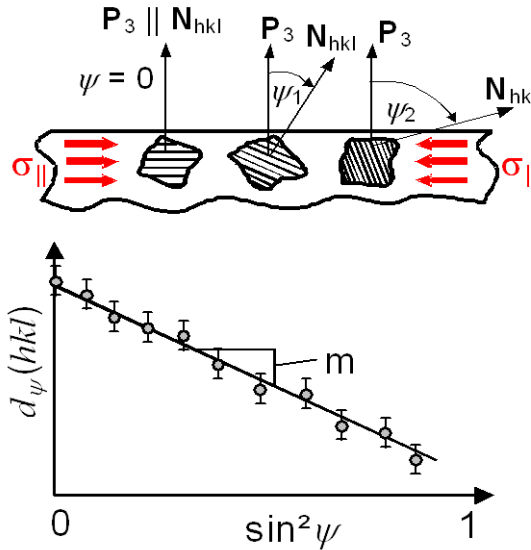


Abbildung 2.7: Messprinzip des $\sin^2 \psi$ -Verfahrens zur Spannungsermittlung

Ein Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass der spannungsfreie Gitterparameter d_0^{hkl} nicht genau bekannt sein muss, da eine Unsicherheit des d_0^{hkl} zu einem geringen Fehler der Spannungsermittlung führt. Bei einer hinreichenden Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-4}$ nm für d_0^{hkl} führt dies zu einem vernachlässigbar kleinen Fehler in der Spannung.

Nichtlinearitäten des d_{ψ}^{hkl} vs. $\sin^2 \psi$ -Verlaufes können auftreten, sobald Texturen, plastische Verformungen oder Eigenspannungsgradienten in der Probe vorliegen. Abbildung 2.8 zeigt, wie diese Spezialfälle zu oszillierenden, schlangenförmigen oder gekrümmten Verläufen führen können.

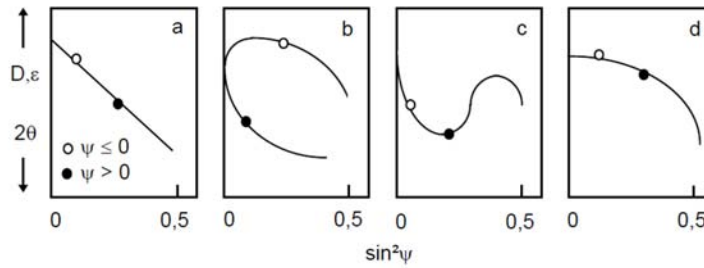


Abbildung 2.8: Mögliche Gitterdehnungsverteilungen bei der Auftragung über $\sin^2 \psi$ [85]: a) linear, b) ψ -Aufspaltung durch Scherspannungskomponenten, c) Oszillationen in Folge von Textur und plastischer Verformung, d) gekrümmte Verläufe durch Spannungsgradienten innerhalb der Messtiefe

Die Spannungen während Depositions- oder Heizprozessen zu analysieren, gestaltet sich aufgrund der Probenumgebungen (Depositionsanlage oder Heizkammern) meist schwierig. *In situ* werden Spannungen von Schicht-Substrat-Verbunden häufig mit Hilfe der Substratkrümmungsmethode ermittelt. Die Spannung in der Schicht verursacht eine Substratbiegung, welche mit Hilfe eines Laser-Messsystems erfasst wird, was sich in oder an einer Depositionsanlage befinden kann [90, 91]. Berechnet werden können die Spannung mit Hilfe der Stoney-Gleichung [92]:

$$\sigma_f = \frac{M \cdot h_s^2}{6 \cdot h_f} \frac{1}{R}, \quad (2.16)$$

wobei M und h_s das biaxiale Modul und die Dicke des Substrates, h_f die Schichtdicke und R der Radius der Krümmung sind. Aus dem Krümmungsradius und den elastischen Eigenschaften des Substrats kann direkt auf die Schichtspannung geschlossen werden. Von der Schicht hingegen muss nur die Dicke bekannt sein. Diese Methode kann allerdings nur für Proben mit hinreichend dünnen Substraten angewendet werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Analyse von Spannungen *in situ* ist eine eingeschränkte Analyse mit Hilfe der $\sin^2 \psi$ -Methode. Dabei werden beispielsweise drei Datenpunkte für drei verschiedene ψ -Werte aufgenommen und ausgewertet. Bei Heizprozessen müssen für einzelne Temperaturschritte hinreichend lange Verweildauern eingerechnet werden, da jede ψ -Kippung und Messung eines Beugungsprofils Zeit in Anspruch nimmt. Mit dieser Methode ist es zwar möglich, Spannungen bei höheren Temperaturen zu analysieren, aber Untersuchungen von Reaktionen, welche eine kurze Zeitspanne aufweisen, sind damit nicht möglich.

2.3.3 Mikrostrukturanalyse

Die Linienlage einer Interferenzlinie gibt Aufschluss über die Phasenzusammensetzung und den Makroelastenspannungszustand einer Probe, wohingegen die Form des Beugungsprofils von der Mikrostruktur der Probe beeinflusst wird. Bereits Scherrer erkannte 1918, dass die kohärent streuenden Bereiche (Domänen) die Breite der Beugungslinien mitbestimmen [93]. Das Linienprofil kann aber auch von den sogenannten Mikrodehnungen verbreitert werden [94]. Mit Hilfe der Profilanalyse ist es möglich, aus der Profilform bzw. der Verbreiterung der Linien auf die Mikrostruktur zu schließen [95].

Um eine Profilanalyse durchführen zu können, muss das Profil auf eine Linienverbreiterung durch instrumentelle Effekte korrigiert werden. Die verschiedenen optischen Elemente im Strahlengang eines Beugungsexperimentes besitzen ein charakteristisches Profil. Das Geräteprofil kann mit Hilfe eines Standard-Pulvers bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Kristallitgröße des Pulvers hinreichend groß ist ($> 1 \mu\text{m}$), um die Verbreiterung aufgrund des Teilchengrößeneff-

fekts zu vermeiden. Außerdem sollte das Pulver keine messbaren Mikrodehnungen aufweisen, was durch Tempern der Probe erreicht werden kann. Das physikalische Profil, das die Informationen der Probe trägt, muss durch eine Entfaltung des Geräteprofils vom gemessenen Profil bestimmt werden.

Die Entfaltung kann über verschiedene Strategien erfolgen. Der Rechenaufwand und die Genauigkeit ist von Methode zu Methode verschieden [94]. Bei der Fourieranalyse beispielsweise werden die Profile durch Fourierreihen beschrieben. Die Summe der Fourierkoeffizienten, welche die Informationen über die Mikrostruktur enthalten, ergibt für das physikalische Profil die Integralbreite.

Eine weitere Methode, die vor allem in dieser Arbeit Anwendung findet, ist die sogenannte Approximationsmethode oder das Ein-Linien-Verfahren nach de Keijser *et al.* [96]. Bei dieser direkten Methode besitzen das physikalische Profil $f(x)$, das Probenprofil $h(x)$ und das Geräteprofil $g(x)$ einen Gauß- bzw. Cauchyanteil. Es wird davon ausgegangen, dass das Cauchyprofil aufgrund einer Domänengrößenänderung verursacht wird, während Mikrodehnungen für ein Gaußprofil verantwortlich sind.

Die Anpassung eines Beugungsprofils ist mit verschiedenen Modellfunktionen möglich. Neben den einparametrischen analytischen Funktionen nach Gauß und Cauchy können auch komplexere Funktionen nach Voigt oder Pearson zur Anwendung kommen [6]. Die Voigt-Funktion stellt eine Faltung einer Gauß mit einer Cauchyfunktion dar und ist rechnerisch oft aufwendig. Das gewichtete Mittel zwischen Gauß- und Cauchyfunktion ($G(2\theta)$ und $L(2\theta)$) wird hingegen als Pseudo-Voigt-Funktion bezeichnet und kann wie folgt beschrieben werden [97]:

$$PV(2\theta) = I_0 (\eta \cdot L(2\theta) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta)) \quad (2.17)$$

mit

$$L(2\theta) = \left[1 + \frac{(x - 2\theta)^2}{w^2} \right]^{-1} \quad (2.18)$$

$$G(2\theta) = \exp \left(-\ln 2 \cdot \frac{(x - 2\theta)^2}{w^2} \right), \quad (2.19)$$

dabei beschreibt η das Verhältnis zwischen Gauß- und Cauchyfunktion und $2w$ die Halbwertsbreite des Reflexes. Die Integralbreite kann berechnet werden mit [97]:

$$\beta = w \left(\pi\eta + (1 - \eta) \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \right). \quad (2.20)$$

Mit Hilfe empirischer Beziehungen kann die Integralbreite (β) in einen Gauß- und einen Cauchyanteil (β_G und β_C) zerlegt werden. Zuerst müssen die jeweiligen Formparameter φ der Profile ermittelt werden [95]

$$\varphi_{h,g} = \left(\frac{2w}{\beta} \right)_{g,h} \quad (2.21)$$

$$\beta_C = (a_0 + a_1\varphi + a_2\varphi^2) \beta \quad (2.22)$$

$$\beta_G = \left(b_0 + b_{1/2} \sqrt{\varphi - 2/\pi} + b_1\varphi + b_2\varphi^2 \right) \beta, \quad (2.23)$$

wobei $a_0 = 2.0207$, $a_1 = -0.4803$, $a_2 = -1.7756$, $b_0 = 0.6420$, $b_{1/2} = 1.4187$, $b_1 = -2.2043$ und $b_2 = 1.8706$ sind.

Die gesuchten Gauß- und Cauchyanteile des physikalischen Profils können bestimmt werden aus

$$\beta_C^f = \beta_C^h - \beta_C^g \quad (2.24)$$

$$\left(\beta_G^f\right)^2 = \left(\beta_G^h\right)^2 - \left(\beta_G^g\right)^2. \quad (2.25)$$

Aus den Anteilen des physikalischen Profils kann auf die Domänengrößen (D) und die Mikrodehnung (ε) geschlossen werden

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_C^f \cdot \cos \theta} \quad (2.26)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_G^f}{4 \cdot \tan \theta}, \quad (2.27)$$

wobei λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenquelle und θ den Braggwinkel darstellen. Für die Berechnung der Domänengröße und der Mikrodehnung ist darauf zu achten, dass in den Gleichungen 2.26 und 2.27 die Breiten im Bogenmaß einzusetzen sind.

Für den energiedispersiven Fall der Beugung müssen die Gleichungen 2.26 und 2.27 auf den energiedispersiven Fall transformiert werden. So gelten für die Domänengröße (D) und Mikrospannung (ε) folgende Gleichungen [98]:

$$D = \frac{K \cdot h \cdot c}{2 \cdot \beta_S \cdot \sin \theta_0} \quad (2.28)$$

$$\varepsilon(E) = \frac{\beta_D(E)}{2E}. \quad (2.29)$$

Dabei sind K die Scherrerkonstante, h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, $2\theta_0$ der konstante Diffraktionswinkel und $\beta_{S,D}$ die Integralbreite aufgrund der Teilchengröße (*size*) bzw. der Dehnung (*distortion*). Die Gleichungen zeigen, dass die Domänengröße nicht direkt von der Energie abhängig ist.

2.3.4 Kristallographische Textur

Eine weitere Anwendung der Röntgendiffraktometrie ist die Texturanalyse, wobei dabei die integrale Makrotextur bestimmt wird [99]. Unter dem Begriff Textur in einem kristallinen Werkstoff versteht man die kristallographische Orientierung der Kristallite bezüglich des äußeren Probenkoordinatensystems.

Texturen lassen sich unter verschiedenen Gesichtspunkten klassifizieren. Zum einen ist es möglich, Texturen nach der Art der Werkstoffbehandlung zu unterteilen wie Walz- oder auch Umformtextur, zum anderen aber auch nach der Symmetrie der Kristallitverteilung im Werkstoff, zu denen die Fasertextur und die Walztextur gehören.

Dargestellt werden kann eine Orientierung eines Kristallits im Probenbezugssystem mit Hilfe der stereographischen Projektion [100]. Dazu stellt man sich den Kristall im Zentrum einer Kugel mit beliebigen Radius ruhend vor. Die Ebenennormalen durchstoßen die Kugeloberfläche in bestimmten Punkten. Verbindet man diese Punkte mit dem „Südpol“ (Nadir) der Kugel, so durchstoßen die Verbindungsgeraden die Äquatorialebene. Diese Punkte sind durch einen Pol- und Azimutwinkel eindeutig bestimmt und geben die Polfigur wieder.

Experimentell können Texturen über die Polfigurmessungen ermittelt werden. Grundlegend dafür ist, dass jeder Kristallit im Beugungsprobenvolumen einen Beitrag zu der Interferenzlinie liefert. Dieser ist charakteristisch für die Orientierungen und proportional zum Volumenanteil der Kristallite [6]. Die Messungen der Polfiguren erfolgt über die Messung der gebeugten Intensität, wobei durch sukzessive Drehung und Kippung der Orientierungsraum abgerastert wird. Die Polfigur eines polykristallinen Materials gibt die Verteilung der Orientierungen der Kristallite im Material wieder [99].

Für die Polfigurmessung wird zuerst eine feste $\theta/2\theta$ -Position für das Reflexmaximum I_{max}^{hkl} eingestellt. Der Untergrund wird links oder rechts vom Beugungsmaximum gemessen und von den ermittelten Intensitäten abgezogen. Der Orientierungsraum wird durch Azimutaldrehung der Probe um β zwischen 0 und 360° für jeweils verschiedene Kippwinkel α zwischen 0 und 90° abgerastert. Die Schrittweiten $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$ betragen üblicherweise 5° . Abbildung 2.9 zeigt schematisch die Messung der Polfiguren.

Bei einer Würfeltextur beispielsweise zeigen die Polfiguren diskrete Punkte, wohingegen bei einer Fasertextur die Polfigur kontinuierliche Kreise aufweist. Bei einer Fasertextur verläuft die Vorzugsrichtung parallel zur Faserachse, wobei senkrecht dazu eine rotationssymmetrische Verteilung in der Probe vorliegt.

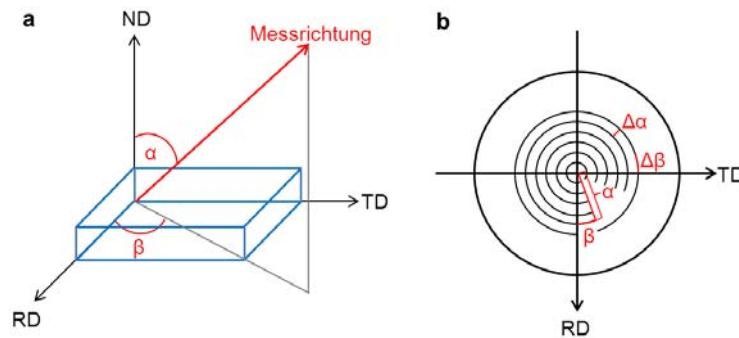


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Polfigurmessprinzips: RD bedeutet *rolling direction*, TD *transverse direction* und ND bezeichnet die *normal direction*.

Um eine Textur vollständig zu bestimmen, müssen mehrere Polfiguren gemessen werden. Während für kubische und hexagonale System drei bis vier oder fünf bis sechs Polfiguren ausreichen, sind im Falle niedersymmetrischer Strukturen deutlich mehr Polfiguren nötig [99]. Aus den ermittelten Polfiguren können die inversen Polfiguren berechnet werden. Dabei werden aus den zu unterschiedlichen (hkl) gehörenden zweidimensionalen Polfiguren die dreidimensionale Orientierungsverteilungsfunktion (ODF) berechnet. In dieser Arbeit wird dazu das Programm LaboTex [101] verwendet. Die inversen Polfiguren geben die relative Häufigkeit von Kristallorientierungen bezüglich einer bestimmten Probenachse an. Abbildung 2.10 zeigt schematisch eine inverse Polfigur, wobei der Kristall eine $[001]$ -Orientierung aufweist.

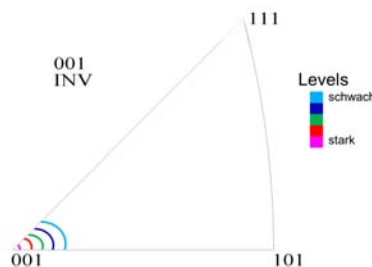


Abbildung 2.10: Prinzipbild einer inversen Polfigur einer $[001]$ -Textur

2.4 Schlussfolgerung

In der Dünnschichtsolarzellenforschung ist die optimale Herstellung der einzelnen Schichten eine der größten Herausforderungen. Die Entwicklung der Mikrostrukturen und der Eigenspannungen der verschiedenen Schichten der Solarzelle während der Herstellungsprozesse sind nur teilweise verstanden. Beispielsweise durchläuft die Chalkopyritphase während des Herstellungsprozess ein Kornwachstum, wodurch die Effizienz der Solarzelle gesteigert werden kann. Der Mechanismus und die treibenden Kräfte des Kornwachstums sind weitgehend unverstanden. Eigenspannungen können zum Abplatzen einzelner Schichten führen. Weiterhin können Eigenspannungen zur Rissbildung in den Schichten führen, wodurch es zu einem verminderten Ladungsträger- bzw. Stromtransport in der Zelle kommen kann. Die Kenntnis des Betrags und der Art der (Eigen-)Spannungen sowie das Verhalten dieser während Heizprozesse liefern wichtige Hinweise auf die Stabilität der Schichten.

Zur röntgendiffraktometrischen Eigenspannungsanalyse in dünnen Schichten wurden in den letzten Jahrzehnten zahlreiche Messmethoden entwickelt (ein diesbezüglicher Überblick findet sich beispielsweise in [83]). Die meisten dieser Methoden wurde für die winkeldispersive Beugung entwickelt und sind nicht oder nur eingeschränkt für *in situ* Analysen geeignet. Für mehrphasige Schichten bzw. Schichtstapel auf „dickeren“ Substraten, welche unter Prozessbedingungen (Heizprozesse) untersucht werden sollen, sind die bisher entwickelten Analysemethoden von Eigenspannungen nicht anwendbar.

Es wird deutlich, dass es einen Bedarf an der Entwicklung von Methoden gibt, welche eine Kombination der Analyse von Mikrostruktur und Eigenspannungen *in situ* ermöglichen. Grundlage einer Entwicklung ist die energiedispersive Röntgenbeugung, da mit Hilfe dieser eine simultane Untersuchung mehrerer Phasen in Schichten unter Prozessbedingungen durchgeführt werden kann. Die Detektion der energiedispersiven Beugungsspektren mit zwei Detektoren bietet die Möglichkeit, die Mikrostruktur, den Spannungszustand sowie Reaktionspfade bei der Herstellung von Dünnschichten *in situ* zu beobachten. Generell lässt sich die Methode auf polykristalline Materialien anwenden, bei welchen die Materialeigenschaften während Heizprozessen analysiert werden sollen. In der vorliegenden Arbeit wurden Molybdän- und CuInS_2 -Dünnschichten mit Hilfe der entwickelten Methode eingehend studiert.

Kapitel 3

Experimentelles

Die für die Arbeit relevanten experimentellen Aufbauten/Verfahren werden in diesem Kapitel beschrieben. Für die *ex situ* Analysen wurde ein Labordiffraktometer verwendet (im Folgenden als ETA-Diffraktometer bezeichnet), welches speziell für die Analyse von Dünnschichten geeignet ist [102]. Die *in situ* Untersuchungen wurden am Materialforschungsmessplatz EDDI am Elektronenspeicherring BESSY II durchgeführt. Im Folgenden werden neben den Diffraktometern auch die jeweiligen Messbedingungen und Probenumgebungen erläutert. Darüber hinaus werden in diesem Kapitel die zusätzlichen Charakterisierungsmethoden, welche für die Untersuchungen der Dünnschichten notwendig sind, kurz dargelegt.

3.1 Winkeldispersive Röntgenbeugung

3.1.1 Das Labordiffraktometer ETA

Das 5-Kreis-Diffraktometer ETA wurde als Kooperation zwischen der Firma GE Inspection Technologies (früher Seifert) und des Helmholtz-Zentrums Berlin (früher Hahn-Meitner-Institut) entwickelt und aufgebaut. Es basiert auf einem $\theta - \theta$ -Diffraktometer, welches in der vertikalen Beugungsgeometrie arbeitet. Das Diffraktometer dient zur Analyse oberflächennaher Werkstoffbereiche oder von Dünnschichten. Dabei können Eigenspannungen bzw. Eigenspannungsgradienten und Texturen ermittelt werden [102, 103, 104]. Der Aufbau des Diffraktometers ist in Abb. 3.1 abgebildet.

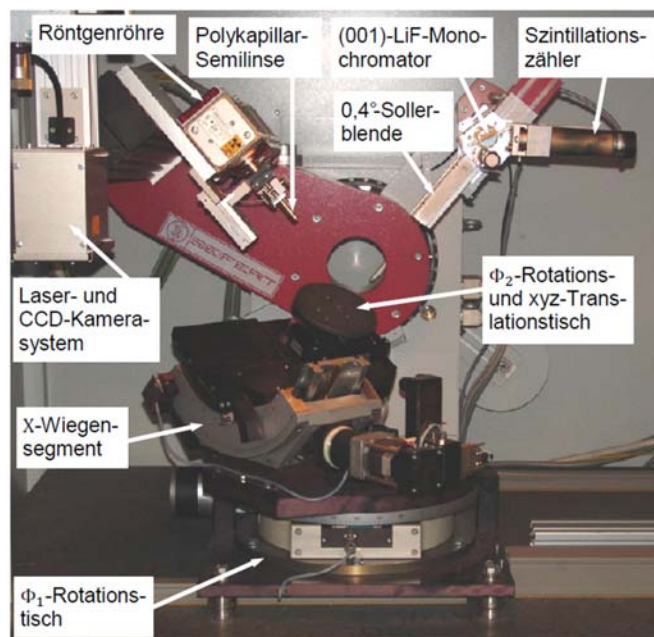


Abbildung 3.1: Das 5-Kreis-Labordiffraktometer ETA

Das Diffraktometer erlaubt eine direkte Probendrehung um den Streuvektor. Der Neigungswinkel ψ , welcher den Winkel zwischen Probennormalen und Streuvektor beschreibt, kann mit Hilfe des χ -Wiegenelements realisiert werden. Die Azimutaldrehung φ erfolgt mit dem Rotationstisch Φ_2 . Als Röntgenquelle wurden in dieser Arbeit Co- und Cu-Röhren verwendet (Wellenlängen: $\lambda_{CoK\alpha} = 0.178897$ nm und $\lambda_{CuK\alpha} = 0.154056$ nm). Eine Quasi-Parallelstrahlanordnung konnte aufgrund der Verwendung einer Polykapillarsemilinse im primären sowie einer Sollerblende und einem Sekundärmonochromator im sekundären Strahlengang erzielt werden. Die gebeugten Strahlen werden in einem Szintillationsdetektor registriert. Mit Hilfe der x- und y-Achsen sowie einer CCD Kamera mit einem Lasersystem kann die Messposition auf der Probe eindeutig festgelegt werden. Zur Kalibrierung des Diffraktometers wurde standardmäßig Au-Pulver verwendet. Das Ansteuern und die Datenerfassung erfolgt mit dem von der Firma GE Inspection Technologies bereitgestellten Messprogramm RayfleX.

3.1.2 Korrektur und Auswertung der Beugungsprofile

Bei konventionellen Röntgenröhren ist zu beachten, dass eine Dublettstrahlung vorliegt und sich das Beugungsprofil aus einem $K\alpha_1$ - und einem $K\alpha_2$ - Anteil zusammen setzt (Abb. 3.2). Die gemessene Intensität ist die Summe der beiden Teilintensitäten

$$I_{Summe} = I_{K\alpha_1} + I_{K\alpha_2}. \quad (3.1)$$

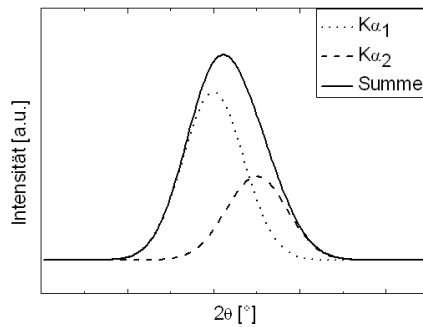


Abbildung 3.2: Aufspaltung des Beugungsprofils in einen $K\alpha_1$ - und einen $K\alpha_2$ - Anteil

Für beide $K\alpha$ -Linien gilt die Bragg'sche Gleichung (Gleichung 2.6) sowie folgende Beziehung:

$$\frac{\lambda_{K\alpha_1}}{\sin\left(\frac{2\theta_{K\alpha_1}}{2}\right)} = \frac{\lambda_{K\alpha_2}}{\sin\left(\frac{2\theta_{K\alpha_2}}{2}\right)}. \quad (3.2)$$

Die Aufspaltung der beiden Linien ist mit zunehmendem Beugungswinkel größer, was in einer ausgeprägten Schulter oder einem Doppelpeak ersichtlich wird.

Aufgrund der unpolarisierten Strahlung und der Strahlgeometrie müssen verschiedene Korrekturfunktionen auf die gemessene Intensität angewendet werden. Darunter zählen der Polarisationsfaktor (P), der Lorentzfaktor (L), der Geometriefaktor (G) und die Absorptionskorrektur (A). Für die korrigierte Intensität gilt:

$$I_0 = [AGLP]^{-1} \cdot I_{exp} \quad (3.3)$$

Für eine ausführlichere Betrachtung wird auf das Lehrbuch [6] verwiesen.

Die Auswertung der Beugungsprofile kann durch Anpassung verschiedener Funktionen, wie z. B. einer Gauß- oder Pseudo-Voigt-Funktion, erfolgen (siehe Abschnitt 2.3.3). Neben den genannten Korrekturen müssen die Profile ferner hinsichtlich des Untergrundes korrigiert werden.

3.2 Energiedispersive Röntgenbeugung

3.2.1 Der EDDI-Messplatz

Für die *in situ* Experimente im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die energiedispersive Röntgenbeugung verwendet, welche am EDDI-Strahlrohr durchgeführt werden kann. Das für energiedispersive Diffraktion (EDDI) konzipierte Strahlrohr wird in der Materialforschung eingesetzt [105]. Als Strahlungsquelle dient ein supraleitender 7T-Multipolwiggler, welcher die Elektronen im Speicherring auf einen sinusförmigen Pfad zwingt. Die Quelle besitzt ein Spektrum der Form einer Besselfunktion und liefert nutzbare Energie am Experiment zwischen 8 keV bis 150 keV.

Der schematische Aufbau des Strahlrohres ist in Abb. 3.3 gezeigt. Aufgrund der Ausrichtung des Strahlrohres auf energiedispersive Röntgenbeugung werden nur strahlbegrenzende Komponenten (Blenden) sowie Filter zur Strahlschwächung verwendet. Primärseitig kommen die Blendensysteme S1 und S2 zur Strahlbegrenzung zum Einsatz. Das Diffraktometersystem der Firma GE Inspection Technologies befindet sich ca. 30 m hinter der Strahlungsquelle. Die sekundärseitigen Strahlen werden durch die Blenden S3 und S4 begrenzt, bevor sie im energiedispersiven Detektor registriert werden. Dabei werden die Aperturen der Blenden S3 und S4 sehr klein gehalten, um die äquatoriale Divergenz auf Werte von $\Delta 2\theta \leq 0.01^\circ$ zu begrenzen. Das Detektorsystem besteht aus einem Ge-Halbleiterdetektor der Firma Canberra mit digitaler Elektronik zu Datenverarbeitung. Die intrinsische Auflösung des Detektors beträgt ca. 180 eV bei 5.9 keV und ca. 420 eV bei 122 keV. Das Experiment und die Strahlrohrkomponenten werden mit Hilfe der Software Spec gesteuert.

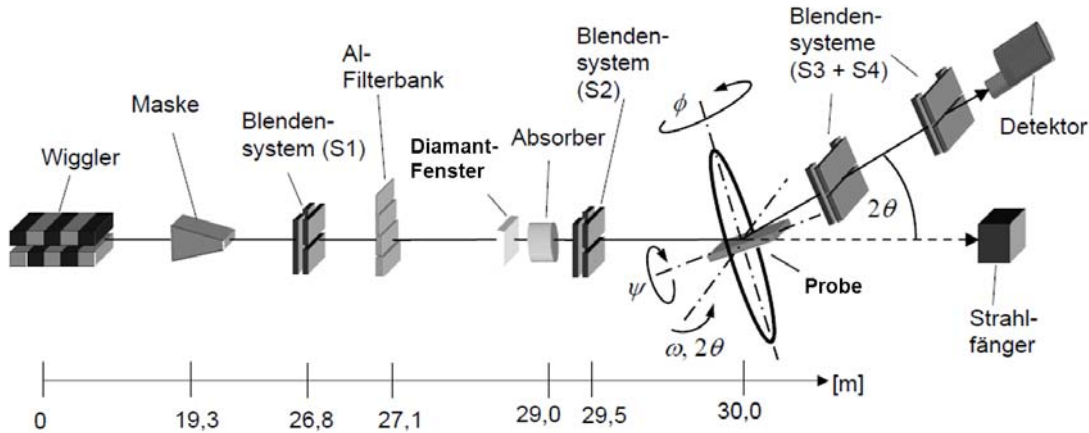


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des EDDI Strahlrohres am BESSY II [106]

Die Energieachse der verwendeten Ge-Detektoren wird mit radioaktiven Präparaten kalibriert. Dabei werden den Zerfallslinien Kanäle im Detektor zugeordnet. Mit den aus der Literatur bekannten Energiewerten der Linien werden diese Kanäle (ch) Energien zugeordnet. Es lässt sich eine Kalibrierfunktion der Form $E(ch) = a + b \cdot ch + c \cdot ch^2$ bestimmen. Um möglichst den gesamten Energiebereich abzudecken, müssen mehrere Kalibrierpräparate verwendet werden.

Für die Analyse der Beugungsspektren muss darüber hinaus der exakte Diffraktionswinkel 2θ ermittelt werden. Hierfür werden die theoretischen Energiepositionen der Bragg-Reflexe eines Au- oder LaB_6 -Pulvers mit den gemessenen Positionen verglichen. Als weiterführende Literatur zur Beschreibung des Strahlrohres und der Untersuchung der Detektoreigenschaften wird die Dissertation von Denks empfohlen [106].

3.2.2 *In situ* EDXRD mit der Sulfurisierungskammer

Experimenteller Aufbau: Um das Wachstum von Chalkopyritdünnschichten und deren Verhalten während Heizexperimenten (*in situ*) untersuchen zu können, wurde eine Sulfurisierungskammer speziell für das EDDI-Strahlrohr konstruiert [107, 5]. Der schematische Aufbau der Kammer ist in Abb. 3.4 gezeigt. Der Basisdruck der Vakuumkammer während der Experimente betrug weniger als $1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

In der Kammer befindet sich eine Reaktionsbox, welche aus einem Graphitring mit Quartscheiben (oben und unten) besteht. Die Reaktionsbox kann durch ein von außen gesteuertes Ventil geöffnet und geschlossen werden, um verschiedene Reaktionsvolumen herstellen bzw. den Druck in der Box kontrollieren zu können. An der Kammer sind Aluminium- bzw. Kaptonfenster für den Strahleneingang bzw. Strahlenausgang angebracht. Um größere Absorption der Strahlen aufgrund der Graphitbox zu vermeiden, wurden Wandbereiche der Box, welche im Strahlengang der Probe liegen, dünner gearbeitet. Vier 500 W Halogenlampen sind jeweils über und unter der Reaktionsbox platziert, welche als Heizquelle dienen. Damit kann eine Heizrate von bis zu 10 K/s erreicht werden. Die Temperatur wurde einerseits an den Lampen und andererseits in der Reaktionsbox auf einer Molybdänreferenzprobe mit Hilfe von Thermoelementen gemessen. Die Molybdänreferenzprobe befindet sich direkt neben der Probe und wird während einer Messreihe nicht verschoben, um ähnliche Bedingungen zwischen mehreren Experimenten zu gewährleisten.

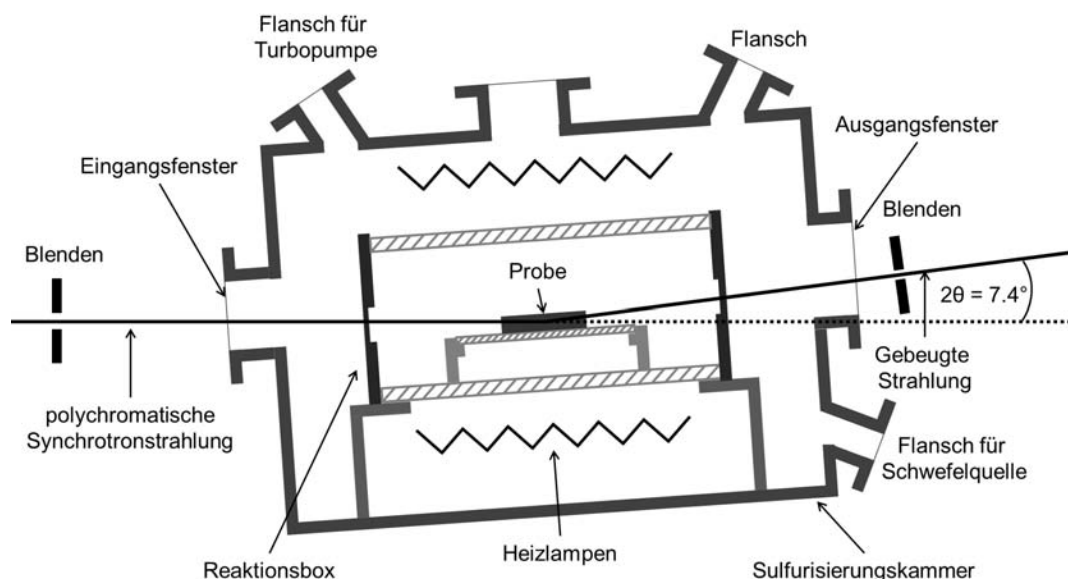


Abbildung 3.4: Schematische Ansicht der Sulfurisierungskammer; die Reaktionsbox kann mit Hilfe eines Ventils geöffnet werden.

Schwefelatmosphäre: Für Untersuchungen von Syntheseprozessen muss für eine ausreichende Schwefelatmosphäre in der Reaktionsbox gesorgt werden. Dies kann auf verschiedene Art und Weise geschehen. Einerseits kann elementarer Schwefel in ausreichender Menge in die geschlossene Box gelegt werden, welcher beim Aufheizen in die Gasphase übergeht und mit der Vorläuferschicht reagiert. Andererseits kann über eine externe Schwefelquelle, welche über einen Flansch an der Kammer befestigt ist, Schwefel dem Experiment zugeführt werden. Erst nach Öffnen des Ventils zwischen Kammer und Reaktionsbox gelangt der durch Erhitzen in der Schwefelquelle verdampfte Schwefel in die Reaktionsbox. Vorteil dieser Methode ist, dass Schwefel auch erst bei erhöhter Temperatur in die Reaktionsbox geleitet werden kann, so dass Experimente mit verzögertem Schwefelangebot durchgeführt werden können.

Steuerung und Messprinzip: Das während eines Experimentes gefahrene Temperaturprofil wird über das Programm LabView eingegeben und aufgezeichnet. Neben den Temperaturen der Heizlampen und der Probe wird der Druck in der Kammer registriert. Da das Heizen der Probe auch ein Aufheizen der Kammer bzw. des Probenhalters verursacht, verändert sich aufgrund der thermischen Ausdehnung des Probenhalters die Probenposition bezüglich des Synchrotronstrahls. Diese Veränderung kann bis zu 200 μm betragen und hat eine Änderung des Diffraktionswinkels oder Signalverlust zur Folge. Ein Konstanthalten der Probenhöhe wurde mit einer computergesteuerten Höhenregelung erreicht. Dabei wurde die Totzeit des Detektors als Kontrollkriterium genutzt. Zusätzlicher positiver Effekt ist, dass bei konstanter Totzeit die Linienlagenverschiebung aufgrund der Totzeit während eines Experimentes minimiert wurde (näheres in Abschnitt 4.3).

Für die Auswertung der EDXRD-Daten wurden die gemessenen Spektren auf das $\text{Mo-K}\alpha$ -Signal normiert. Diese Normierung korrigiert die allgemeinen Intensitätsvariationen und hat keine Auswirkungen auf die Bestimmung der Energielagen und Breiten der Reflexe. Der durch das amorphe Glassubstrat auftretende Untergrund wurde für die Auswertung einzelner Bragg-Reflexe als lineare Funktion angenommen und vom gemessenen Spektrum abgezogen.

3.3 Zusätzliche Charakterisierungsmethoden

Dieser Abschnitt beschreibt kurz die zusätzlich zur Charakterisierung der Schichten verwendeten Methoden. Dabei wurden am Rasterelektronenmikroskop zum einen mikroskopische Aufnahmen (REM-Aufnahmen) gemacht und zum anderen *electron backscatter diffraction* (EBSD) sowie energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Zur Elementzusammensetzungsanalyse sowie der spezifischen Elementanalyse wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) verwendet.

REM: Die Rasterelektronenmikroskopie basiert auf der Abrasterung der Probenoberfläche mittels eines fein gebündelten Elektronenstrahls. Der Primärelektronenstrahl wechselwirkt mit der Probe und es bilden sich verschiedene Wechselwirkungsprodukte, welche entsprechend ihrer physikalischen Entstehung unterschiedliche Charakteristika der Probe wiedergeben [108]. Die Eindringtiefe in das Material ist von der Energie der Primärelektronen und der Dichte des zu untersuchenden Materials abhängig. Aufgrund der Fokussierung der Elektronen kann eine Auflösung von etwa 1 nm an der Probenoberfläche erreicht werden.

Die Sekundärelektronen, welche aus den oberflächennahen Bereichen der Probe stammen, geben die Topografie der Probe wieder. Informationen über die Materialzusammensetzung können anhand der Rückstreuelektronen erhalten werden, da die Intensität des Signals von der mittleren Ordnungszahl des Materials abhängt. Eine genauere Elementanalyse kann mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie erfolgen.

Abbildung 3.5 zeigt schematisch die entstehenden Signale im Rasterelektronenmikroskop. Zur Vereinfachung der Darstellung wurde das Schema auf die in dieser Arbeit verwendeten Signale reduziert.

Für die Untersuchungen am REM wurde das Gerät vom Typ *LEO GEMINI 1530* verwendet. Für die Querschnittsaufnahmen der Proben betrug die Beschleunigungsspannung standardmäßig 3 kV bei einem Arbeitsabstand von ca. 3 mm für die Aufnahmen der Molybdänschichten und zwischen 7.3 und 8.3 mm für die Chalkopyritschichten. Die Detektion der Sekundärelektronen erfolgte durch einen in-lens Detektor.

Zusätzlich wurden Oberflächenaufnahmen am Gerät *Hitachi High-Technologies TM-1000* durchgeführt. Bei einer Beschleunigungsspannung 2 kV betrug der Arbeitsabstand 3 mm.

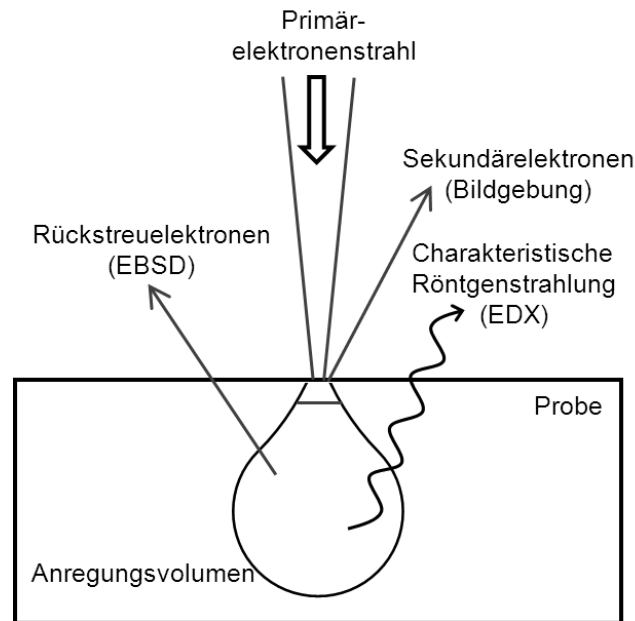


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der verschiedenen auftretenden Elektron- und Photon-emissionen in einem Rasterelektronenmikroskop

EBSD: *Electron backscatter diffraction* (EBSD) ist eine erweiterte Messmethode am REM, welche aufgrund der Analyse der gebeugten Rückstreuelektronen eine kristallographische und mikrostrukturelle Analyse polykristalliner Materialien erlaubt. Das REM-Gerät ist zusätzlich mit einem *Oxford Instruments HKL EBDS Detektor* ausgestattet (nähere Details in [19]). Die flache und polierte Probe wird in die REM-Kammer platziert und um ca. 70° zur Diffraktionskamera geneigt. Sobald der Primärstrahl auf die Probe trifft, entsteht ein Diffraktionsbild (Bragg-Bedingung), welches charakteristisch für die Kristallstruktur der Probe ist. Das entstandene Beugungsbild wird mit Hilfe eines Fluoreszenzschirms bzw. einer CCD-Kamera aufgenommen. Die Analyse der Bildmuster, welche mit den Miller'schen Indizes indiziert sind, erlaubt die Bestimmung der Kristallorientierung der einzelnen Kristallite und die Identifikationen der in der Probe befindlichen Phasen. Dadurch können die Textur, die Morphologie und die Korngrenzen der Probe abgebildet werden. Nachteil dieser Methode ist die aufwendige Probenpräparation.

EDX: Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*; EDX) ermöglicht die Bestimmung der lokalen Elementzusammensetzung einer Probe im REM. Aufgrund der Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Atomen der Probe können diese ionisiert werden. Beim Auffüllen der frei gewordenen energetischen Zustände mit Elektronen energetisch höher gelegenen Schalen wird ein Röntgenquant freigesetzt, welches mit einem geeigneten Detektor registriert wird. Die Energie des Röntgenquantens ist charakteristisch für den Übergang und das bestimmte Atom, wodurch eine orts aufgelöste Elementzusammensetzung der Probe bestimmt werden kann. In dieser Arbeit wurde ein Si(Li)-Photonendetektor verwendet. Zur Quantifizierung der Elementanteile in der CuInS₂-Dünnschicht wurden die Intensitäten der Cu L-, In L-, Mo L- sowie der S K-Linien ausgewertet.

RFA: Die Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. *X-ray fluorescence spectroscopy*, XRF) wird zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Elementzusammensetzung einer Probe eingesetzt, wobei auf die charakteristische Fluoreszenzstrahlung zurückgegriffen wird. Die Atome der Probe werden mit Hilfe einer Röntgenröhre angeregt und Elektronen aus ihren Bindungsverhältnissen herausgeschlagen. Die entstandene Ladungslücke wird mit Elektronen aus energiereicheren

Schalen aufgefüllt. Der auftretende Energieverlust wird entweder durch die Emission charakteristischer Fluoreszenzstrahlung oder durch die Abgabe der Energie an ein weiteres Elektron (Auger-Prozess) kompensiert. Das gesamte Fluoreszenzspektrum einer Probe wird mittels eines geeigneten Halbleiterdetektors aufgenommen. Des Weiteren ist es möglich, mit geeigneten Standard-Proben bekannter Zusammensetzung und kalibrierter Anregung die relativen Intensitäten der unterschiedlichen Fluoreszenzsignale auch quantitativ auszuwerten.

GD-OES: Glimmentladungsspektroskopie (engl. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) bezeichnet ein spektroskopisches Verfahren zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse in Festkörpern [109, 108]. Dabei wird die Probe durch ein Sputterprozess mit Ionen aus einem Glimmentladungsplasma zerstäubt. Als Sputtergas wird Argon verwendet, wobei die Fläche des Abtrags vom gewählten Anodendurchmesser abhängt. Die gesputterten Atome diffundieren in das Plasma und werden dort durch Stoßprozesse und andere Wechselwirkungen angeregt, wobei beim Rückkehr in den Grundzustand ein charakteristisches Linienspektrum emittiert wird. Die Linien werden mit einem wellenlängenselektiven Spektrometer detektiert, wobei die Intensität der Linien zu der Konzentration des jeweiligen Elements proportional ist. Der Intensitätsverlauf kann zeitlich aufgenommen werden, wodurch mit Hilfe von Kalibrierfunktionen von Schichtproben ein Konzentrations-Tiefenprofil bestimmt werden kann. Bei optimalen Sputterbedingungen sind Tiefenprofile mit einer Tiefenauflösung von 5 – 10 % der erreichten Tiefe möglich. Vorteile der Methode sind vor allem die Identifikation der leichten Elemente aber auch die Detektion von geringen Konzentrationen. Es können Schichten von wenigen Nanometern bis hin zu hundert Mikrometern Dicke analysiert werden. Nachteil ist, dass es sich um ein zerstörendes Verfahren handelt. In der vorliegenden Arbeit wurde das Gerät *Spectruma GDA* am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden verwendet.

Kapitel 4

Erweiterung des EDDI-Messplatzes für *in situ* Spannungsanalysen

Das EDDI-Strahlrohr wurde für Spannungs-, Textur- und Mikrostrukturanalysen konzipiert und gebaut (siehe Abschnitt 3.2.1). Spannungsanalysen werden hauptsächlich mit Hilfe der $\sin^2 \psi$ -Methode (Abschnitt 2.3.2) durchgeführt und ausgewertet. Dabei wird die Probe relativ zum Streuvektor um den Winkel ψ (Winkel zwischen Streuvektor und Probennormalen) gekippt.

Für komplexe Probenumgebungen (z. B. Sulfurisierungskammer) sind die Freiheitsgrade für die prinzipiell möglichen Bewegungen der Probe relativ zum Strahl stark reduziert. In vielen Fällen ist es nicht möglich, die Probe um den Winkel ψ zu kippen und somit kann keine Standard- $\sin^2 \psi$ -Messung durchgeführt werden.

Aus diesem Grund wurde eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, Spannungen mit Hilfe eines Zwei-Detektor-Blendensystems zu untersuchen. Der Aufbau dieses Systems, die Mess- und Auswertemethode sowie deren Fehlerbetrachtung werden in diesem Kapitel erläutert.

4.1 Aufbau des Zwei-Detektor-Blendensystems

Die $\sin^2 \psi$ -Methode zur Spannungsanalyse basiert auf der Messung der Veränderung der Netzebenenabstände für verschiedene Neigungswinkel ψ . Diese Veränderungen der Netzebenenabstände sind eine direkte Auswirkung der in der Probe auftretenden Makrospannungen. Der Neigungswinkel ψ kann auf zwei Arten verändert werden: Erstens durch festhalten des Streuvektors und Kippung der Probennormalen, wie es in der Standard $\sin^2 \psi$ -Methode verwendet wird [83], und zweitens durch Kippung des Streuvektors bei festgehaltener Probennormalen. Die zweite Variante kommt in dieser hier vorgestellten *in situ* Spannungsanalyse zum Tragen.

Eine Veränderung des Neigungswinkel ψ bei festgehaltener Probennormalen kann durch Verfahren des Detektors erzielt werden [106]. Für jede Position wird ein Spektrum aufgenommen, wodurch es möglich ist, *in situ* Spannungen für sehr langsame Prozesse zu untersuchen. Bei schnellen Heizprozessen ist diese Variante aufgrund der erforderlichen schnellen Datenaufnahme (5 - 20 s pro Spektrum) nicht anwendbar. Folglich müssen gleichzeitig mehrere ψ -Winkel gemessen werden, was mit Hilfe von zwei Detektoren realisiert werden kann.

Anders als der in Kapitel 3.2 und in den Arbeiten von Denks und Klaus [106, 83] beschriebene Aufbau des Diffraktometers am EDDI-Strahlrohr kommt für das Zwei-Detektor-Blendensystem ein statischer Aufbau zum Einsatz (statisch, da weder Detektor noch Probe während der Messung bewegt werden). Der Aufbau des Zwei-Detektor-Blendensystems ist in Abb. 4.1 a) Ansicht von der Seite und b) Ansicht von oben dargestellt.

Der polychromatische Synchrotronstrahl, welcher durch die Blendensysteme S1 und S2 begrenzt wird, wird an der Probe gebeugt und mit zwei Ge-Detektoren detektiert [105]. Die beiden Detektoren sind an einer x-z-Translationseinheit befestigt, welche am Ende der Experimentierhütte des EDDI-Strahlrohrs aufgebaut ist. Die Abstände von Probenmittelpunkt zu den beiden Detektoren betragen ca. 1.7 m. Der erste Detektor (im Folgenden Detektor 1 genannt) kann in z-Richtung bewegt werden, was eine Ausrichtung in der vertikalen Beugungsebene ermöglicht. Gleichzeitig kann der zweite Detektor (Detektor 2) unabhängig von Detektor 1 in x- und z-

Richtung bewegt werden, wodurch Beugungsbedingungen außerhalb der vertikalen Beugungsebene realisiert werden können (siehe 4.1b)). Außerdem sind die Detektoren so vorgeneigt, dass die von der Probe gebeugten Strahlen senkrecht auf das jeweilige Detektoreintrittsfenster auftreffen.

Für die beiden Detektoren wird jeweils ein Doppelblendensystem zur Begrenzung der Strahlen auf der Sekundärseite verwendet (S3' und S4' für den Detektor 1 und S3'' und S4'' für den Detektor 2). Die Blenden S4' und S4'' sind unmittelbar vor den Eintrittsfenstern der Detektoren positioniert. Die Blenden S3' und S3'' sind über ein Schienensystem auf dem Granittisch befestigt und können variabel entlang der gebeugten Strahlen verschoben werden. Dabei ist zu beachten, dass für jeden Aufbau bzw. jeder Verschiebung der Blenden diese neu justiert werden müssen. Aufgrund der flexiblen Position der Blenden S3' und S3'' auf dem Tisch ist es möglich, größere Probenumgebungen aufzubauen (z. B. Sulfurisierungskammer oder PVD-Anlage). Der Aufbau der Sulfurisierungskammer wird in Kapitel 3.2 erläutert.

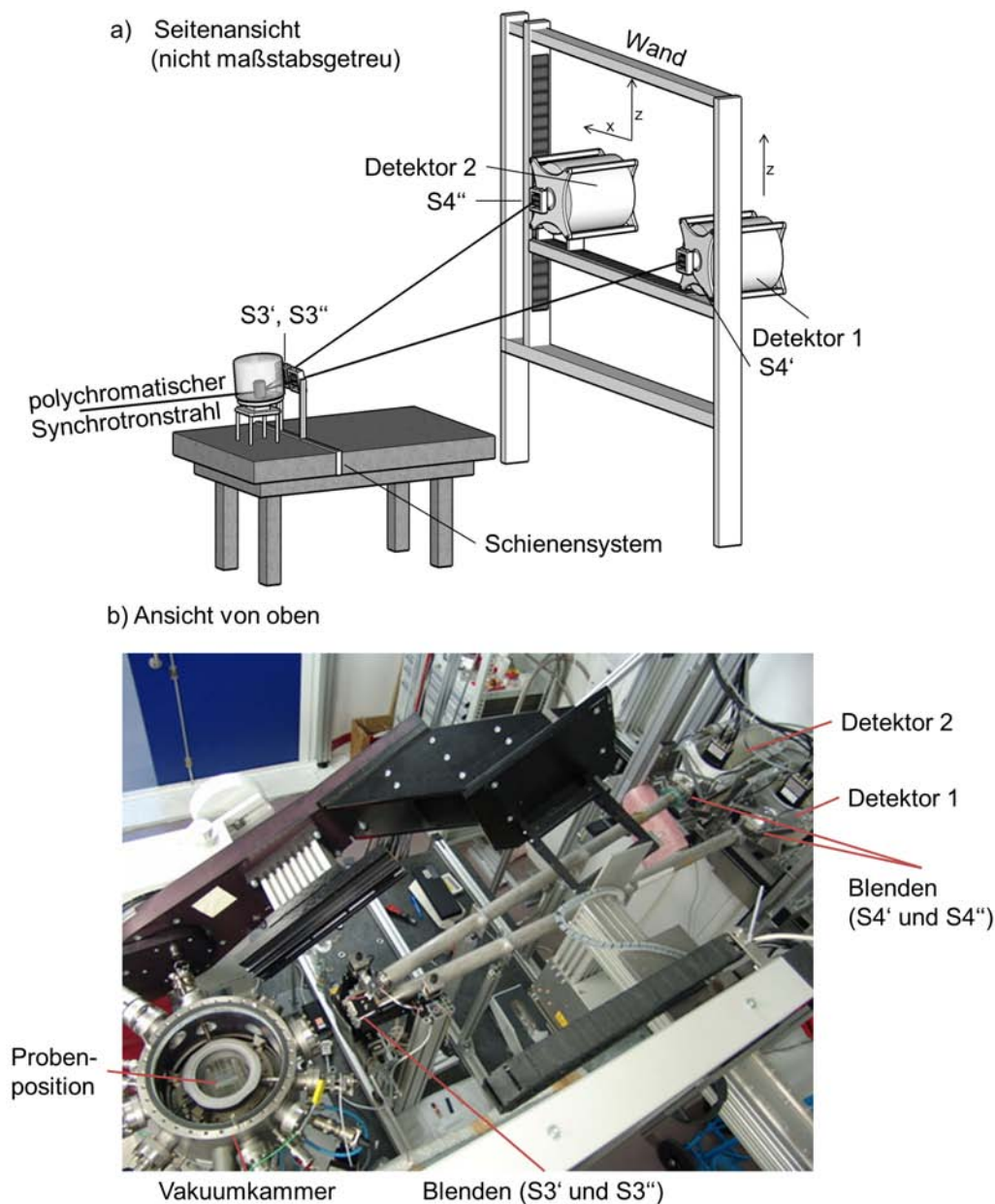


Abbildung 4.1: Aufbau des Zwei-Detektor-Blendensystems: a) Ansicht von der Seite und b) Ansicht von oben

Für die Spannungsanalyse mit Hilfe des Zwei-Detektor-Blendensystems kann die $\sin^2 \psi$ -Methode in zwei Punkten angewendet werden. Hierfür ist eine genaue Kenntnis der Winkel $2\theta_i$ und ψ_i ($i = 1, 2$), welche die Beugungsgeometrie für die beiden Detektoren beschreiben, Voraussetzung. Detektor 1 steht in der Standardkonfiguration, bei welcher der Streuvektor parallel zum Normalenvektor der Probe ist ($\psi_1 = 0^\circ$). Da Detektor 2 gegenüber Detektor 1 in einer sowohl horizontalen als auch vertikalen verschobenen Position aufgebaut ist, detektiert dieser das gebeugte Spektrum nicht mehr unter der symmetrischen Anordnung und demzufolge unter anderen Winkeln. Der Streuvektor wird aus der ursprünglichen Ebene heraus gekippt, was bei einem festen Normalenvektor zu einem Kippwinkel $\psi_2 > 0^\circ$ führt. Gleichzeitig vergrößert sich der Beugungswinkel $2\theta_2$. Die Winkel ψ_2 , $2\theta_1$ und $2\theta_2$ können über geometrische Überlegungen bestimmt werden, wobei die Abstände zwischen den Detektoren und der Probe, Detektor 1 zu Detektor 2 und die Höhen der Detektoren zum Primärstrahl bekannt sein müssen. Abbildung 4.2 zeigt schematisch die Winkel und Abstände für den Zwei-Detektor-Aufbau.

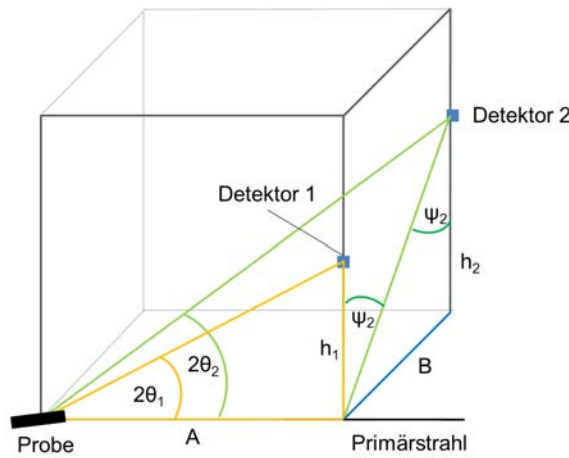


Abbildung 4.2: Geometrische Bestimmung des Winkels ψ_2 ; A ist der Abstand von der Probe zum Detektor, B ist der horizontale Abstand von Detektor 2 zum Primärstrahl. h_1 und h_2 sind die Höhen der Detektoren relativ zum Primärstrahl.

Aus den geometrischen Überlegungen folgen für die verschiedenen Winkel:

$$2\theta_1 = \arctan\left(\frac{h_1}{A}\right), \quad (4.1)$$

$$2\theta_2 = \arctan\left(\frac{\sqrt{B^2 + h_2^2}}{A}\right), \quad (4.2)$$

$$\psi_1 = 0, \quad (4.3)$$

$$\psi_2 = \arctan\left(\frac{B}{h_2}\right), \quad (4.4)$$

wobei h_1 und h_2 die Höhen des jeweiligen Detektors zum Primärstrahl, A der Abstand von der Probe zum Detektor bzw. B der horizontale Abstand von Detektor 2 zum Primärstrahl darstellen.

Abbildung 4.3 zeigt, welche Winkelbereiche in dieser Konfiguration anfahrbar wären, wenn der Abstand der beiden Detektoren zur Probe 1670 mm beträgt. Der Diffraktionswinkel des Detektors 1 ($2\theta_1$) ist in Abhängigkeit der Höhe h_1 des Detektors zum Primärstrahl in Abb. 4.3 a) dargestellt. Der Winkel $2\theta_1$ nimmt mit steigender Höhe h_1 zu. Die Winkel des Detektors 2 sind zum einen

von der Höhe h_2 des Detektors zum Primärstrahl und zum anderen vom Abstand B der beiden Detektoren zueinander abhängig. Abbildung 4.3 b) und c) zeigen die Winkel $2\theta_2$ und ψ_2 des Detektors 2 in Abhängigkeit des horizontalen Abstandes B zum Primärstrahl für verschiedene Höhen h_2 des Detektors. Dabei ist zu erkennen, dass der Diffraktionswinkel $2\theta_2$ mit größerer Höhe h_2 sowie größer werdenden Abstand B zunimmt. Gleichzeitig zum Diffraktionswinkel wird der Kippwinkel ψ_2 verändert, wobei mit steigender Höhe h_2 immer kleinere ψ_2 -Winkel für einen großen Abstand B des Detektors zum Primärstrahl erreicht werden.

Da die Spannungsanalyse mit Hilfe der $\sin^2 \psi$ -Methode nur in zwei Punkten erfolgt, sollte der Kippwinkel ψ_2 möglichst groß gewählt werden, um die Fehler in der Analyse zu minimieren. Aufgrund der Detektorgeometrie (räumliche Ausdehnung der Detektoren) muss beachtet werden, dass ein minimaler Abstand zwischen der Detektoren von 250 mm eingehalten werden muss. Damit wird die Wahl der Winkel auf die rechte Hälfte der Diagramme in Abb. 4.3 b) und c) reduziert.

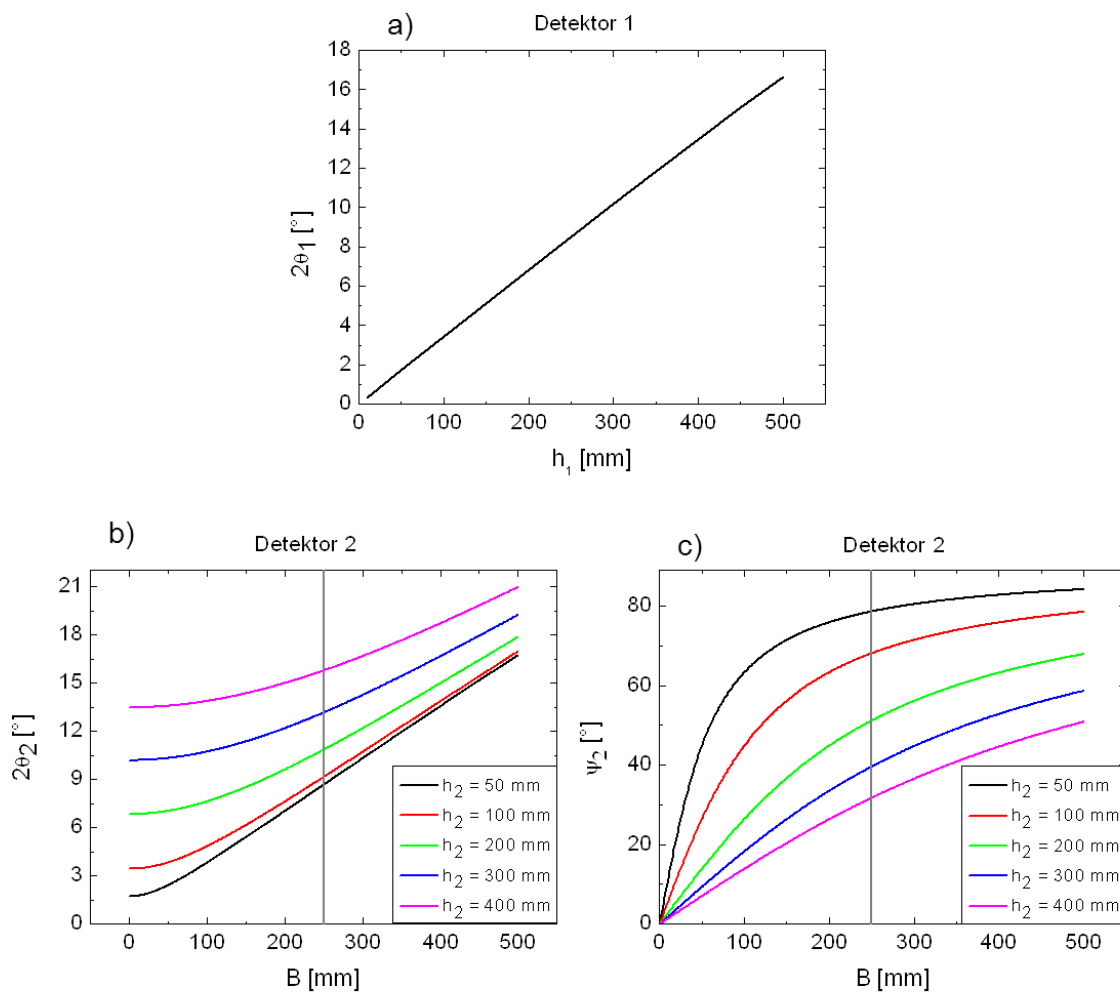


Abbildung 4.3: Beugungsgeometrische Verhältnisse für die beiden Detektoren als Funktion ihrer Position relativ zur Primärstrahlrichtung; h_1 bzw. h_2 sind die Höhen der Detektoren bezüglich des Primärstrahl und B beschreibt den horizontalen Abstand des Detektors 2 zum Primärstrahl.

In der vorliegenden Arbeit war die Wahl des Winkels ψ_2 durch weitere Vorgaben eingeschränkt. Um im Detektor 2 den CuInS₂-112-Reflex als einzeln stehenden Reflex auflösen zu können, muss der $2\theta_2$ -Winkel ca. 10° betragen, sodass der CuInS₂-112-Reflex zwischen den Fluoreszenzsignalen liegt. Folglich musste die Höhe h_2 des zweiten Detektors unter 150 mm liegen. Aufgrund der Heizexperimente in der Sulfurisierungskammer, welche ein begrenztes Ausgangsfenster für die sekundärseitigen Strahlen hat, war der Abstand B zwischen den Detektoren zusätzlich limitiert. Für eine Fensterlänge von 50 mm und einen Öffnungswinkel zur Probe von ca. 14° ergibt sich ein maximaler Abstand B der Detektoren von ca. 410 mm. Aus diesen Vorgaben ergaben sich folgende Winkel für die Strahlzeiten.

Tabelle 4.1: Übersicht der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Diffraktions- und Neigungswinkel für Detektor 1 sowie Detektor 2.

Detektor 1	Detektor 2
$2\theta_1 \approx 7.18 - 7.35^\circ$	$2\theta_2 \approx 9.8 - 10.4^\circ$
$\psi_1 = 0^\circ$	$\psi_2 \approx 64.7 - 69^\circ$

Die verschiedenen Abstände können nur mit einer Genauigkeit von ca. 5 mm gemessen werden. Dadurch kann mit Hilfe der geometrischen Berechnungen für die Diffraktionswinkel nur eine Genauigkeit von 0.2° erreicht werden. Um Spannungsanalysen durchführen zu können, muss eine deutlich höhere Genauigkeit der Diffraktionswinkel erreicht werden. Aus diesem Grund werden zur Bestimmung der Diffraktionswinkel Pulvermessungen verwendet. Aus dem Vergleich der theoretischen Lagen der Bragg-Reflexe des Pulvers mit den gemessenen, kann mit einer linearen Regression die notwendige Genauigkeit der Kenntnis der Diffraktionswinkel erzielt werden. In dieser Arbeit wurde LaB₆ als Kalibrationspulver für die Diffraktionswinkel verwendet. Der Fehler des Kippwinkels ψ_2 beträgt rund 1° . Für große Kippwinkel ist keine höhere Genauigkeit notwendig, da die Fehlerauswirkung auf die Spannungsanalyse gering sind ($\sin(65^\circ)^2 - \sin(66^\circ)^2 \approx 0.013$). Die genaue Fehleranalyse befindet sich in Abschnitt 4.3.

4.2 Mess- und Auswertemethode

Bei der *in situ* Spannungsanalyse werden mit beiden Detektoren simultan Beugungsspektren aufgenommen. Abbildung 4.4 zeigt die Beugungsspektren eines Glas/Molybdän/CuInS₂-Schichtstapels für beide Detektoren. Es ist zu erkennen, dass die Bragg-Reflexe aufgrund des größeren Diffraktionswinkels des Detektor 2 zu kleineren Energien verschoben sind, wobei die Fluoreszenzsignale konstant bleiben. Für die *in situ* Spannungsanalyse werden die Mo-110- sowie CuInS₂-112- oder CuInS₂-(204)/(220)-Bragg-Reflexe verwendet.

Die einzelnen Interferenzen der Beugungsspektren werden mit einer Pseudo-Voigt-Funktion (siehe Gleichung 2.17) angepasst. Die Netzebenenabstände d_1 und d_2 für die beiden Detektoren werden mittels der Bragg-Gleichung für energiedispersive Röntgenbeugung aus den Energielagen der Reflexe berechnet (Gleichung 2.9). Die Auftragung der beiden Netzebenenabstände über $\sin^2 \psi$ erlaubt es, den oberflächenparallelen Spannungszustand in der Probe zu bestimmen. Die Spannung berechnet sich aus dem Anstieg der Geraden zwischen den beiden Punkten:

$$\sigma_{exp} = \frac{d_2 - d_1}{\sin^2 \psi d_0 \frac{1}{2} s_2}, \quad (4.5)$$

mit dem Netzebenenabstand der unverspannten Schicht d_0 und der diffraktionselastischen Konstanten $1/2 s_2$, welche material- und reflexabhängig sind. Abbildung 4.5 zeigt schematisch die Berechnung der Spannung mit Hilfe der beiden Detektoren.

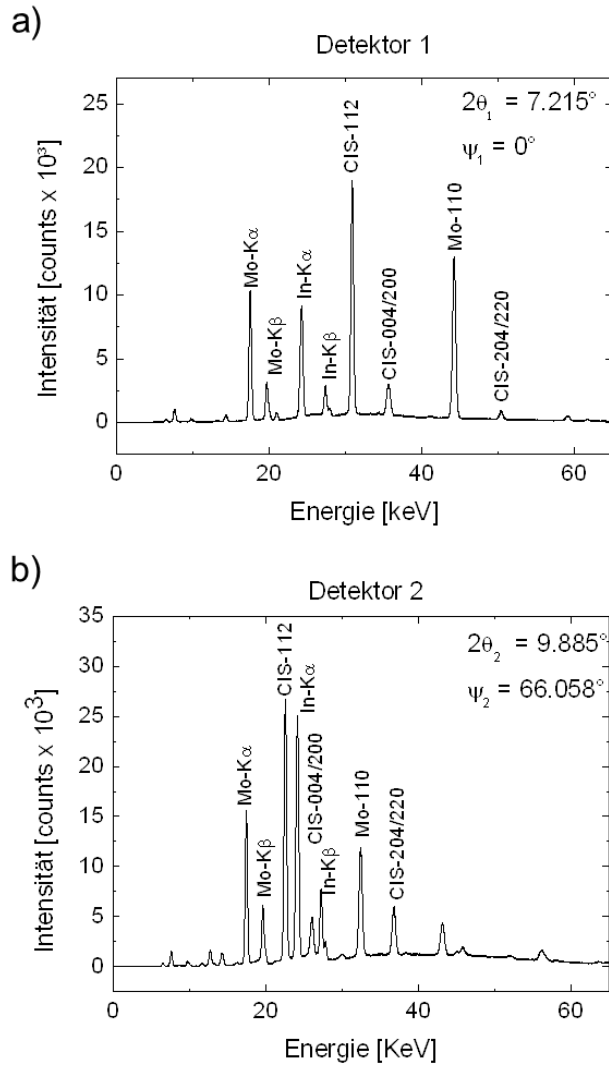


Abbildung 4.4: Beugungsspektren eines Glas/Mo/CuInS₂-Schichtstapels für a) Detektor 1 und b) Detektor 2

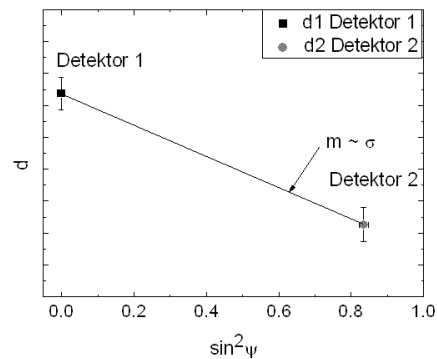


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Berechnung der Spannung aus den beiden Netzebenenabständen für Detektoren 1 und 2; Die Spannung σ ist proportional zum Anstieg m der Geraden.

Um die Anwendbarkeit der in dieser Arbeit vorgestellten *in situ* Spannungsanalyse zu demonstrieren, werden *in situ* und *ex situ* $d\text{-sin}^2\psi$ -Verteilungen miteinander verglichen. Abbildung 4.6 zeigt die $\text{sin}^2\psi$ -Verläufe zweier Molybdänschichten, welche mit unterschiedlichem Sputterdruck hergestellt wurden. Die *in situ* Daten wurden auf Totzeit korrigiert (siehe Abschnitt 4.3 und [106]). Es ist zu erkennen, dass sich die *in situ* ermittelten Datenpunkte gut in die *ex situ* ermittelten $d\text{-sin}^2\psi$ -Verteilungen einfügen (Abb. 4.6 a). Aufgrund der Bestimmung des Spannungszustandes mittels zweier Datenpunkte bei der *in situ* Spannungsanalyse können sich jedoch die *in situ* Werte von den *ex situ* Spannungswerten unterscheiden. Dies kann auftreten, wenn die $\text{sin}^2\psi$ -Verläufe eine größere Streuung der Datenpunkte aufweisen, wie es für die 4 μbar -Schicht in Abb. 4.6 b) zu sehen ist. Die Datenpunkte für $\psi = 0^\circ$ zeigen für die *in situ* und *ex situ* Messungen eine große Abweichung von der linearen Regression der *ex situ* Messungen. Die Verwendung so abweichender Datenpunkte in der *in situ* Spannungsanalyse könnte zu unterschiedlichen Spannungswerten gegenüber den *ex situ* ermittelten Werten führen. Dies zeigt die Notwendigkeit, die Anfangswerte der *in situ* Spannungsanalyse mit den *ex situ* gemessenen Spannungswerten zu kalibrieren.

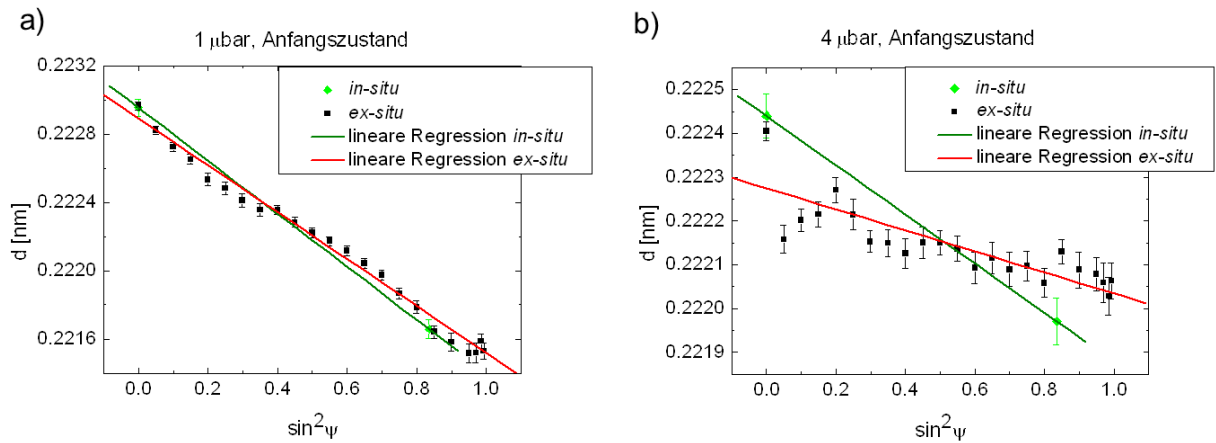


Abbildung 4.6: *In situ* und *ex situ* $\text{sin}^2\psi$ -Verläufe für Molybdänschichten mit unterschiedlichem Sputterdruck

4.3 Fehlerbetrachtung der *in situ* Spannungsanalyse

In diesem Abschnitt werden die Einflüsse eventuell auftretender Fehlerquellen auf die *in situ* Spannungsanalyse diskutiert. Die röntgenographische Spannungsanalyse verlangt eine Genauigkeit der Energielagenbestimmung von mindestens $\frac{\Delta E}{E} \sim 1 \cdot 10^{-4}$ [110]. Für die Energielagenbestimmung sind folgende Faktoren für die Fehleranalyse von Bedeutung, wobei systematische und nicht-systematische Fehler separat betrachtet werden:

- Ursachen für systematische Fehler:
 - Detektoreigenschaften und -einstellungen
 - Unsicherheiten in der Bestimmung der Diffraktionswinkel sowie des Neigungswinkels
- Nicht-systematische Fehler:
 - Änderung der Probenhöhe
 - Rauschen der Messdaten

Andere Einflussgrößen, wie die Temperatur in der Experimentierhütte, können ausgeschlossen werden, da die Hütte klimatisiert wird. Auch die aufgrund der Totzeit bedingten Linienlagenverschiebung kann durch die Anwendung einer Korrekturfunktion behoben werden. Die Totzeit gibt das Verhältnis der tatsächlichen Messzeit („live time“) zur Messdauer („real time“) an. Der Einfluss der Totzeit auf die Linienlage wurde anhand der absoluten Verschiebung von Fluoreszenzlinien als Funktion der Totzeit bestimmt [110]. Aus diesen Messungen konnte eine Korrekturfunktion für die Linienlagenverschiebung aufgrund der Totzeit bestimmt werden [111]:

$$\Delta E = 0.0206 \exp(-(DT/2.545)) + 0.04463 \exp(-(DT/14.01811)) - 0.03506, \quad (4.6)$$

wobei ΔE die Energieverschiebung in keV und die DT die Totzeit in % sind.

Systematische Fehler: Die Einstellungen der Detektoren haben einen Einfluss auf die Linienlage. So kann die Verarbeitungsdauer eines Impulses im Vorverstärker des Detektors durch die Einstellung der „rise time“ und „flat top“ verändert werden [106]. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist umso besser, je länger die Verarbeitungszeit ist, was zu Folge hat, dass der Photonendurchsatz im Detektor auf Kosten der Energieauflösung sinkt [106].

Die Energiekalibrierungen der Detektoren haben einen Einfluss auf die Linienlage. Am EDDI-Strahlrohr werden diese mit Hilfe von radioaktiven Präparaten durchgeführt. Ein Fehler in der Kalibrierung kann zu fehlerhaften Linienlagen führen. Da in der *in situ* Spannungsanalyse mit zwei Detektoren gearbeitet wird, haben die ermittelten Linienlagen für beide Detektoren unterschiedliche „offsets“. Durch diesen während des Experimentes gleichbleibenden Effekt tritt ein systematischer Fehler auf.

Einen weiteren Einfluss auf die Linienlagenbestimmung und somit auf die Spannungsanalyse resultiert aus den Unsicherheiten in der Bestimmung der Diffraktions- und Neigungswinkel. Um eine möglichst genaue Bestimmung der Diffraktionswinkel zu erhalten, werden Pulvermessungen durchgeführt. Es werden die theoretischen Linienlagen des LaB_6 -Pulvers (JCPDS 34-0427) mit den gemessenen verglichen. Über eine lineare Regression kann der eingestellte Diffraktionswinkel genau bestimmt werden. Dabei werden die experimentell bestimmten Energielagen über eine reflexabhängige Konstante aufgetragen. Aus dem Anstieg der daraus resultierenden Gerade kann dann 2θ berechnet werden:

$$E_{exp} = \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{0.6199}{d_0} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} + E_{offset} \quad (4.7)$$

$$y = m \cdot x + n$$

mit:

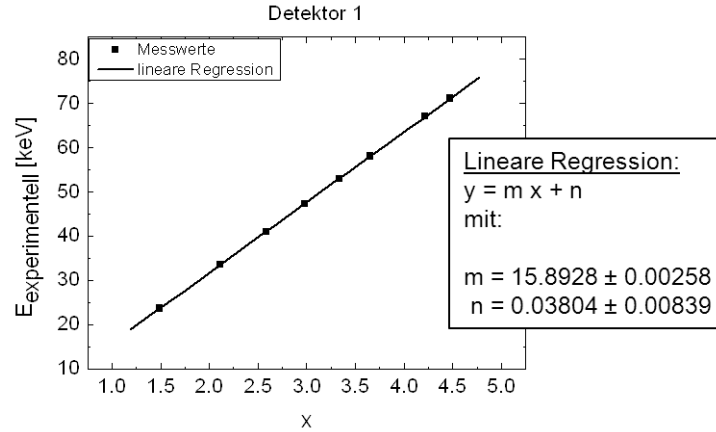
$$y = E_{exp}$$

$$m = \frac{1}{\sin \theta}$$

$$x = \frac{0.6199}{d_0} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$n = E_{offset}$$

$$\Rightarrow 2\theta = 2 \arcsin \left(\frac{1}{m} \right) \quad (4.8)$$


 Abbildung 4.7: Lineare Regression zur Bestimmung des Diffraktionswinkels 2θ

Der Fehler Δm für den ermittelten Anstieg m aus der Regression lässt sich mit Hilfe der Variance-Covariance Matrix der linearen Regression bestimmen [112]. Hierfür ist es jedoch notwendig, die experimentellen Energielagen E_{exp} im Fit mit den jeweiligen Fehlern der Energielagen zu wichten. Als Wichtung werden die maximalen Fehler der Energielagen verwendet, welche sich aus der nicht-systematische Fehlerbetrachtung ergeben (Detektor 1 $\Delta E_1 = 6.60$ eV und Detektor 2 $\Delta E_2 = 7.25$ eV). In Abb. 4.7 sind die Fehlerbalken der Energielagen nicht zu erkennen, da diese zu klein sind. Aus diesen Berechnungen ergeben sich für die Diffraktionswinkel folgende Werte (z. B. für die Mo-Sputterdruck-Variationsexperimente):

$$\begin{aligned} 2\theta_1 &= (7.215 \pm 0.001)^\circ \\ 2\theta_2 &= (9.885 \pm 0.002)^\circ. \end{aligned}$$

Der Neigungswinkel ψ_2 des zweiten Detektors lässt sich aus geometrischen Überlegungen bestimmen (siehe Abschnitt 4.1 und Gleichung 4.4). Der Fehler des Winkels (mittels Fehlerfortpflanzung bestimmt) folgt aus den Messfehlern bei den Abstandsmessungen (im Gradmaß). Bei einer Messungenauigkeit von 5 mm beträgt der Fehler des Neigungswinkel ca. 1° . Der Neigungswinkel für die Mo-Sputterdruck-Variationsexperimente beträgt:

$$\psi_2 = (66.058 \pm 1.011)^\circ.$$

Um den Einfluss der systematischen Fehler in der *in situ* Spannungsanalyse im energiedispersiven Fall zu minimieren, werden die Anfangswerte der *in situ* Spannungsanalyse auf *ex situ* gemessene Spannungswerte kalibriert. Die gemessenen Schichten werden vor dem Heizexperimenten am ETA-Diffraktometer (siehe Abschnitt 3.1.1) auf ihren Spannungszustand analysiert.

Nicht-systematische Fehler: Nicht-systematische Fehler sind Unsicherheiten während der *in situ* Messung und können nicht mit Hilfe der *ex situ* Kalibrierung der Spannungswerte kompensiert werden. Änderungen der Probenpositionierung während des Heizprozesses sowie das Rauschen der Messdaten zählen zu den nicht-systematischen Fehlern und verursachen eine Verschiebung der Linienlage.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten am Strahlrohr wurde die Totzeit mit Hilfe einer computergesteuerten Kontrollroutine nahezu konstant gehalten. Dabei wird die Höhe der Probe und damit die Position der Probe im aktiven Volumen nach gefahren. Das zur Beugung beitragende Volumen bzw. Volumenelement wird durch den einfallenden und ausgehenden Strahl definiert, welche jeweils durch die Blendeneinstellungen definiert sind. Aufgrund der Änderung

der Probenhöhe im aktiven Volumen wird der Diffraktionswinkel verändert, was eine Änderung der Energielage zur Folge hat. Der maximale Fehler bzw. Einfluss auf die Linienlage wurde anhand eines Scans der Höhe (z-Scan) an einer Molybdänschicht bestimmt. Dabei wurde die Probe durch das aktive Volumen gefahren und die Energielagen bei verschiedenen Höhen ermittelt ($\delta z = 0.02$). Als maximaler Fehler der Energielage ergab sich für Detektor 1 $\Delta E_{position,1} = 2.0$ eV und für Detektor 2 $\Delta E_{position,2} = 5.0$ eV.

Das Rauschen der Messdaten kann bei der Auswertung der Linienprofile zu fehlerhaften Linienlagen führen. Über eine Analyse der Linienlage des Mo-K α Fluoreszenzsignals können die Rauschfehler bestimmt werden, da die Fluoreszenzsignale während eines Heizprozesses konstant bleiben sollten. Aus Abb. 4.8, welche die Linienlagen der Mo-K α Fluoreszenzsignale des Detektor 1 für einen langsamen Prozess (60 min) und einen schnellen Heizprozess (5 min) zeigen, kann entnommen werden, dass die Lagen der Mo-K α Fluoreszenzlinien innerhalb eines statistischen Rauschens von ca. 5 bis 6 eV konstant bleiben. Daraus ergeben sich Rauschfehler für die Energielage von $\Delta E_{rauschen,1} = 3.0$ eV für schnelle und $\Delta E_{rauschen,1} = 2.5$ eV für langsame Heizprozesse. Das Rauschen der Messdaten des Detektor 2 ist mit 1.00 bis 1.25 eV etwas geringer.

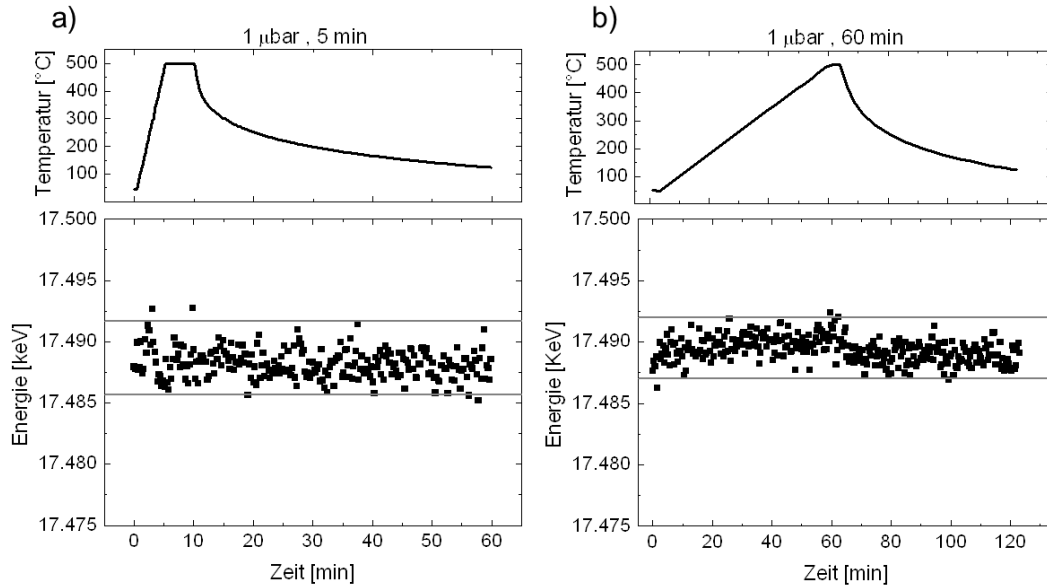


Abbildung 4.8: Linienlagen der Mo-K α Fluoreszenzlinie während eines a) 5 min und b) 60 minütigen Heizprozesses für Detektor 1; die horizontalen Linien begrenzen den Energiebereich, in welchem die Mehrheit der Messwerte liegen

Die zuvor beschriebenen Fehlerkomponenten werden zu einem nicht-systematischen Gesamtfehler zusammengefasst:

$$\Delta E_{nicht-syst.} = \Delta E_{position} + \Delta E_{rauschen}.$$

Dieser Wert, welcher für beide Detektoren separat berechnet wird, dient als Ausgangsfehler der Energielage für die weitere Fehlerbetrachtung. Die absoluten Werte müssen für jede Experimentierreihe neu bestimmt werden. Die oben genannten Werte gelten für die in Abschnitt 5.1 vorgestellten Molybdän-Sputterdruck-Variationsexperimente.

Für die *in situ* Spannungsanalyse wird die Spannung aus dem Anstieg der Geraden der Netzebenenabstände der beiden Detektoren über $\sin^2 \psi$ ermittelt. Der maximal auftretende Fehler in der Spannungsbestimmung ist durch den maximalen Fehler in der Bestimmung des Anstiegs gegeben. Aus dem nicht-systematischen Fehler in der Bestimmung der Energielage kann der

Fehler des Netzebenenabstandes bestimmt werden. Die Fehler für die Diffraktionswinkel werden hier nicht berücksichtigt, da diese im systematischen Fehler enthalten sind. Die Berechnung des Netzebenenabstandes im energiedispersiven Fall erfolgt nach:

$$d_{hkl} = \frac{hc}{2 \sin \theta E_{hkl}}. \quad (4.9)$$

Über die Fehlerfortpflanzung berechnet sich der Fehler des Netzebenenabstandes Δd_{hkl} wie folgt:

$$\Delta d_{hkl} = \sqrt{\left(\frac{\partial d_{hkl}}{\partial E_{hkl}} \Delta E_{\text{nicht, syst., hkl}} \right)^2} = \frac{hc}{2 \sin \theta E_{hkl}^2} \Delta E_{\text{nicht-syst., hkl}} \quad (4.10)$$

Der Fehler der Netzebenenabstände Δd_{hkl} liegt in der Größenordnung von 10^{-14} m.

Abbildung 4.9 zeigt schematisch die Berechnung des maximalen Fehlers der Spannung. Aufgrund der Fehler in den Netzebenenabständen kann ein maximaler Anstieg $m_{\max}$ aus $d_1 - \Delta d_1$ und $d_2 + \Delta d_2$ und ein minimaler Anstieg $m_{\min}$ aus $d_1 + \Delta d_1$ und $d_2 - \Delta d_2$ bestimmt werden. Einen Fehler im Neigungswinkel ψ_2 von ca. 1° würde eine Abweichung für $\sin^2 \psi_2$ von ca. 0.013 betragen, was als Fehlerquelle für die Berechnung des Fehlers in der Spannung vernachlässigt werden kann. Für die Mo-Sputterdruck-Variationsexperimente ergibt sich ein Fehler in der berechneten Molybdänspannung aufgrund des nicht-systematischen Fehlers der Energielage von rund 88 MPa für schnelle und 83 MPa für langsame Heizprozesse. Unter Berücksichtigung der Fehler der *ex situ* Messungen (ca. 20 – 60 MPa), welche für die Kalibrierung der Anfangswerte verwendet werden, ergibt sich ein maximaler Fehler für die *in situ* Spannungsanalyse für die Mo-Sputterdruckexperimente von rund 128 MPa.

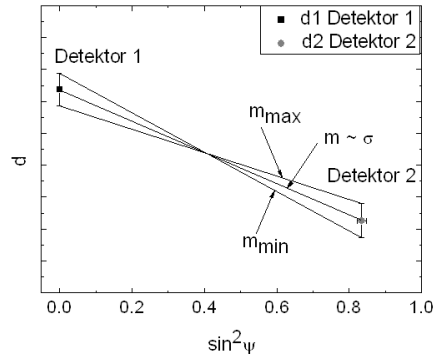


Abbildung 4.9: Ermittlung des maximalen Fehlers der Spannung aus dem minimal ($m_{\min}$) und maximal ($m_{\max}$) möglichen Anstieg der Geraden zwischen den beiden Netzebenenabständen

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Spannungs- und Mikrostrukturanalysen an Molybdän- und CuInS₂-Dünnschichten vorgestellt. Ein Ziel der Arbeit ist es, Molybdändünnschichten (Mo-Schichten), welche als Rückkontakt für Dünnschichtsolarzellen dienen, hinsichtlich Mikrostruktur, Textur und Spannungen zu charakterisieren. Aufgrund des Herstellungsverfahrens der Absorberschicht unterliegt das Molybdän einer thermischen Beanspruchung. Demzufolge ist es essentiell, die zuvor genannten Eigenschaften der Mo-Schicht während eines Heizprozesses *in situ* zu untersuchen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht darin, den Zusammenhang zwischen der Schichtspannung und dem Kornwachstum der CuInS₂-Dünnschicht zu ermitteln.

5.1 Molybdändünnschichten

Der Herstellungsprozess (Sputterverfahren, siehe Abschnitt 2.1.1) des Molybdäns hat einen Einfluss auf die Mikrostruktur, Textur und Eigenspannungen der Mo-Schicht. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Mo-Schichten mit verschiedenen Sputterdrücken hergestellt. Als Sputterdruck wurden 1 μ bar, 4 μ bar und 8 μ bar gewählt, wobei andere Herstellungsparameter, wie z. B. Sputterleistung und Abstand zwischen Target und Substrat konstant gehalten wurden. Für die *in situ* energiedispersiven Röntgenbeugungsexperimente (EDXRD) wurden die Schichten in einer Vakuumkammer in 5 min, 30 min und 60 min mit einer konstanten Heizrate auf 500 °C geheizt und dann 5 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend kühlten die Proben auf ca. 100 °C bzw. Raumtemperatur ab. Für die *in situ* Diffraktionsexperimente wurde das Zwei-Detektor-Blendensystem am EDDI-Strahlrohr verwendet, welches im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde (siehe Kapitel 4). Diese Messmethode erlaubt eine Analyse des Spannungszustandes und der Mikrostruktur als Funktion der Zeit. Anfangszustand (Zustand nach dem Sputterprozess) und Endzustand (Zustand nach dem Heizprozess) wurden zusätzlich *ex situ* hinsichtlich des Spannungszustandes, der Textur und der Mikrostruktur mit Hilfe von winkeldispersiver Röntgenbeugung, Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) analysiert. In den ersten Abschnitten dieses Abschnittes (5.1.1 – 5.1.4) werden diese Ergebnisse dargestellt und diskutiert. Am Ende des Kapitels werden die Ergebnisse aus allen *in situ* und *ex situ* Analysen der Molybdänschichten zusammengefasst.

5.1.1 *Ex situ* Spannungsanalyse

Bei der Herstellung von Metallschichten mit Hilfe des Sputterverfahrens haben die Herstellungsparameter einen Einfluss auf die resultierende Schicht, wobei der Sputterdruck einer der wichtigsten Faktoren ist [113, 54]. Um den Einfluss des Sputterdruckes auf den Anfangszustand und auf das Verhalten während bzw. nach einem Heizprozess zu untersuchen, wurden die hergestellten Schichten mit Hilfe der $\sin^2 \psi$ -Methode (siehe Abschnitt 2.2.1) auf ihren Eigenspannungszustand untersucht. Für die Messungen wurde das ETA-Diffraktometer (siehe Abschnitt 3.1.1 und [102]) mit einer Co-Röhre verwendet. Abbildung 5.1 zeigt die $\sin^2 \psi$ -Verläufe der Mo-Schichten vor und nach den 60 minütigen Heizprozessen für die Sputterdrücke 1 μ bar, 4 μ bar und 8 μ bar. Aus den Anstiegen der nahezu linearen Verläufe kann direkt auf den Druck- bzw. Zugspannungszustand

geschlossen werden. Die Eigenspannungswerte der einzelnen Proben, welche aus dem Anstieg der Regressionsgeraden berechnet wurden, sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

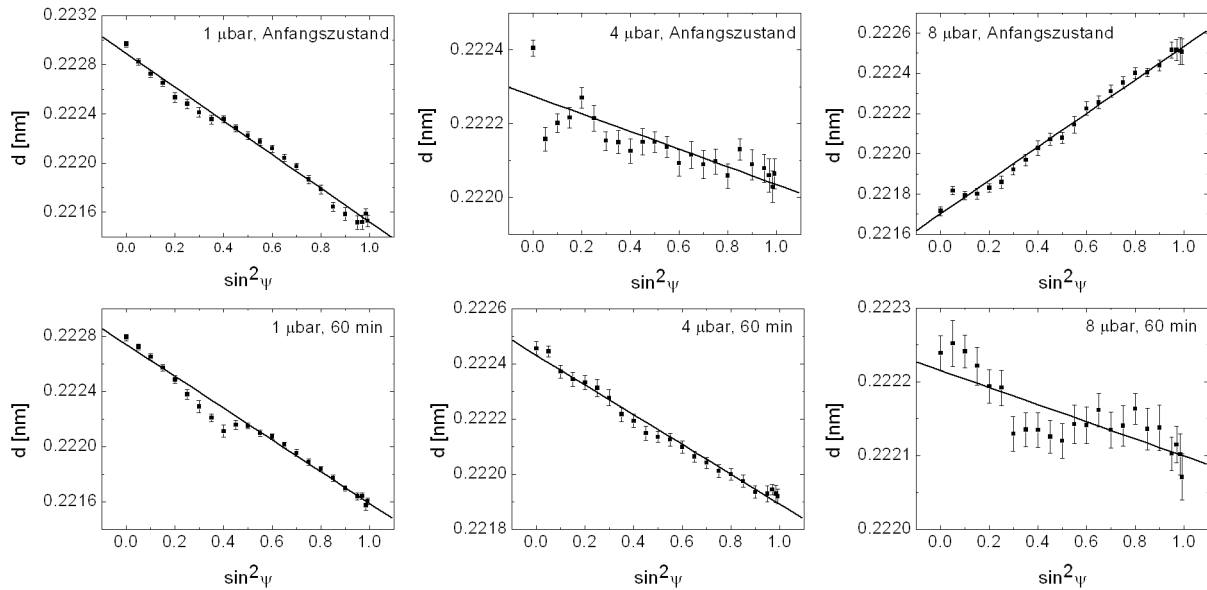


Abbildung 5.1: $\sin^2 \psi$ -Verteilung vor und nach den 60 minütigen Heizprozessen der Molybdänschichten für die drei Sputterdrücke (1 μbar , 4 μbar und 8 μbar); Die schwarze Gerade zeigt die lineare Regression der Netzebenenabstände d_ψ über $\sin^2 \psi$.

Tabelle 5.1: Übersicht über die *ex situ* ermittelten Eigenspannungswerte der Molybdänschichten vor den Heizprozessen (Anfangszustand) und nach den Heizprozessen (Endzustand). In der rechten Spalte ist die Differenz der jeweiligen Spannungszustände gegeben.

	Spannung Anfangszustand [MPa]	Spannung Endzustand [MPa]	Differenz zwischen End- und Anfangszustand [MPa]
1 μbar / 5 min	-1601 ± 40	-1253 ± 23	348
1 μbar / 30 min	-1423 ± 40	-1253 ± 38	170
1 μbar / 60 min	-1489 ± 36	-1236 ± 34	253
4 μbar / 5 min	-148 ± 38	-530 ± 18	-382
4 μbar / 30 min	-430 ± 63	-631 ± 27	-201
4 μbar / 60 min	-239 ± 37	-580 ± 15	-341
8 μbar / 5 min	874 ± 31	-111 ± 17	-985
8 μbar / 30 min	949 ± 22	47 ± 52	-902
8 μbar / 60 min	908 ± 22	-128 ± 21	-1036

Der Anfangszustand direkt nach dem Sputterprozess ist bei niedrigem Sputterdruck (1 μbar) durch hohe Druckeigenspannungen charakterisiert. Mit steigendem Sputterdruck (4 μbar) werden weniger Druckspannungen während des Herstellungsverfahrens in die Schicht eingebracht, wobei bei hohen Sputterdruck (8 μbar) die Schichten unter hoher Zugeigenspannung stehen.

Nach dem Heizprozess liegen die Spannungen bei fast allen untersuchten Schichten im Druckspannungsbereich. Dabei weisen die bei 8 μbar gesputterten Schichten eine geringe Druckspannung auf. Schichten, welche bei 4 μbar und 1 μbar gesputtert wurden, haben höhere Druckspannungen.

Das Verhalten bei unterschiedlichen Sputterdrücken kann auf den Sputterprozess zurückgeführt werden, da der Sputterdruck die Energie der auf die wachsende Schicht auftreffenden Teilchen bestimmt. Bei niedrigem Sputterdruck besitzen die Teilchen eine hohe mittlere freie Weglänge, wodurch die kinetische Teilchenenergie zunimmt. Aufgrund des Beschusses der wachsenden Schicht mit energiereichen Teilchen („atomic peening“-Modell [71]) werden Druckspannungen herbeigeführt. Die mittlere freie Weglänge nimmt mit steigendem Sputterdruck ab, wodurch die kinetische Teilchenenergie verringert wird und weniger Druckspannungen in der Schicht erzeugt werden. Die Zugspannungen bei höherem Sputterdruck können durch das Korngrenzenrelaxationsmodell erklärt werden [71], welches in Abschnitt 2.2.1 näher erläutert wird.

Zusätzlich zu den intrinsischen Spannungen des Sputterverfahrens werden thermische Spannungen während des Sputterverfahrens in die Schicht eingebracht. Am Ende des Sputterprozesses wird an den Proben eine Temperatur von ca. 100 - 140 °C erreicht. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wird dadurch eine thermische Druckspannung von ca. -120 bis -170 MPa in der Schicht aufgebaut. Nach dem Superpositionsprinzip überlagern sich die thermischen Spannungen mit den intrinsischen Eigenspannungen, die durch das Sputtern erzeugt werden.

Den Ergebnissen in Tabelle 5.1 ist zu entnehmen, dass die Eigenspannungswerte nach dem Sputterverfahren auch bei identischem Sputterdruck Streuungen aufweisen, die außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Diese unterschiedlichen Anfangszustände der im gleichen Sputterprozess hergestellten Schichten kann auf ein inhomogenes Sputtern zurückgeführt werden. Während des Sputterns kann eine inhomogene Temperaturverteilung in den Proben auftreten, was Auswirkungen auf die thermischen Spannungen in den Schichten haben kann. Des Weiteren liegt bei dem hier verwendeten Magnetronsputterdepositionsverfahren hinter der Kathodenplatte ein Magnetfeld an, welches Inhomogenitäten in der Ionendichte hervorruft. Dadurch können die einzelnen Proben unterschiedlich stark mit energiereichen Teilchen „beschossen“ werden, was wiederum Einfluss auf den Spannungszustand hat.

Aus der Tabelle 5.1 kann zusätzlich entnommen werden, dass offensichtlich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Heizdauer und Eigenspannungszustand besteht, da die Spannungen für den jeweiligen Sputterdruck nach dem Heizprozess in der gleichen Größenordnung liegen. Die Differenz der Eigenspannungszustände vor und nach dem Heizprozess zeigt, dass die Druckspannungen der 1 μ bar-Schichten während des Heizprozesses abgebaut und die der 4 μ bar-Schichten erhöht werden. Eine Erklärung hierfür können die *in situ* Spannungsanalysen geben, die im Abschnitt 5.1.7 vorgestellt werden.

5.1.2 *Ex situ* Mikrostrukturanalyse

Für die Mikrostrukturanalyse wurden einerseits REM-Bilder aufgenommen und zum anderen XRD Messungen durchgeführt. Die Querschnitte der 500 nm dicken Mo-Schichten und deren Oberflächen nach dem Sputterprozess sowie für die 60 min getemperten Schichten sind in Abb. 5.2 dargestellt.

Die REM-Aufnahmen zeigen einen kolumnaren Schichtaufbau, welcher für Mo-Dünnschichten typisch ist [54, 53]. Weiterhin ist festzustellen, dass der kolumnare Schichtaufbau für die verschiedenen Sputterdrücke vorherrscht. Wie kompakt die Schicht ist, kann anhand dieser Bilder nicht gezeigt werden. Aus den Arbeiten von Vink *et al.*, Salmoné *et al.* und Scofield *et al.* [54, 53, 3] kann entnommen werden, dass Schichten mit kleinem Sputterdruck kompakter sind als solche, die bei höheren Sputterdrücken abgeschieden wurden. Des Weiteren nimmt die Oberflächenrauigkeit der Mo-Schichten mit steigendem Sputterdruck zu, was die Aussagen von Vink *et al.* [54] bestätigt. Bei den 8 μ bar-Schichten scheint es, als ob sowohl vor als auch nach dem Heizprozess jeder kolumnare Kristallit an der Oberfläche zu sehen ist.

Nach den Heizprozessen scheint sich die Mikrostruktur und Oberflächenrauigkeit laut REM Aufnahmen nur minimal verändert zu haben (siehe Abb. 5.2).

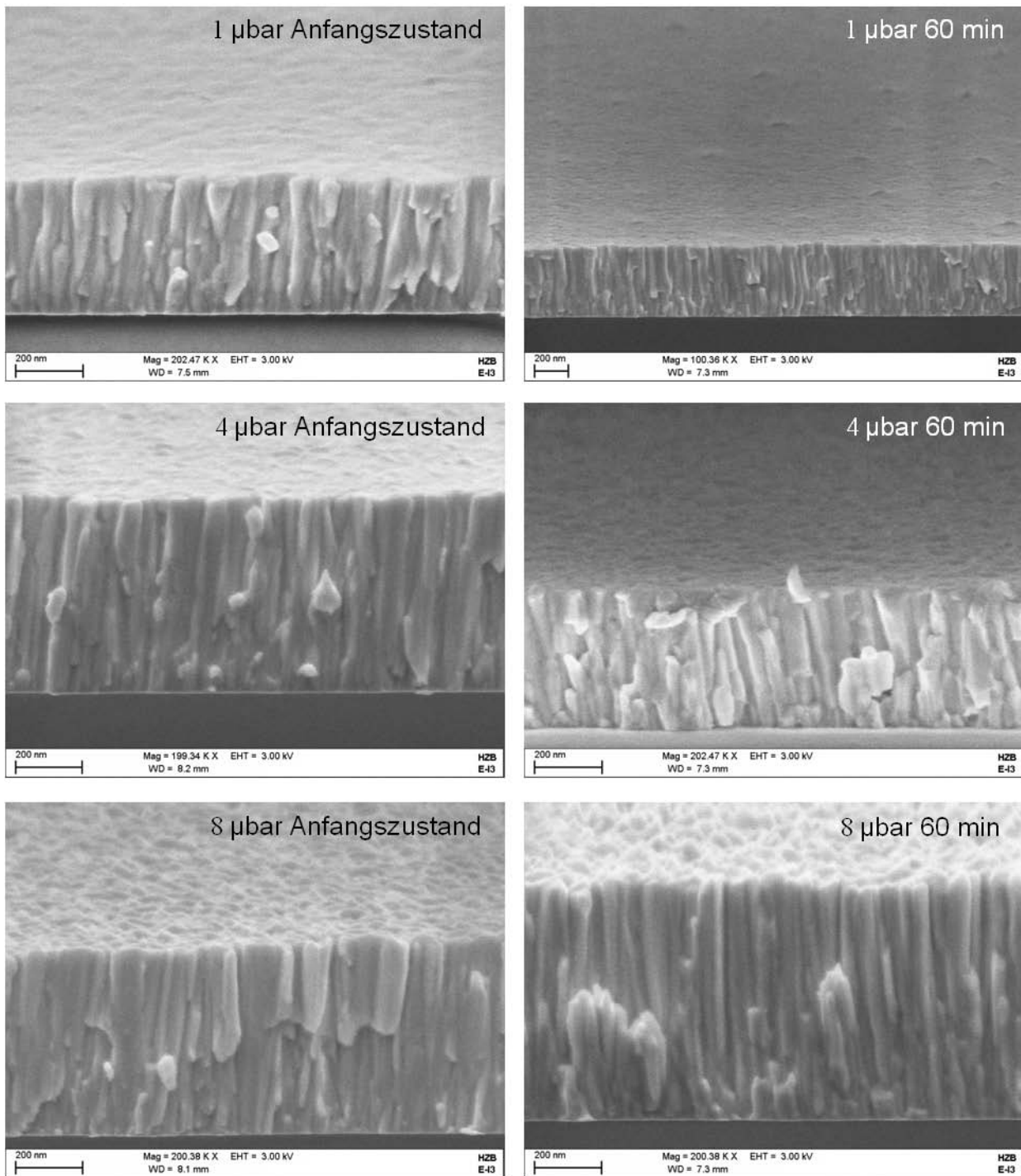


Abbildung 5.2: REM-Aufnahmen des Querschnittes und der Oberfläche vor und nach dem 60 minütigen Heizprozess der Molybdänschichten

Um ein genaueres Bild der Mikrostruktur der Mo-Schichten zu erhalten, wurden *ex situ* winkeldispersive Beugungsspektren am ETA-Diffraktometer aufgenommen und mit Hilfe der Linienprofilanalyse (siehe Abschnitt 2.3.3) ausgewertet. Als Kippwinkel ψ der Probe wurden die entsprechenden Winkel der energiedispersiven Messungen aus Abschnitt 5.1.6 gewählt, um mit diesen vergleichbar zu sein ($\psi = 0^\circ$ und $\psi = 66^\circ$). In Abb. 5.3 werden die Diffraktogramme der 1 µbar gesputterten Schicht vor (a) und nach (b) dem 60 minütigen Heizprozess dargestellt. Die aufgenommenen Diffraktogramme wurden bezüglich der Absorption, Polarisierung, Geometrie und des Lorentzfaktors korrigiert. Der Untergrund wurde als eine lineare Funktion in Abhän-

gigkeit des 2θ -Winkels angenommen. Aufgrund der Aufspaltung der $K\alpha$ Linie der Strahlung der Röntgenröhre in das Dublett $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ werden die Mo-110-Reflexe mit einer Superposition von zwei Pseudo-Voigt-Funktionen angepasst (siehe Gleichung 2.17). Die Anpassungsparameter der Pseudo-Voigt-Funktion sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

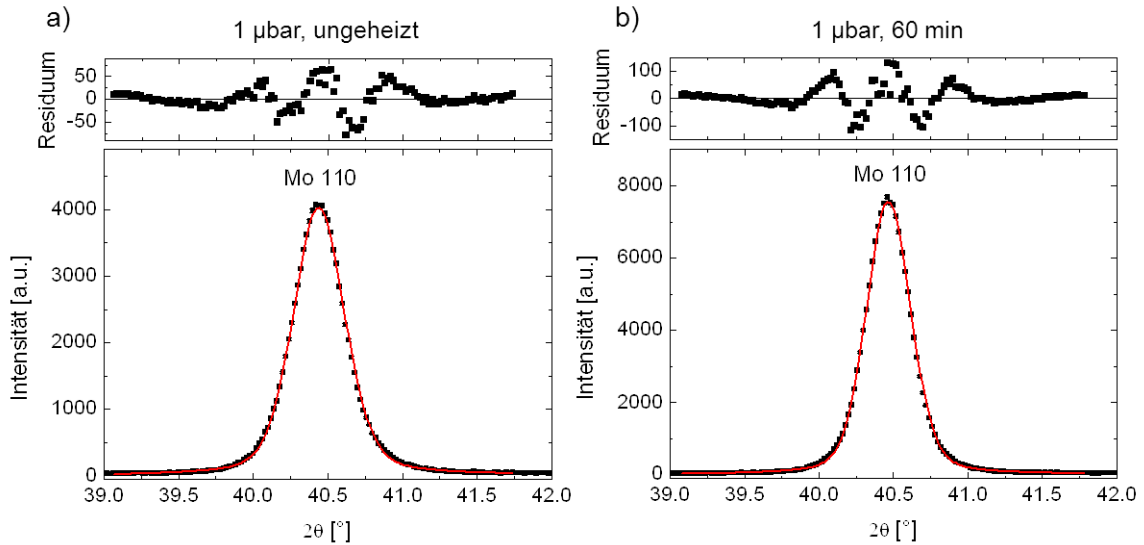


Abbildung 5.3: Gemessene Diffraktogramme am ETA-Diffraktometer für die 1 μ bar-Schicht vor (a) und nach (b) dem 60 minütigen Heizprozess. Die rote Kurve zeigt die an das Profil angegliche Pseudo-Voigt-Funktion. Die Fitparameter sind in Tabelle 5.2 angegeben.

Tabelle 5.2: Anpassungsparameter der angeglichenen Pseudo-Voigt-Funktion an die winkeldispersiven Diffraktogramme aus Abbildung 5.3.

	1 μ bar ungeheizt	1 μ bar, 60 min
Intensität [counts]	2819.18 ± 6.72	5384.10 ± 9.91
$2\theta [^\circ]$	40.4069 ± 0.0003	40.4332 ± 0.0002
Halbwertsbreite/2 $[^\circ]$	0.1938 ± 0.0005	0.1637 ± 0.0003
Mischungsparameter (Cauchyanteil)	0.333 ± 0.004	0.278 ± 0.003

Bei der Approximationsmethode der Profilanalyse, welche in Abschnitt 2.3.3 beschrieben wurde, kann aus der integralen Breite und aus der Halbwertsbreite des Mo-110-Reflexes der Cauchy- bzw. Gaußanteil der integralen Breite berechnet werden. Die Cauchybreite korreliert mit der Domänengröße und die Gaußbreite mit der Mikrodehnung der Schicht [96]. Eine Angabe der Domänengröße und Mikrodehnung ist nur möglich, wenn das Geräteprofil von dem gemessenen Profil abgezogen wurde [96]. Aus diesem Grund wurde mit Hilfe eines LaB_6 -Standardpulvers das Geräteprofil bestimmt.

Abbildung 5.4 zeigt die berechneten Domänengrößen und Mikrodehnungen der Mo-Schichten vor und nach dem 60 minütigen Heizprozess (für alle drei Sputterdrücke). Die Domänengrößen (Abb. 5.4 a), b), c)), welche aus den Reflexen unter $\psi = 0^\circ$ berechnet wurden, sind für alle Messungen kleiner als die aus den Reflexen unter $\psi = 66^\circ$ berechneten, unabhängig vom Sputterdruck. Außerdem weisen die ungeheizten Schichten kleinere Domänengrößen mit steigendem Sputterdruck auf. Des Weiteren haben die Schichten nach dem Heizprozess größere Domänengrößen unabhängig vom Sputterdruck und Neigungswinkel.

Abbildungen 5.4 d), e) und f) zeigen die Mikrodehnungen, welche aus den Mo-110-Reflexen berechnet wurden für die verschiedenen Sputterdrücke. Nach dem Sputterverfahren weisen die Proben unabhängig vom Sputterdruck ähnliche Mikrodehnungen auf. Nach dem Heizprozess ist eine Verringerung der Mikrodehnungen zu beobachten. Die Abnahme in der 1 und 4 μbar gesputterten Schicht ist im gleichen Größenbereich, wobei die Mikrodehnung der 8 μbar gesputterten Schicht während des Heizprozesses weniger stark abnimmt (Abb. 5.4 h)).

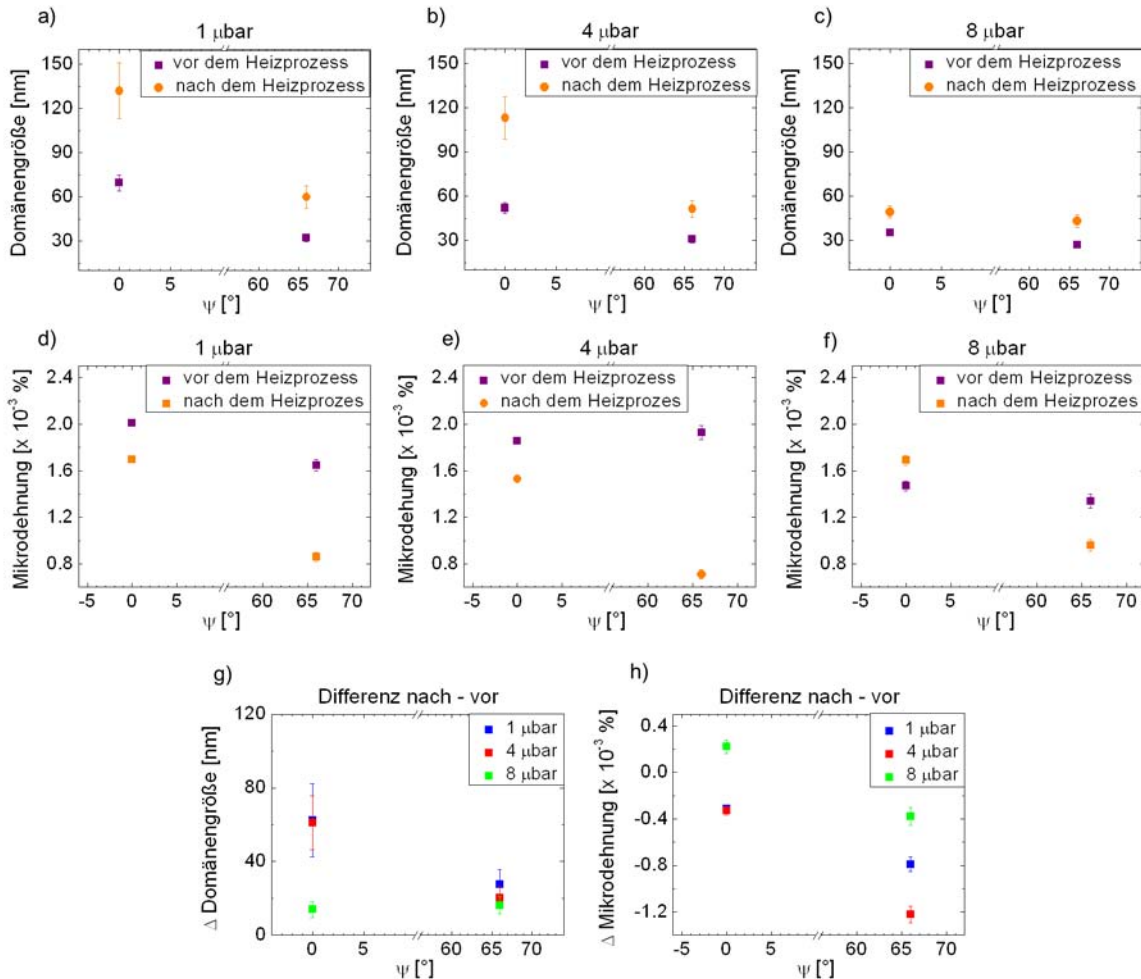


Abbildung 5.4: Domänengröße (a, b, c) und Mikrodehnung (d, e, f) der Mo-Schichten; Der Mo-110-Reflex wurde bei einem ψ -Winkel von 0° und 66° für vor und nach dem 60 minütigen Heizprozess für die drei Sputterdrücke gemessen. Die beiden unteren Diagramme (g, h) zeigen die Differenz (nach - vor) der Domänengröße und Mikrodehnung bei den beiden Kippwinkeln $\psi = 0^\circ$ und $\psi = 66^\circ$ für die drei Sputterdrücke.

Am ETA-Diffraktometer ist der Streuvektor unter $\psi = 0^\circ$ senkrecht zur Oberfläche der Schicht, wodurch die Domänen senkrecht zur Oberfläche gemessen werden. Unter einem Winkel $\psi = 66^\circ$ werden die geneigten Ebenen wahrgenommen. In den gemessenen Schichten sind die Domänen unter $\psi = 0^\circ$ größer als unter $\psi = 66^\circ$, folglich liegt eine kolumnare Kristallitstruktur in den Schichten vor, was anhand der REM-Querschnittsaufnahmen belegt wurde. Die Vergrößerung der Domänengrößen nach dem Heizprozess kann mit einem Wachstum der Körner während des Heizprozesses erklärt werden. Gleichzeitig wird die Mikrodehnung in den Schichten verringert. Die Differenzen der Domänengrößen und der Mikrodehnung sind unter den zwei unterschiedlichen Inklinationswinkeln ψ verschieden (siehe Abb. 5.4 g) und h)). Die Domänengrößendifferenz

ist kleiner unter $\psi = 66^\circ$ als unter $\psi = 0^\circ$, was auf ein richtungsabhängiges Wachstum der Körner hindeutet. Aufgrund der kolumnaren Struktur der Körner können diese parallel zu Oberfläche deutlich stärker wachsen. Die Domänengrößendifferenz unter $\psi = 0^\circ$ für die 1 und 4 μbar gesputterten Schichten sind größer als die 8 μbar -Schichten (Abb. 5.4 g)). Dies zeigt, dass bei geringerem bzw. mittlerem Sputterdruck die Domänengröße während des Heizprozesses stärker vergrößert wird als bei hohem Sputterdruck.

Die Probe, die bei 8 μbar gesputtert wurde, zeigt nach dem Heizprozess Risse auf der Oberfläche (siehe Abb. 5.5). Die Existenz der Risse wurde mit zusätzlichen REM-Aufnahmen der Oberfläche nachgewiesen. Abbildung 5.5 zeigt die Oberfläche der Mo-Schichten des Anfangszustandes und nach dem 60 minütigen Heizprozess für den 8 μbar Sputterdruck. Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche der geheizten 8 μbar -Probe Risse aufweist, wohingegen die ungeheizte Schicht eine „glatte“ Oberfläche hat. Für die 1 und 4 μbar -Schichten wurden nach dem Heizprozess keine Risse an der Oberfläche gefunden.

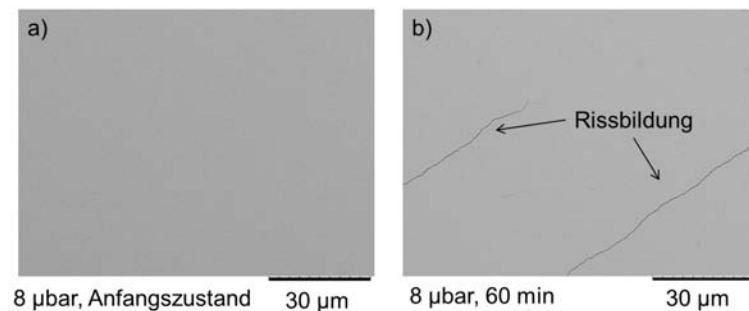


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen der Oberfläche der Mo-Schichten a) vor und b) nach dem 60 minütigen Heizprozess für den 8 μbar Sputterdruck; nach dem Heizprozess sind Risse sichtbar

5.1.3 Texturanalyse

Um weitere Aufschlüsse über die Schichteigenschaften des Mo und deren Einfluss auf darüberliegende Schichten zu erhalten, wurden Texturanalysen an den Molybdän- und Kupferschichten durchgeführt. Über Texturanalyse an Mo-Dünnschichten ist wenig in der Literatur bekannt. In einigen Arbeiten wird über eine $\langle 110 \rangle$ -Vorzugsorientierung der Mo-Schichte berichtet [114], bzw. einer Tendenz zu einer 110-Vorzugsorientierung, welche mit steigendem Sputterdruck ansteigt [115].

Für die Texturanalyse wurden Polfiguren der Mo-110-, Mo-200- und Mo-211-Reflexe am ETA-Diffraktometer aufgenommen (siehe Anhang A) und mit Hilfe des Programmes LaboTex [101] ausgewertet. Da Molybdän eine kubisch raumzentrierte Kristallgitterstruktur aufweist, kann aus diesen drei Polfiguren die inverse Polfigur berechnet werden [6]. Für die ungeheizten und die 60 min geheizten Schichten sind die inversen Polfiguren in Abb. 5.6 gezeigt. In den inversen Polfiguren ist zu erkennen, dass sich die Textur in den polykristallinen Schichten nach dem Sputterprozess mit der Höhe des Sputterdruckes verändert. Die Schichten weisen eine Textur mit zwei Komponenten auf, eine [111]- und eine [101]-Komponente, welche je nach Sputterdruck stärker ausgeprägt sind. Bei geringeren Sputterdruck (1 μbar) hat die Schicht eine starke [101]-Komponente und eine kleinere [111]-Komponente. Mit steigendem Sputterdruck weisen die Schichten eine geringere [101]-, aber eine stärkere [111]-Komponente auf.

Im Laufe des Heizprozesses ändert sich die Textur in den Schichten geringfügig. Bei der 1 μbar -Schicht wird die [101]-Komponente schärfer und die [111]-Komponente verschwindet völlig. In der 4 μbar -Schicht wird die [101]-Komponente etwas schärfer und die [111]-Komponente schwächer. Die [111]-Komponente der 8 μbar -Schicht wird schärfer und die [101]-Komponente zeigt eine geringe Veränderung nach dem Heizprozess.

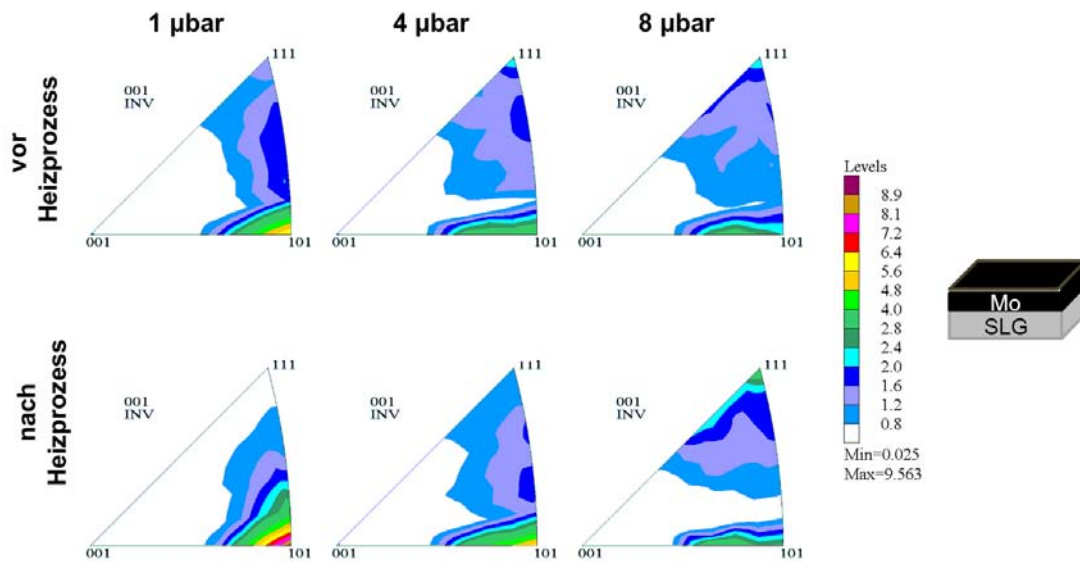


Abbildung 5.6: Inverse Polfiguren der Molybdänschichten vor und nach dem 60 minütigen Heizprozess für die drei Sputterdrücke; je nach Sputterdruck bilden sich unterschiedlich starke Mo-Texturkomponenten aus.

Um den Einfluss der Molybdäntextur auf eine darüber liegende Schicht zu studieren, wurden zusätzlich Texturmessungen an Cu-Schichten durchgeführt, die auf Mo-Schichten aufgesputtert wurden. Cu-Schichten dienen in einer RTP-Prozess als Vorläuferschicht. Die Cu-Schichten wurden hierbei bei den gleichen Sputterbedingungen auf das Mo abgeschieden, unabhängig vom Sputterdruck des Mo. Der Sputterdruck während der Cu-Abscheidung betrug 2 μbar für alle Cu-Schichten. Für den Fall, dass die Mo-Textur keinen Einfluss auf die darüberliegende Schicht hat, ist eine ähnliche Cu-Textur aller Cu-Schichten zu erwarten. Eine unterschiedliche Cu-Textur für die Cu-Schichten würde eintreten, wenn die Mo-Textur einen Einfluss auf die Cu-Textur hat.

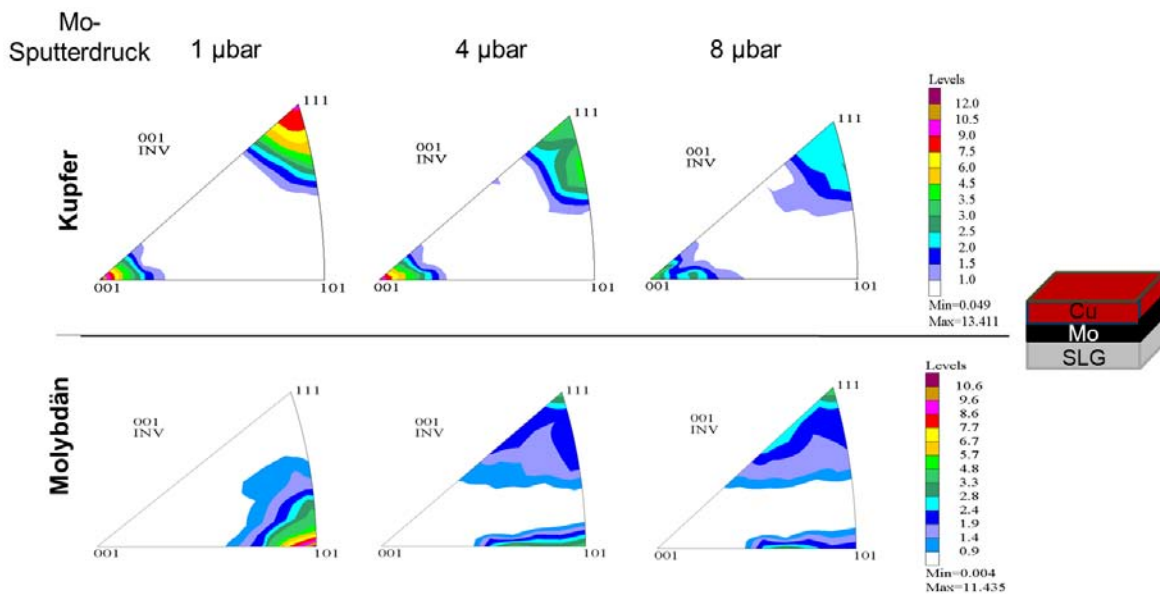


Abbildung 5.7: Inverse Polfiguren der Molybdänschichten mit unterschiedlichen Sputterdruck und darauf gesputterte Kupferschichten; die Cu-Textur hängt von der Mo-Textur ab.

Für die Polfigurmessungen wurden die Cu-111-, Cu-200- und Cu-311-Reflexe gewählt (siehe Anhang A). Da auch Cu ein kubisches Kristallgitter aufweist, können aus diesen drei Polfiguren wiederum die inversen Polfiguren berechnet werden. Abbildung 5.7 zeigt die Mo- und Cu-Textures für die verschiedenen Mo-Sputterdrücke. Die Mo-Textures weisen den gleichen Trend der beiden Texturkomponenten ([101] und [111]) in Abhängigkeit vom Sputterdruck auf, wie zuvor beschrieben. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Textur der Cu-Schicht stark von der darunterliegenden Textur des Mo abhängt. Die Cu-Textur setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, der [001]- und [111]-Texturkomponente. Mit steigendem Mo-Sputterdruck nimmt die Stärke beider Texturkomponenten des Cu ab.

Aufschluss über die Ausbildung der energetisch günstigeren Textur in einem Material gibt u. a. die gespeicherte elastische Energie. Die gespeicherte elastische Energie pro Volumeneinheit kann mit Hilfe geometrische Überlegungen berechnet werden [103], wobei gilt (in der Voigt'schen Notation):

$$\bar{V} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^6 \sigma_m \varepsilon_m, \quad (5.1)$$

Mit dem Hooke'schen Gesetz und dem in diesem Fall rotationssymmetrischen zweiachsigen Spannungszustand in den Mo-Schichten ergibt sich unabhängig von der Orientierung der Kristalliten:

$$\bar{V} = \frac{1}{2} (s_{11} + s_{22} + s_{12}) \sigma_{\parallel}^2, \quad (5.2)$$

wobei s_{ii} die elastischen Moduln sind. Um die elastische Energie für eine vorgegebene Texturkomponente zu berechnen, muss eine Transformation durchgeführt werden, um das Probensystem {P} in das Kristallsystem {K} zu überführen. Die Orientierung g eines einzelnen Kristallits in der Probe wird durch die Angabe von Drehoperationen beschrieben, die das probenfeste Koordinatensystem {P} in das kristallfeste System {K} überführt:

$$g(\varphi_1, \phi, \varphi_2) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 & \sin \varphi_2 & 0 \\ -\sin \varphi_2 & \cos \varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi & \sin \phi \\ 0 & -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 & \sin \varphi_1 & 0 \\ -\sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.3)$$

Abbildung 5.8 zeigt graphisch die einzelnen Drehungen, die durchgeführt werden müssen, um die Transformation auszuführen.

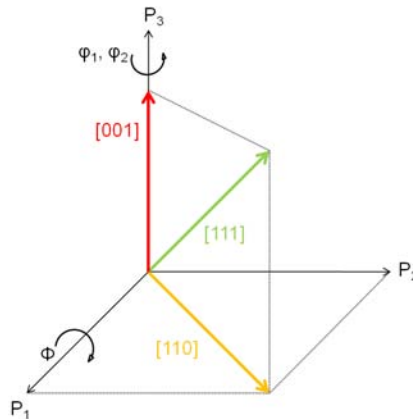


Abbildung 5.8: Graphische Darstellung der eulerschen Drehungen, um das Probensystem {P} in das Kristallsystem {K} zu überführen.

Die berechneten elastischen Energien der jeweiligen Texturkomponenten der beiden Schichten (Mo und Cu) sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Aufgrund des geringen Anisotropiefaktors von Molybdän ($A = 0.7$) unterscheiden sich die elastischen Energien für die einzelnen Texturkomponenten nicht sehr stark. Nach dieser Abschätzung sollte für eine gegebene in-plane Spannung die [001]-Textur hinsichtlich der gespeicherten elastischen Energie die günstigere Variante im Vergleich zur [110]- bzw. [111]-Textur sein. Im vorliegenden Fall der gesputterten Mo-Schichten weisen diese jedoch eine [110]- bzw. [111]-Texturkomponente auf. Aufgrund des Sputterverfahrens bei unterschiedlichen Sputterdruck kann die Mo-Schicht nicht frei wachsen, was zu einer energetisch ungünstigeren Textur führen kann. Die elastische Energie ist demzufolge nicht der ausschlaggebende Faktor für die Ausbildung der Mo-Texturen.

Kupfer hat einen größeren Anisotropiefaktor als Molybdän ($A = 3.2$), wodurch die elastische Energie einen größeren Einfluss auf die Ausbildung der Textur hat. Für Kupfer ist die [111]-Textur hinsichtlich der gespeicherten elastischen Energie die günstigere Variante im Vergleich zur [110]- bzw. [001]-Textur. Folglich bildet sich eher die [111]-Textur, was auch hier gefunden wurde. Die zusätzliche [001]-Cu-Textur kann mit Hilfe der Gitterfehlانpassung zwischen Mo und Cu erklärt werden. Um die Gitterfehlانpassung zwischen Mo und Cu zu berechnen, müssen die senkrechten Ebenen zur Textur betrachtet werden. Aus den Berechnungen der Gitterfehlانpassung, welche sich wie folgt bestimmen lässt:

$$f = \frac{a_{\text{substrat}} - a_{\text{schicht}}}{a_{\text{schicht}}} \cdot 100, \quad (5.4)$$

folgt, dass auf eine Mo-Schicht mit einer [101]-Textur eine Cu-Schicht mit einer [001]-Textur aufwächst, wenn auf jedem zweiten Mo Atom ein Cu Atom platziert ist. Abbildung 5.9 zeigt schematisch eine Cu auf Mo Struktur mit der kleinsten Gitterfehlانpassung. Dabei ist die Cu-Elementarzelle von vorne dargestellt. Die Mo-Elementarzelle liegt verdreht in der Ebene (in rot angedeutet).

Die Texturkomponenten des Cu nehmen mit steigendem Mo-Sputterdruck und damit schärferer Mo-[111]-Textur ab. Dies kann wiederum mit der Gitterfehlانpassung erklärt werden. Da die Gitterfehlانpassung zwischen den Schichten größer wird für eine Mo-[111]-Textur, wächst die Cu Schicht eher mit einer Zufallsorientierung auf und die Cu-Texturkomponenten werden schwächer.

Tabelle 5.3: Übersicht über die elastische Konstanten, Moduln, Anisotropiefaktoren und den berechneten elastischen Energien der jeweiligen Texturkomponenten für Molybdän und Kupfer. Zusätzlich sind Raumgruppe, Gittertyp, Gitterkonstante und Netzebenenabstände der {110}- und {111}-Ebenen aufgelistet.

	elastische Konstanten [10 ⁴ MPa]	elastische Moduln [10 ⁻⁶ MPa ⁻¹]	Anisotropie- faktor	elastische Energie [10 ⁻⁶ MPa ⁻¹ · $\sigma_{\parallel}^2$]		
				[001] Textur	[110] Textur	[111] Textur
Mo	$c_{11} = 47$ $c_{12} = 16.8$ $c_{44} = 10.7$	$s_{11} = 2.62$ $s_{12} = -0.69$ $s_{44} = 9.36$	0.7	1.93	2.27	2.39
Cu	$c_{11} = 16.9$ $c_{12} = 12.2$ $c_{44} = 7.54$	$s_{11} = 15$ $s_{12} = -6.3$ $s_{44} = 13.3$	3.2	8.7	5.04	3.82
	Raumgruppe	Gittertyp	Gitter- konstante [Å]	d_{110} [Å]	d_{111} [Å]	
Mo	Im3m	bcc	3.147	2.225	1.817	
Cu	Fm3m	fcc	3.615	2.556	2.087	

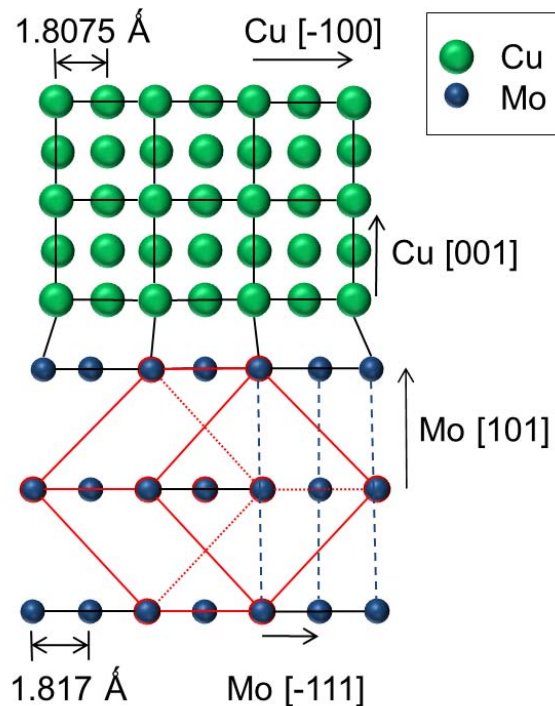


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung einer Cu-Schicht auf einer Mo-Schicht mit der kleinsten Gitterfehlانpassung, wenn Mo eine $[101]$ - und Cu eine $[001]$ -Textur besitzt. Die Mo-Elementarzelle liegt gedreht in der Ebene und ist in rot angedeutet. Die blau gestrichelten Linien zeigen die $\{111\}$ -Ebenen des Mo.

5.1.4 Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES)

Der Nachweis von Elementen (vor allem der leichten Elemente) in einer Probe gestaltet sich meist schwierig. Mit Hilfe der Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) ist dies tiefeaufgelöst möglich. Dabei werden die Schichten mit Hilfe eines Zerstäubungsprozesses (Sputtern) abgetragen und mit einem Spektrometer analysiert (siehe Abschnitt 3.3). Um Na in Mo-Schichten nachzuweisen, wurden GD-OES-Messungen an Mo-Schichten durchgeführt, welche mit 1.5 und 4 μbar Sputterdruck hergestellt wurden. Dabei wurden ungeheizte Schichten aber auch geheizte untersucht. Die Schichten wurden in 60 min auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und 20 min bei dieser Temperatur getempert.

Abbildung 5.10 stellt die Na-Tiefen-Verteilung von Mo Schichten vor und nach dem Heizprozess dar. Dabei sind die Mo, Ar und Na-Signale aufgetragen (Ar ist das Sputtergas). Höhere Abtragszeiten entsprechen tieferen Regionen der Probe. Aufgrund von fehlenden Standardproben sind die Intensitäten relativ angegeben. Für alle untersuchten Schichten wurden die gleichen Geräteeinstellungen verwendet, sodass eine Vergleichbarkeit zwischen den Proben gegeben ist. Es ist zu erkennen, dass die Mo-Signale am Anfang nicht konstant verlaufen (5.10 a)), was auf die Kontamination der Messquelle mit Kohlenstoff zurückzuführen ist. Nichtsdestotrotz konnten unterschiedliche Na-Gehalte in den Mo Proben nachgewiesen werden (5.10 b)). Die Ungeheizten Schichten weisen keine Na-Konzentration in den Schichten auf. Die Na-Konzentration in den Schichten wird während eines Heizprozesses erhöht, wobei der Na-Gehalt in den geheizten Schichten mit steigendem Sputterdruck zunimmt. Die Konzentration von Na ist an der Oberfläche der untersuchten Proben nach dem Heizprozess am höchsten.

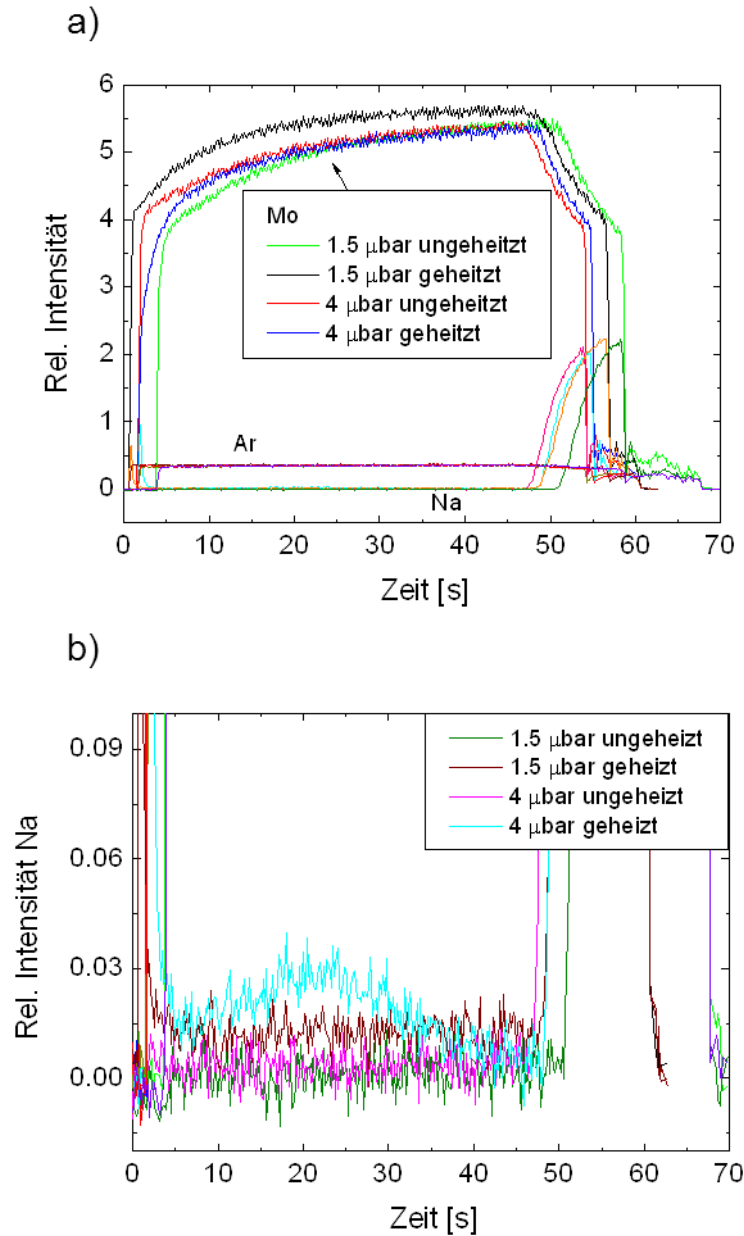


Abbildung 5.10: Na-Tiefen-Verteilung in Mo-Schichten mit unterschiedlichen Sputterdruck vor und nach einem Heizprozess gemessen mit Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES); Geheizte Mo-Schichten, welche mit höheren Sputterdruck hergestellt wurden, weisen die höchste Na-Konzentration auf.

5.1.5 Einfluss des Molybdäns auf die Absorberschicht CuInSe_2

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Mo-Schicht auf die Absorberschicht CuInSe_2 (CISE) untersucht. Die morphologischen aber auch die elektronischen Eigenschaften der CISE-Schicht werden hauptsächlich durch die Herstellungsprozessbedingungen und Parameter bestimmt. Über den Einfluss des Rückkontaktes Molybdän auf die Absorberschicht ist bislang nur wenig bekannt. Die Abhängigkeit der Vorzugsorientierung der CI(G)Se -Schicht von der Mo-Schicht haben Yoon *et al.* [44], Contreras *et al.* [51] und Bodegard *et al.* [52] untersucht. Neben der Aussage von

Bodegard *et al.*, dass Na eine (112)-Orientierung der CISE-Schicht fördert, fanden Contreras *et al.*, dass sich eine (112)-Vorzugsorientierung ausbildet, wenn diese auf einem amorphen Substrat abgeschieden wurde. Eine (204/220)-Orientierung der CISE-Schicht konnte erzielt werden, wenn diese auf einer Mo-Schicht, welche eher dichter, fast ohne Poren und mit wenig Na an der Oberfläche aufgebracht wurde. Yoon *et al.* allerdings fanden, dass sich eine (204/220)-CIGSe-Orientierung eher bei Mo-Schichten mit einer geringeren Korndichte ausbildet.

Um nicht nur die Auswirkung der Mo-Schicht auf die Textur/Vorzugsorientierung sondern auch auf den Spannungszustand und die Mikrostruktur der CISE-Schicht zu untersuchen, wurden CISE-Schichten auf Mo-Schichten mit unterschiedlichem Sputterdruck (1, 4 und 8 μbar) im gleichen PVD 3-Stufen-Prozess hergestellt. In Abb. 5.11 sind die Diffraktogramme der drei Proben dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Intensitäten der CISE-112- und Mo-110-Reflexe mit steigendem Mo-Sputterdruck kleiner werden. Im Gegensatz dazu nimmt die Intensität der CISE-204/220-Reflexe mit steigendem Sputterdruck zu.

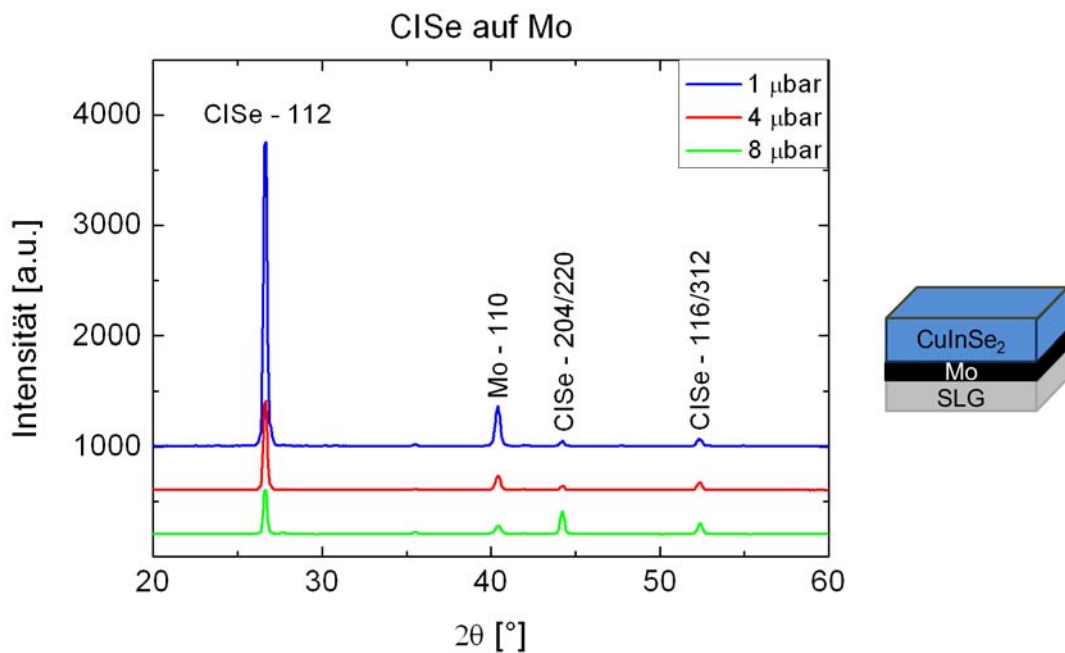


Abbildung 5.11: Übersichtsdiffraktogramme von CuInSe₂-Schichten auf Mo-Schichten mit unterschiedlichem Sputterdruck; die Intensität der CISE-Reflexe sind von der Mo-Schicht abhängig.

An den Schichten wurde mit Hilfe der $\sin^2\psi$ -Methode Spannungsanalysen am ETA-Diffraktometer durchgeführt, wobei der CISE-112-Reflex verwendet wurde. Die CISE-Schichten weisen einen ähnlichen Spannungszustand von rund 45 MPa unabhängig vom Sputterdruck auf. Es ist jedoch zu beachten, dass während des Aufdampfprozesses der CISE-Schichten Temperaturen größer als 550 °C erreicht werden. Dabei kann das Glassubstrat erweichen und die Mo- und die CISE-Schicht können das Substrat biegen.

Aufgrund der zu erwartenden großen Körner der CISE-Schicht können keine mikrostrukturellen Aussagen mit Hilfe der Linienprofilanalyse getroffen werden. Die Schichten wurde zusätzlich am REM auf ihre Mikrostruktur untersucht. Die REM-Aufnahmen, welche in Abb. 5.12 dargestellt sind, zeigen, dass die untersuchten CISE-Schichten eine große Korngröße aufweisen. Unabhängig von dem Mo-Sputterdruck ist die Korngröße in vertikaler Richtung in der Größenordnung der Schichtdicke.

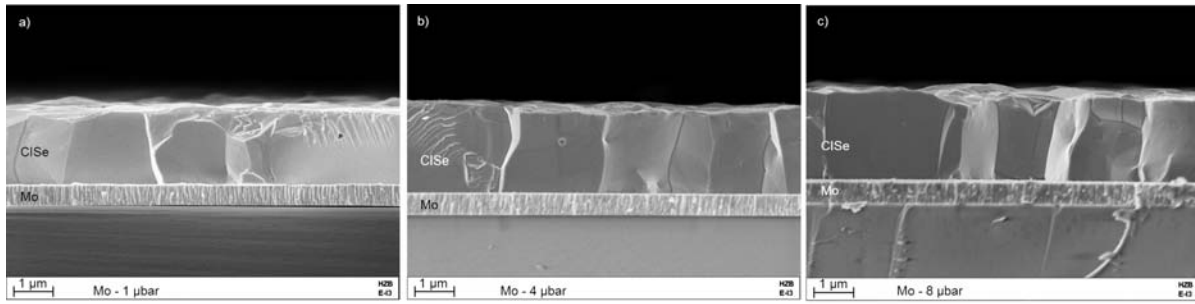


Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen der Mo/CuInSe₂-Schichtstapel, wobei die CuInSe₂-Schichten im gleichen und die Mo-Schichten in unterschiedlichen Prozessen hergestellt wurden (drei Sputterdrücke).

Aus den variierenden Intensitätsverhältnissen der CISE-112- und 204/220-Reflexe für die verschiedenen Sputterdrücke (Abb. 5.11) kann auf eine unterschiedlich starke Orientierung der Kristallite geschlossen werden. Weitere Hinweise geben Polfigurmessungen, welche an den drei CISE-Schichten durchgeführt wurden und in Abb. 5.13 dargestellt sind. Die Polfiguren der CISE-112-Reflexe zeigen, dass die Kristallite unterschiedlich in den Schichten ausgerichtet sind. Die Kristallite der CISE-Schichten, welche auf Mo-Schichten mit höherem Sputterdruck aufgebracht sind, sind eher in Richtung der *rolling direction* (parallel zur Oberfläche) geneigt. In den CISE-Schichten für Mo 1 µbar sind die Kristallite in Richtung der *normal direction* (senkrecht zur Oberfläche) ausgerichtet. Die Polfigurmessungen zeigen, dass die CISE-Schicht eine stärkere (112)-Orientierung aufweist, wenn sie auf einer Mo-Schicht mit geringerem Sputterdruck aufgebracht wird. Außerdem zeigt die CISE-Schicht auf der 8 µbar-Mo-Schicht eher eine regellose bis (204)/(220)-Orientierung.

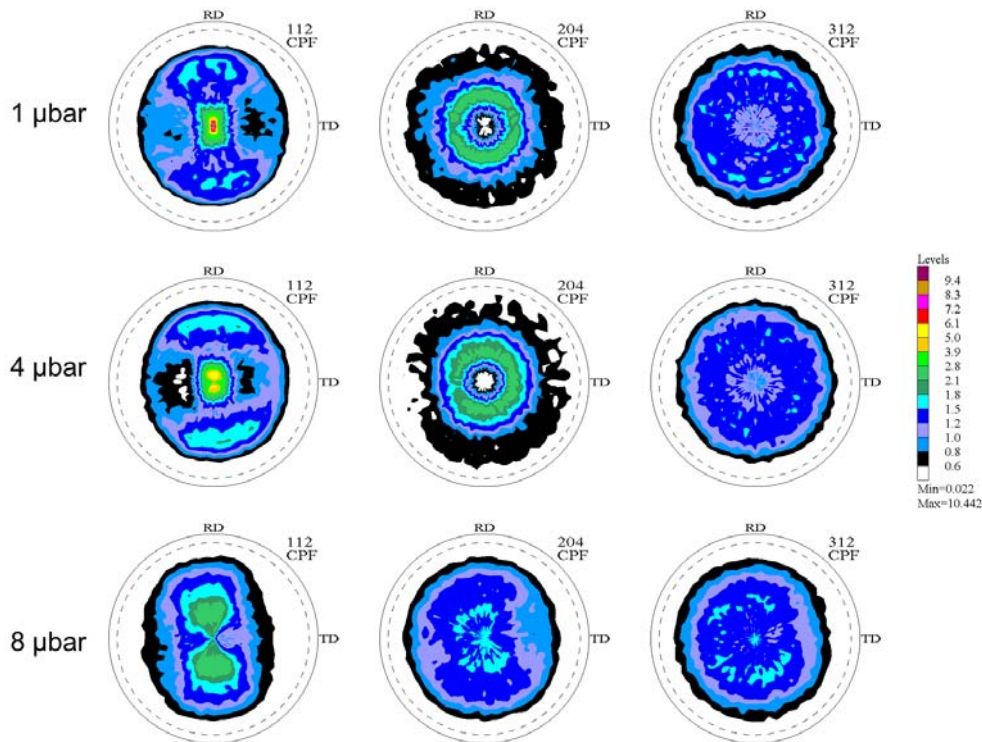


Abbildung 5.13: Polfiguren der CuInSe₂-112-, 204- und 312-Reflexe. Die Schichten wurden auf Mo-Schichten mit unterschiedlichem Mo-Sputterdruck hergestellt.

Die Na-Konzentration beeinflusst die Vorzugsorientierung in der CISE-Schicht (mehr Na fördert eine (112)-Orientierung). Die Mo-Schichten mit höherem Sputterdruck haben einen höheren Na-Gehalt (siehe GD-OES und [49]), sodass mehr Na der CISE-Schicht zur Verfügung steht und sie müssten demnach eine (112)-Vorzugsorientierung zeigen. Die hier dargestellten Experimente zeigen jedoch, dass die CISE-Schichten, welche auf Mo-Schichten mit weniger Na (kleinerer Sputterdruck) hergestellt wurden die größte (112)-Vorzugsorientierung aufweisen. Dies könnte damit erklärt werden, dass trotz verschiedenem Na-Gehalt in der Mo-Schicht die gleiche Konzentration an Na in der Absorberschicht vorherrscht, was von Scofield *et al.* [49] auch gefunden wurde.

Scofield *et al.* haben in ihrer Arbeit den Na-Gehalt in Mo-Schicht und den darüberliegenden CISE-Schichten analysiert. Sie fanden, dass Mo-Schichten, welche mit einem höheren Sputterdruck hergestellt wurden, kleinere Körner besitzen, poröser sind und ein höheres Na-Level haben als solche, welche bei geringeren Sputterdrücken hergestellt wurden. Dabei stellte sich heraus, dass der Na-Gehalt in der CISE-Absorberschicht unabhängig von den Mo-Eigenschaften sind. Bestätigt wurde diese Aussage durch Rockett *et al.* [50], wobei die Annahme getroffen wurde, dass, wenn genügend Na in der Mo-Schicht enthalten ist, die Na-Konzentration in der CISE-Schicht unabhängig von der Na-Konzentration im Mo ist.

Da die hier untersuchten Mo-Schichten einen gegensätzlichen Trend zu dem Na-Effekt zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass in den drei CISE-Schichten eine ähnliche Na-Konzentration vorliegt und die CISE-Vorzugsorientierung direkt von der Mo-Schicht und deren Textur abhängt. Erklärt werden könnte das Verhalten dadurch, dass die Mo-Schichten je nach Sputterdruck eine andere Oberflächenrauigkeit aufweisen, wodurch das Nukleationsverhalten der CISE- bzw. In-Se-Schichten während des PVD-Verfahrens beeinflusst wird. Dies kann zu unterschiedlichen Texturen in den CISE-Schichten führen.

5.1.6 *In situ* Mikrostrukturanalyse

Im Folgenden wird die Veränderung der Mikrostruktur der Mo-Schichten, welche während des Heizprozesses auftritt, *in situ* studiert. Eine Veränderung der Mikrostruktur kann mit Hilfe der Analyse der Cauchybreitenentwicklungen gezeigt werden. Eine wichtige Fragestellung ist es, festzustellen, bei welchen Temperaturen sich die Mikrostruktur ändert. Ferner wird untersucht, ob es eine Korrelation zwischen dem Sputterdruck bzw. der Heizrate mit der Mikrostrukturänderung gibt. Für die *in situ* Experimente wurde das Zwei-Detektor-Blendensystem am EDDI-Strahlrohr verwendet. Der Diffraktionswinkel des Detektors 1 betrug $2\theta_1 = 7.215 \pm 0.001^\circ$ mit $\psi_1 = 0^\circ$ und der des Detektors 2 $2\theta_2 = 9.885 \pm 0.002^\circ$ mit $\psi_2 = 66.058 \pm 1.011^\circ$. Die Winkel wurden mit Hilfe von Pulvermessungen und geometrischen Beziehungen bestimmt (siehe Kapitel 4).

Für die Untersuchungen wurde der Mo-110-Reflex mit einer Pseudo-Voigt-Funktion angepasst und die Cauchybreite berechnet (siehe Abschnitt 2.3.3). Abbildung 5.14 zeigt die *in situ* Cauchybreitenverläufe für beide Detektoren als Funktion der Zeit und Temperatur für die 1 und 4 μbar gesputterten Schichten, welche in 60 min auf 500 °C geheizt wurden. Es ist zu erkennen, dass die Cauchybreiten für die 1 und 4 μbar -Schichten während des Heizprozesses abnehmen. Die Anfangswerte der 1 μbar -Schicht sind in beiden Detektoren kleiner als die der 4 μbar -Schicht. Die Endwerte der Cauchybreite der beiden Schichten sind im Detektor 1 ähnlich, wohingegen in Detektor 2 die 1 μbar -Schicht eine geringere Cauchybreite aufweist als die 4 μbar -Schicht. Der zeitliche Verlauf der Cauchybreiten ist für beide Schichten ähnlich. Bis zu einer Temperatur von ca. 200 °C bleiben die Cauchybreiten konstant. Danach verringern sich die Breiten, bis sie ab einer Temperatur von ca. 440 °C wieder einen konstanten Verlauf zeigen. Um diese Punkte zu bestimmen, wurden Geraden durch die drei Bereiche gelegt (Anfang, Abnahme, Ende). Die Schnittpunkte der Geraden entsprechen den Punkten bei 200 und 440 °C (siehe Anhang B).

Der Vergleich der Anfangs- und Endwerte der *in situ* Cauchybreiten zu den *ex situ* gemessenen Cauchybreiten (nicht dargestellt) zeigt, dass die Trends für die winkeldispersiven und die energiedispersiven Messungen gleich sind. Die Abnahme der Cauchybreiten korreliert mit einer Zunahme der Domänengröße, welche *ex situ* bestimmt wurden (Abb. 5.4).

Abbildung 5.15 zeigt den Cauchybreitenverlauf für die 1 μ bar-Schichten, welche in 30 und 60 min auf 500 °C geheizt wurden. Einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Dauer des Heizprozesses und der Entwicklung der Cauchybreite ist nicht zu erkennen.

Unabhängig von dem Sputterdruck und der Heizdauer verändert sich die Mikrostruktur der Mo-Schichten innerhalb eines Temperaturbereiches von ca. 200 bis 440 °C.

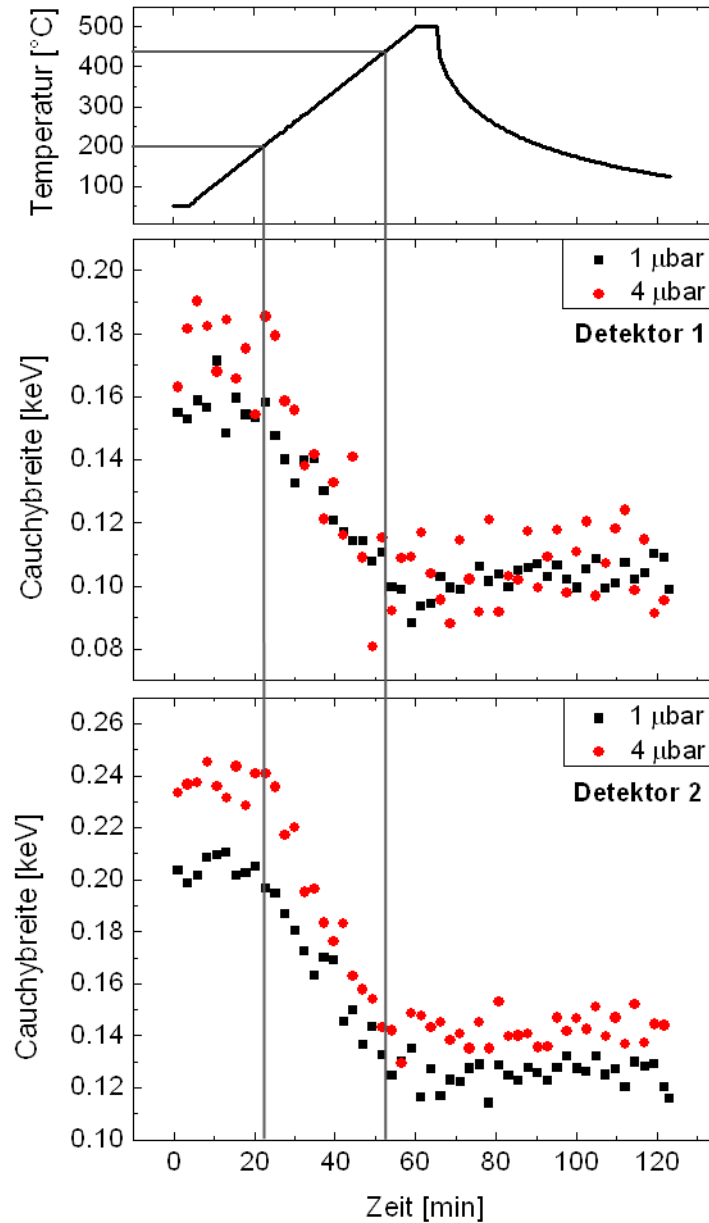


Abbildung 5.14: *In situ* Verlauf der Cauchybreite des Mo-110-Reflexes für die 1 und 4 μ bar, 60 min Proben für beide Detektoren; das dazugehörige Temperaturprofil ist im oberen Diagramm dargestellt; der qualitative Verlauf der Cauchybreite ist unabhängig vom Sputterdruck.

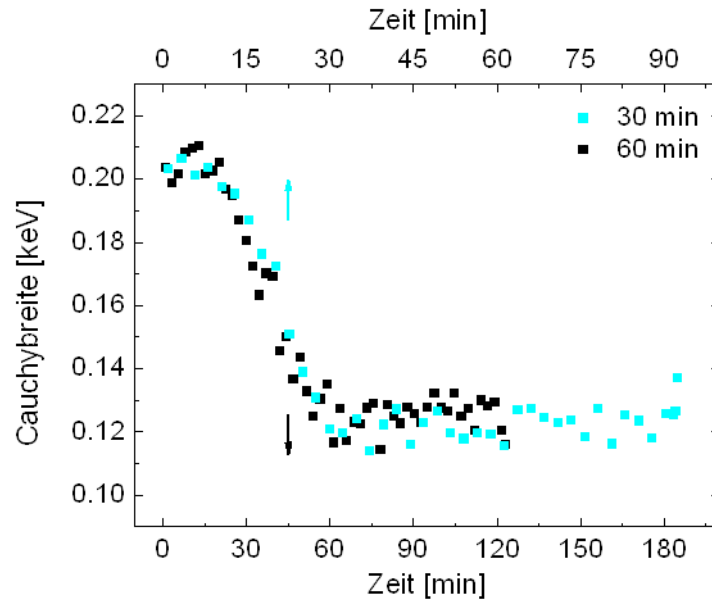


Abbildung 5.15: *In situ* Cauchybreitenverläufe der 1 μ bar Mo-Schichten für die Heizphasen von 30 min und 60 min des zweiten Detektors; der Verlauf der Cauchybreite ist für beide Heizdauern gleich.

5.1.7 *In situ* Spannungsanalyse

In diesem Abschnitt werden die *in situ* Spannungsanalysen an Mo-Schichten vorgestellt. Aufgrund des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Zwei-Detektor-Blendensystem am EDDI-Strahlrohr ist es möglich, Spannungen während eines Heizprozesses zu untersuchen. Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben kann die $\sin^2\psi$ -Methode in zwei Punkten angewendet werden. Die *in situ* experimentell bestimmte Spannung ist eine Superposition aus der thermischen Spannung, welche aufgrund des Heizprozesses entsteht und der intrinsischen Spannung der Schicht. Im Weiteren werden die *in situ* experimentell bestimmte Spannungen bzw. die intrinsischen Spannungen der mit verschiedenen Sputterdruck hergestellten Mo-Schichten während des Heizprozesses analysiert.

Die *in situ* experimentell bestimmten Spannungsverläufe als Funktion der Zeit und Temperatur der neun Mo-Proben (5, 30 und 60 min für die Sputterdrücke 1, 4 und 8 μ bar) sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die zu den jeweiligen Heizraten gehörenden Temperaturprofile sind über den Spannungsverläufen dargestellt. Die Anfangswerte der Spannungsverläufe wurden mit Hilfe der *ex situ* gemessenen Spannungswerte kalibriert. Der nicht-systematische Fehler, welcher sich mit der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Fehlerbetrachtung berechnen lässt, ist in den Graphen als graues Fehlerband dargestellt. Der Fehler der *in situ* ermittelten Spannungen beträgt im statistischen Mittel ca. ± 130 MPa.

Der zeitliche Verlauf der Spannungen der 1 und 4 μ bar-Schichten sind für die untersuchten Heizraten ähnlich, wohingegen die 8 μ bar-Schichten einen deutlich anderen Verlauf zeigen. Während des Aufheizens der 1 μ bar-Schichten verringern sich die Druckspannungen. Das Maximum des Verlaufes korreliert mit dem Temperaturmaximum. Beim Abkühlen erhöhen sich die Druckspannungen wieder. Bei den 4 μ bar-Schichten verringern sich die Druckspannungen und bauen sich Zugspannungen während des Aufheizens auf. Das Maximum des Verlauf ist weiter ausgedehnt und fängt bei geringeren Temperaturen an als es im 1 μ bar der Fall ist. Beim Abkühlen der 4 μ bar-Schichten bauen sich zuerst die Zugspannungen ab und dann Druckspannungen auf. Außerdem ist zu beobachten, dass die Druckspannungen der 1 μ bar gesputterten Mo-Schichten

während des Heizprozesses verringert werden, wohingegen die der 4 μbar -Schichten erhöht werden. Einen ganz anderen Spannungsverlauf zeigen die bei 8 μbar gesputterten Schichten. Die Verläufe folgen nicht mehr den Temperaturprofilen, sondern erreichen ihr Maximum nach einer Erhöhung der Zugspannung bereits bei geringeren Temperaturen (5 min: $T_{\text{max}} = 470^\circ\text{C}$, 30 min: $T_{\text{max}} = 310^\circ\text{C}$ und 60 min: $T_{\text{max}} = 270^\circ\text{C}$). Danach fällt die Zugspannung fast linear bis auf 0 MPa ab, obwohl die Schichten noch geheizt werden. Während der Abkühlphase bauen sich wieder leichte Druckspannungen auf.

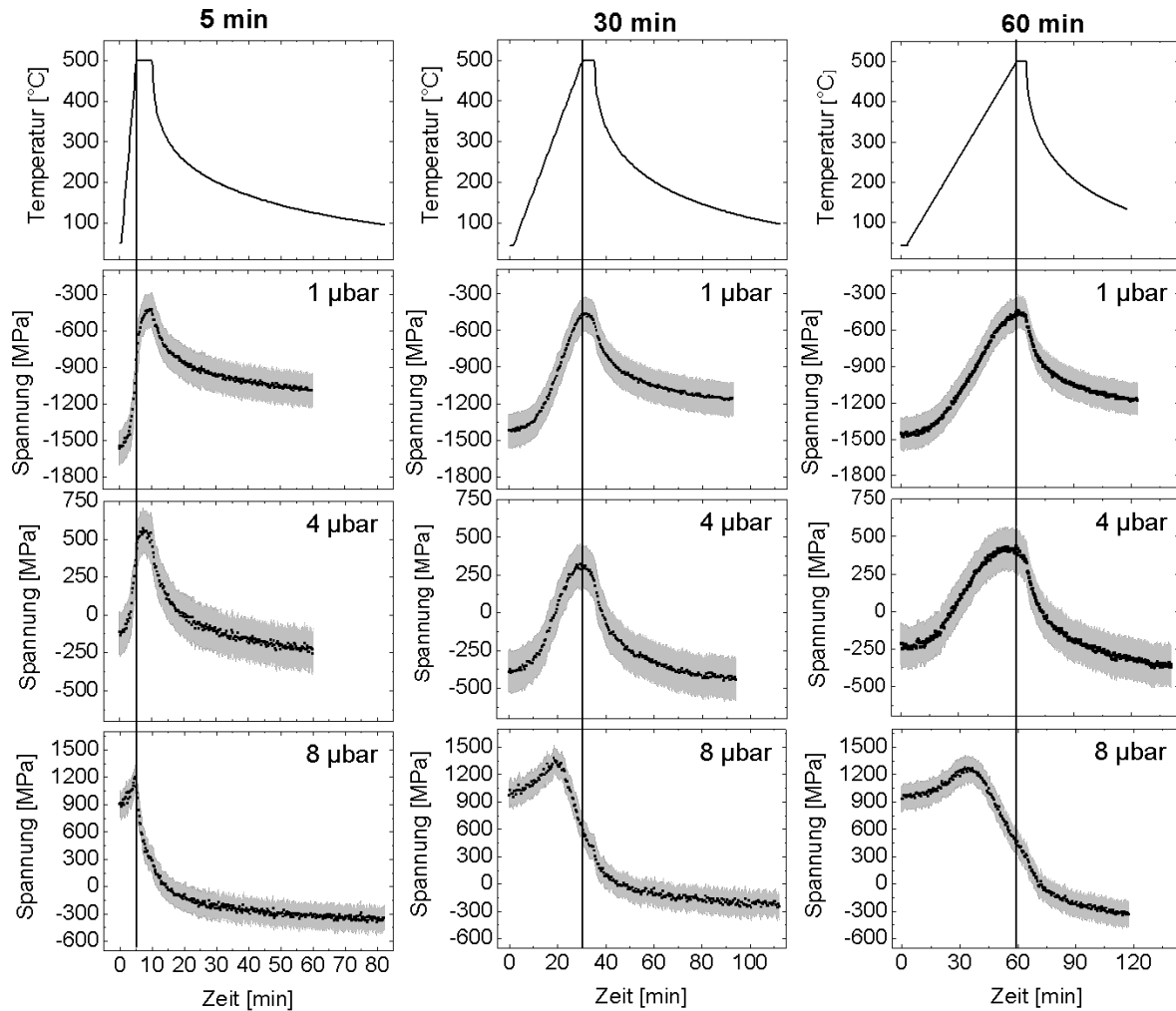


Abbildung 5.16: Experimentell bestimmte Spannungsverläufe für die bei 1, 4 und 8 μbar gesputterten Mo-Schichten als Funktion der Zeit. Die Schichten wurden in 5, 30 und 60 min auf 500°C geheizt, bei dieser Temperatur 5 min gehalten und anschließend abgekühlt. Die oberen Graphen zeigen die Temperaturprofile der jeweiligen Heizraten.

Die Spannungsverläufe der 8 μbar -Schichten können anhand des Auftretens der Risse an der Oberfläche während des Heizprozess erklärt werden (siehe Abschnitt 5.1.2 und Abb. 5.5). Durch das Aufheizen der Schicht, welche eine hohe Zugspannung aufweist, wird zusätzlich Zugspannung in die Schicht eingebracht. Aufgrund der Zunahme der Zugspannung können Risse im Material entstehen, sobald die Streckgrenze der Mo-Schicht überschritten wird. Die Streckgrenze liegt bei einer massiven Molybdänprobe bei ca. 550 MPa. Eine Eigenschaft von Dünnschichten ist, dass die Streckgrenze gegenüber dem Massivwerkstoff erhöht ist [116]. Aus diesem Grund kommt es in den dünnen Schichten erst bei viel höheren Zugspannungen zu einer plastischer Verformung, wie

es bei den 8 μbar -Schichten der Fall ist (bei ca. 1250 – 1350 MPa). Für die weiteren Analysen werden die 8 μbar -Schichten nicht weiter betrachtet, da sie als Rückkontakt in den Solarzellen aufgrund der Risse nicht verwendet werden können.

Die Spannungsverläufe der 1 und 4 μbar -Schichten werden im Folgenden mit Hilfe der Zerlegung der *in situ* bestimmten experimentellen Spannung in einen thermischen und einen intrinsischen Anteil studiert. Aufgrund des höheren Sputterdruckes liegt eine geringere intrinsische Druckspannung am Anfang des Heizprozesses in den 4 μbar -Schichten vor als in den 1 μbar -Schichten, wodurch der gesamte Verlauf zu geringeren Druckspannungen verschoben ist. Abbildung 5.17 zeigt die jeweiligen Spannungskomponenten für die 1 μbar - und 4 μbar -Schichten für die Aufheizphasen von 5 und 60 min. Die thermischen Spannungen werden nach Gleichung 2.2 auf der Basis der gemessenen Temperatur berechnet. Sie entstehen aufgrund des unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht ($\alpha_s = 8.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_f(T) = (5.21 - 5.79) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16]). Die intrinsische Spannung wird durch Subtraktion der thermischen Spannung von der totalen Spannung (experimentell) bestimmt.

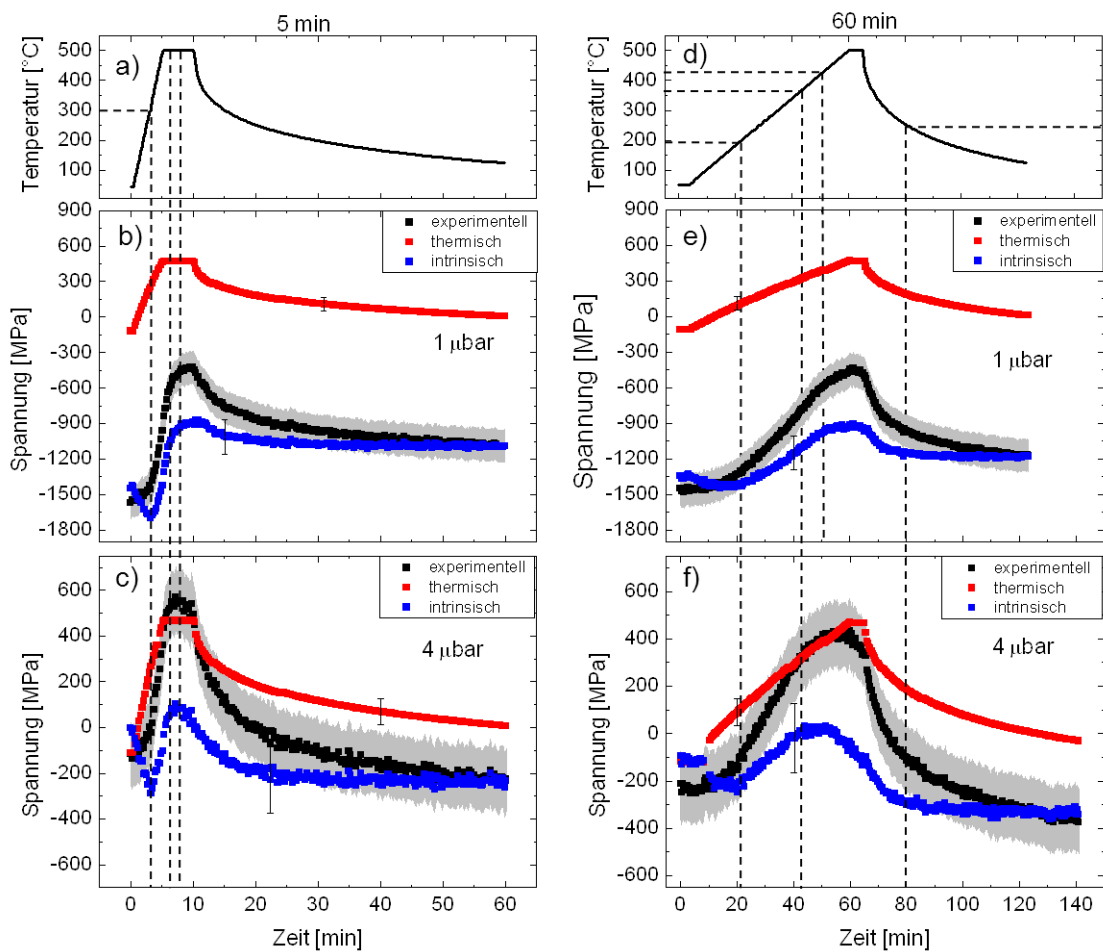


Abbildung 5.17: a, d) Temperaturprofile der 1 und 4 μbar gesputterten Schichten für die 5 und 60 min Heizprozesse b, c, e, f) *In situ* Spannungsverläufe, wobei die Fehlerbalken der thermischen und intrinsischen Spannungen die entsprechenden Fehlerbänder dieser Kurven andeuten sollen.

Die experimentell bestimmte Spannung zeigt bei allen Prozessen (Abb. 5.17 b), c) e) und f)) am Anfang des Heizprozesses eine sehr langsame Abnahme der Druckspannung. Bei den 60 minütigen Heizprozessen (Abb. 5.17 e) und f)) nimmt die Druckspannung ab einer Temperatur

von ca. 200 °C fast linear mit der Zeit ab, wobei sich die Abnahme ab einer Temperatur von ca. 350 und 440 °C wieder verlangsamt bis das Spannungsmaximum bei 500 °C erreicht wird. Während des Abkühlens baut sich die Druckspannung wieder auf, wobei bei niedrigeren Temperaturen ein langsamerer Aufbau stattfindet.

Für den Temperaturunterschied von 475 °C betragen die thermischen Spannungen der Mo-Schichten rund 580 MPa (siehe Abb.5.17). Während der Heizphase werden so Druckspannungen abgebaut und in der Abkühlphase wieder in die Schicht eingebracht. Als Starttemperatur wurde die Depositionstemperatur von ca. 120 °C verwendet, da bereits beim Abkühlen während des Sputterprozesses thermische Spannungen verursacht wurden. Für einen angenommenen Fehler der Temperaturmessung von 20 °C beträgt der Fehler der thermischen Spannung rund 57 MPa.

Die intrinsische Spannung der Mo-Schicht zeigt für die 1 und 4 μ bar gesputterten Schichten einen qualitativen ähnlichen Verlauf. Zu Beginn der Heizphase ist bei allen Prozessen (Abb. 5.17 b), c) e) und f)) eine Zunahme der intrinsischen Druckspannung zu beobachten. Ab einer Temperatur von ca. 200 °C bei den 60 min Prozessen (Abb. 5.17 e) und f)) und ca. 300 °C bei den 5 min Prozessen (Abb. 5.17 b) und c)) ist eine Abnahme der intrinsischen Spannung zu sehen. Ein konstanter Verlauf ist ab einer Temperatur von ca. 350 und 440 °C zu beobachten. Am Ende der Heizphase bzw. zu Beginn der Abkühlphase ist eine erneute Zunahme der Spannung zu erkennen, wobei ab einer Abkühltemperatur von ca. 250 °C die intrinsische Spannung nahezu konstant verläuft.

Interpretation der intrinsischen Spannung:

Vor der Interpretation des Verlaufes der intrinsischen Spannungen werden im nächsten Absatz Fehlerquellen und Effekte erläutert, welche einen direkten bzw. indirekten Einfluss auf die intrinsischen Spannung haben können.

1. Direkter Einfluss:

- *Abnahme der intrinsischen Druckspannung aufgrund des Ausheilens von Gitterdefekten oder Versetzungen und Kornwachstum*

Spannungsrelaxation kann durch thermische Ausheilung der Gitterdefekte stattfinden [117, 118]. Durch eine Umordnung im Atomgitter verändert sich die Mikrostruktur der Dünnschicht, was an einer Veränderung der Cauchy- bzw. Gaußbreite der Bragg-Reflexe zu sehen sein kann. Eine Abnahme der Cauchybreite kann als eine Zunahme der Domänengröße interpretiert werden. Kornwachstum kann zum Aufbau von Zugspannungen bzw. zum Abbau von Druckspannungen führen [72]. Durch das Wachstum kommt es zu einer Verdichtung der Schicht, wobei das Volumen des Films reduziert wird (Korngrenzen sind weniger dicht als Kornvolumen). Bedingt durch die Haftung der Schicht am Substrat erzeugt die Verdichtung eine Zugspannung in der Schicht.

- *Zunahme der intrinsischen Druckspannung aufgrund von einem Einbau von Fremdatomen*

Bei einem Heizprozess können durch Diffusion Fremdatome in die Schicht gelangen. In der Vakuumkammer kann sich noch Restgas befinden, welches sich beim Erhitzen der Kammer und der Probe in die Probe diffundieren kann. Bei den hier durchgeführten Heizexperimenten wurde die Kammer vor dem Heizen mit Stickstoff gespült und während des gesamten Prozesses abgepumpt, wobei ein Kammerdruck von ca. 10^{-4} mbar erreicht wurden. Aus diesem Grund sollte dieser Effekt einen geringen Einfluss haben. Des Weiteren können Fremdatome (Na, K, O) aus dem Glassubstrat in die darüberliegende Mo-Schicht diffundieren [43, 40]. Dabei fungieren Molybdänoxide als „Na-Kanäle“ [38, 119]. Der Ionenradius beispielsweise des Na-Ions ist größer als der des Molybdäns ($r_{Na^+} = 102 \text{ pm} > r_{Mo^{6+}} = 59 \text{ pm}$ [120]), wodurch das Mo-Gitter in der Umgebung komprimiert wird und damit Druckspannungen in der Schicht entstehen.

2. Indirekter Einfluss über die thermische Spannung:

- *Unsicherheiten in den Materialkonstanten (α_f , α_s und E_f)*

Als thermischer Ausdehnungskoeffizient der Mo-Schicht wurden die Werte des Massivmaterials verwendet. Die Werte der Eigenschaften für Dünnschichten können allerdings vom Massivwerkstoff verschieden sein [121, 122, 116]. Da in der Literatur keine genauen Angaben über Molybdän-Dünnschichten zu finden waren, wurden die temperaturabhängigen Ausdehnungskoeffizienten aus der Arbeit von Wang *et al.* [16] genommen. Das Elastizitätsmodul E ist ebenfalls temperaturabhängig; die Werte wurden aus dem Buch [15] entnommen.

Außerdem gibt es verschiedene Angaben für den Ausdehnungskoeffizienten des Kalk-Natron-Glases, welches als Substratglas dient [123, 124]. Die Werte hängen zusätzlich von der genauen Zusammensetzung ab und schwanken von $8.5 - 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [125]. Messungen von PVtec ergaben einen Wert von $8.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, welcher auch hier verwendet wurde. Abbildung 5.18 zeigt den Einfluss der Ausdehnungskoeffizienten auf die intrinsischen Spannungen. Dabei wurde der Ausdehnungskoeffizient des Glassubstrats um jeweils $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ erniedrigt bzw. erhöht. Der qualitative Verlauf der intrinsischen Spannung bleibt erhalten, wobei die absoluten Spannungsänderungen für verschiedene Ausdehnungskoeffizienten unterschiedlich ausfallen.

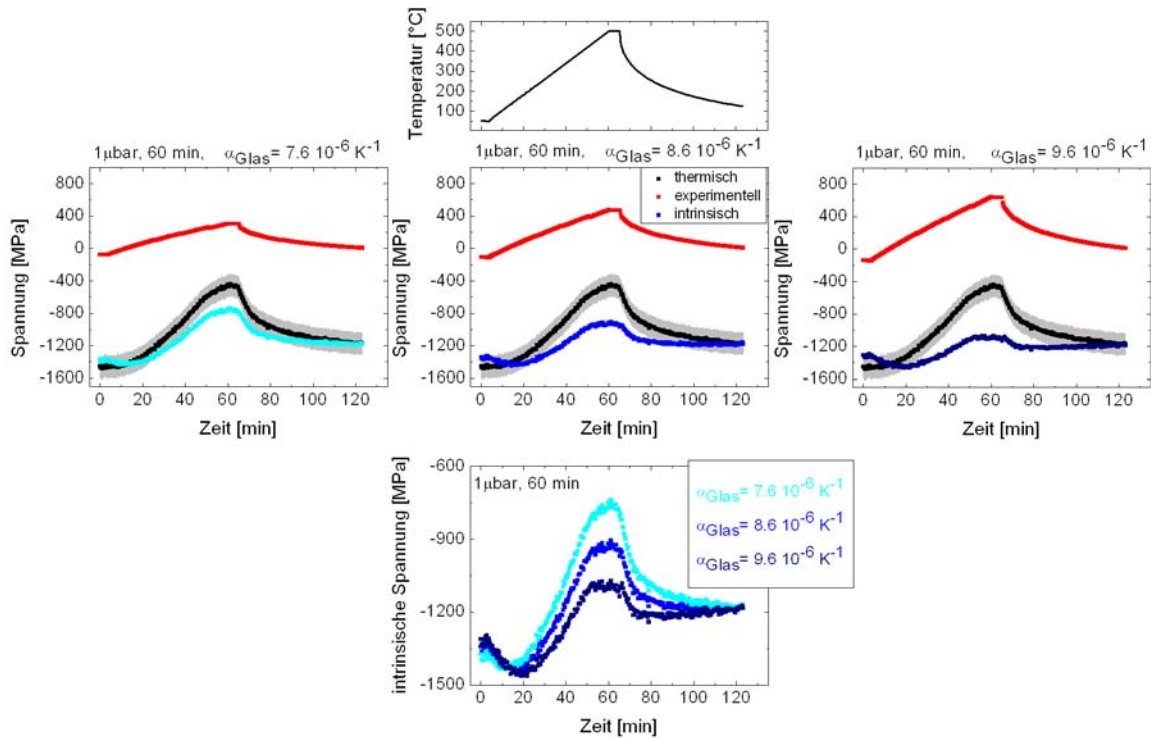


Abbildung 5.18: Vergleich des intrinsischen Spannungsverlaufes für verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten des Glassubstrates

- *Temperaturunterschied zwischen Molybdän und Glas*

Zu Beginn des Heizprozesses nimmt die intrinsische Druckspannung zu (Abb. 5.17), was unter der Annahme eines unterschiedlichen Aufwärmverhaltens von Glassubstrat und Mo-Schicht erklärt werden kann. Demzufolge könnte die Zunahme der Druckspannung zu Beginn des Heizprozesses (bis $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$) als Messartefakt interpretiert werden. Aufgrund des Transmissionsverhalten des Glases erwärmt sich die Mo-Schicht zu Beginn des Heizprozesses schneller als das Glassubstrat, was zu einer veränderten thermi-

schen Spannung führt als bei der Annahme einer gleichen Temperatur von Mo-Schicht und Glassubstrat. Während des Prozesses gibt die Mo-Schicht Wärme an das Glas ab. Mit steigender Temperatur gleichen sich die Temperaturen im Glas und der Schicht an. Das Abkühlen der Probe erfolgt über Wärmestrahlung, wobei die Mo-Schicht mit dem Glas aber auch mit der umliegenden Graphitbox wechselwirkt. Die Mo-Schicht und das Glas kühlen zusammen ab. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass beim Abkühlen die Mo-Schicht und das Glassubstrat die gleiche Temperatur aufweisen.

Aufgrund des Temperaturunterschieds zwischen Mo und Glas wurde das Verhalten der thermischen und der intrinsischen Spannung unter verschiedenen Temperaturprofilen für das Glas und des Mo simuliert. Dabei müssen in der Gleichung für die Berechnung der thermischen Spannung (Gleichung 2.2) verschiedene Temperaturdifferenzen für Glas und Mo berücksichtigt werden. Dadurch ergibt sich folgende Gleichung für die thermische Spannung:

$$\sigma_{thermisch}^{simulation} = -\frac{E_f(T)}{1 - \nu_f} (\alpha_f(T) (T_{Mo} - T_{Start}) - \alpha_s (T_{Glas} - T_{Start})). \quad (5.5)$$

Abbildung 5.19 zeigt die resultierenden Simulationen der thermischen und der intrinsischen Spannung bei einem vorgegebenen Temperaturprofil des Glases für die 1 μ bar-Schichten für 5 und 60 min. Die Temperatur des Molybdäns wurde mit den Temperaturmesswerten gleich gesetzt.

Die intrinsische Spannung der Schicht zeigt ein deutlich anderes Verhalten, wenn das Glassubstrat sich am Anfang des Prozesses langsamer aufheizt. Für einen Temperaturunterschied von ca. 20 °C im 60 minütigen Prozess in den ersten 20 min des Prozesses verläuft die intrinsische Spannung konstant (Abb. 5.19 e)). Danach gleichen sich die Temperaturen des Glases und der Mo-Schicht an und der Verlauf der intrinsischen Spannung entspricht dem in Abb. 5.17 e) gezeigten Verlauf. Für den 5 minütigen Prozess verläuft die Spannung am Beginn des Prozesses konstant, wenn der Temperaturunterschied ca. 70 °C am Anfang des Prozesses beträgt.

Dieser Temperatureffekt am Anfang der Aufheizphase muss in die Auswertung der thermischen und damit auch der intrinsischen Spannung berücksichtigt werden.

- *Thermoelement zeigt andere Temperatur an als in der Schicht vorliegt*

Die Temperatur während der Heizprozesse wird über ein Thermoelement gemessen. Dieses wird auf eine neben den bestrahlten Proben liegende Mo-Schicht gelegt. Aus diesem Grund kann die gemessene Temperatur am Thermoelement von der Temperatur in der Schicht abweichen. Am Anfang des Heizprozesses könnte das Thermoelement bereits einen Temperaturanstieg zeigen, wobei in der Schicht noch nichts passiert. Demzufolge scheint es, als ob sich die thermische Spannung ändert, obwohl die Schicht noch auf Anfangstemperatur ist. Bei der Berechnung der intrinsischen Spannung würden dann die „falschen“ thermischen Spannungen am Anfang des Prozesses berücksichtigt werden. Die Zunahme der intrinsischen Druckspannung zu Beginn des Prozesses könnte demnach auch ein Messartefakt der Temperaturmessung sein. Aus diesem Grund wurde eine Simulation durchgeführt, bei welcher die Schichttemperatur der gemessenen Temperatur am Thermoelement nachläuft. Das Glas hat in diesem Fall die gleiche Temperatur wie die Mo-Schicht.

$$\sigma_{thermisch}^{simulation} = -\frac{E_f(T)}{1 - \nu_f} ((\alpha_f(T) - \alpha_s) (T_{Mo, Glas} - T_{Start})), \quad (5.6)$$

$$T_{Mo, Glas} = T_{Mess} - T_{offset}(t). \quad (5.7)$$

In Abb. 5.20 sind die simulierten Verläufe der thermischen Spannung und der dazu berechneten intrinsischen Spannungen für die 1 μ bar-Schichten für 5 und 60 min dargestellt. Um einen konstanten intrinsischen Spannungsverlauf zu Beginn des Prozesses zu erreichen, müsste die Schicht einen deutlichen Temperaturunterschied zum Thermoelement aufweisen. Abbildung 5.20 c) und f) zeigen, dass ein konstanter Verlauf nur erreicht werden kann, wenn die Schicht während des schnellen Heizprozesses von 5 min ca. 200 °C und bei dem langsameren Prozess ca. 45 °C Temperaturdifferenz zum Thermoelement haben müsste. Ein Temperaturunterschied von 200 °C zwischen Thermoelement und Probe ist aus messtechnischer Sicht unrealistisch. Dieser Temperaturunterschied allein kann nicht für den anfänglichen Verlauf der intrinsischen Spannung verantwortlich sein.

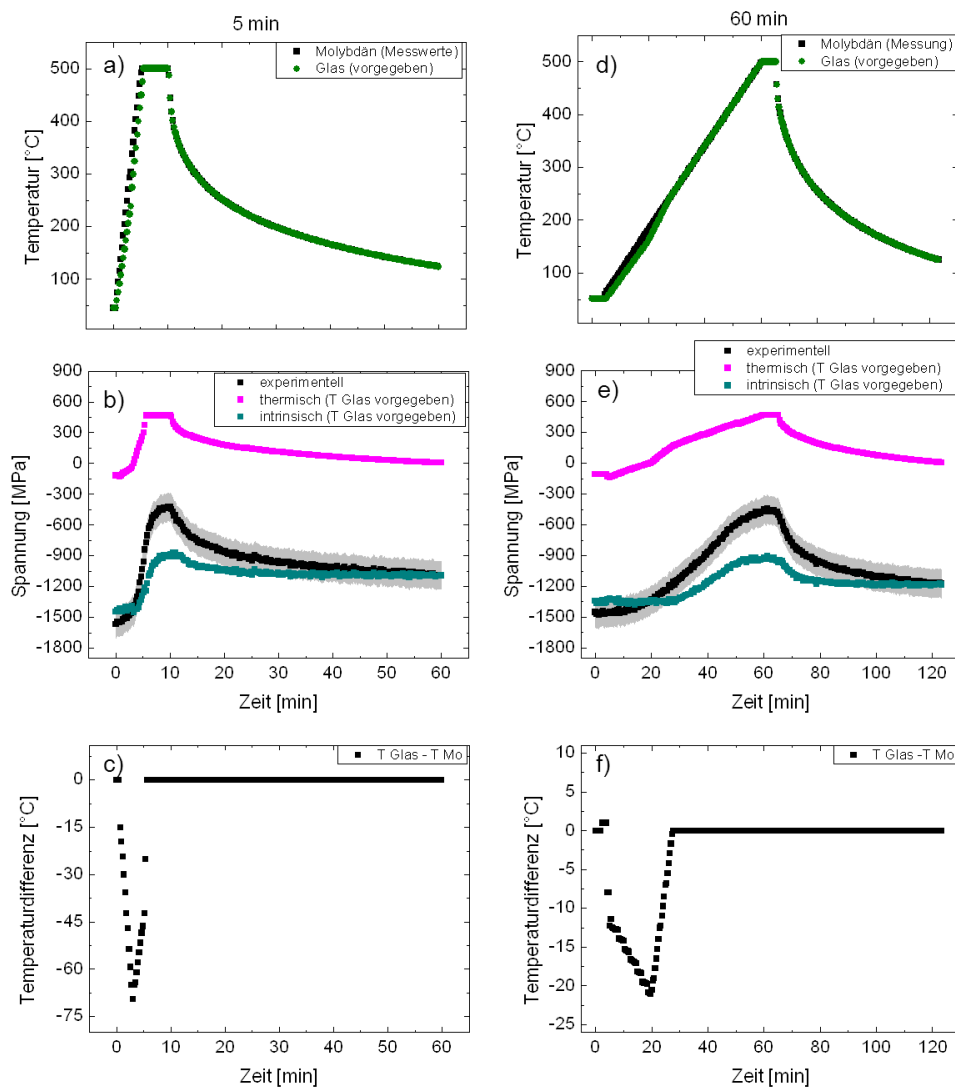


Abbildung 5.19: d, e) Simulierter thermischer und intrinsischer Spannungsverlauf für die 1 μ bar-Schichten für die 5 und 60 min Heizprozesse bei vorgegebenen Glas-Temperaturprofil; die Temperatur des Molybdäns wurde mit den Temperaturmesswerten gleich gesetzt; c, f) zeigen die Temperaturdifferenz der vorgegeben Temperatur des Glases und der Mo-Schicht.

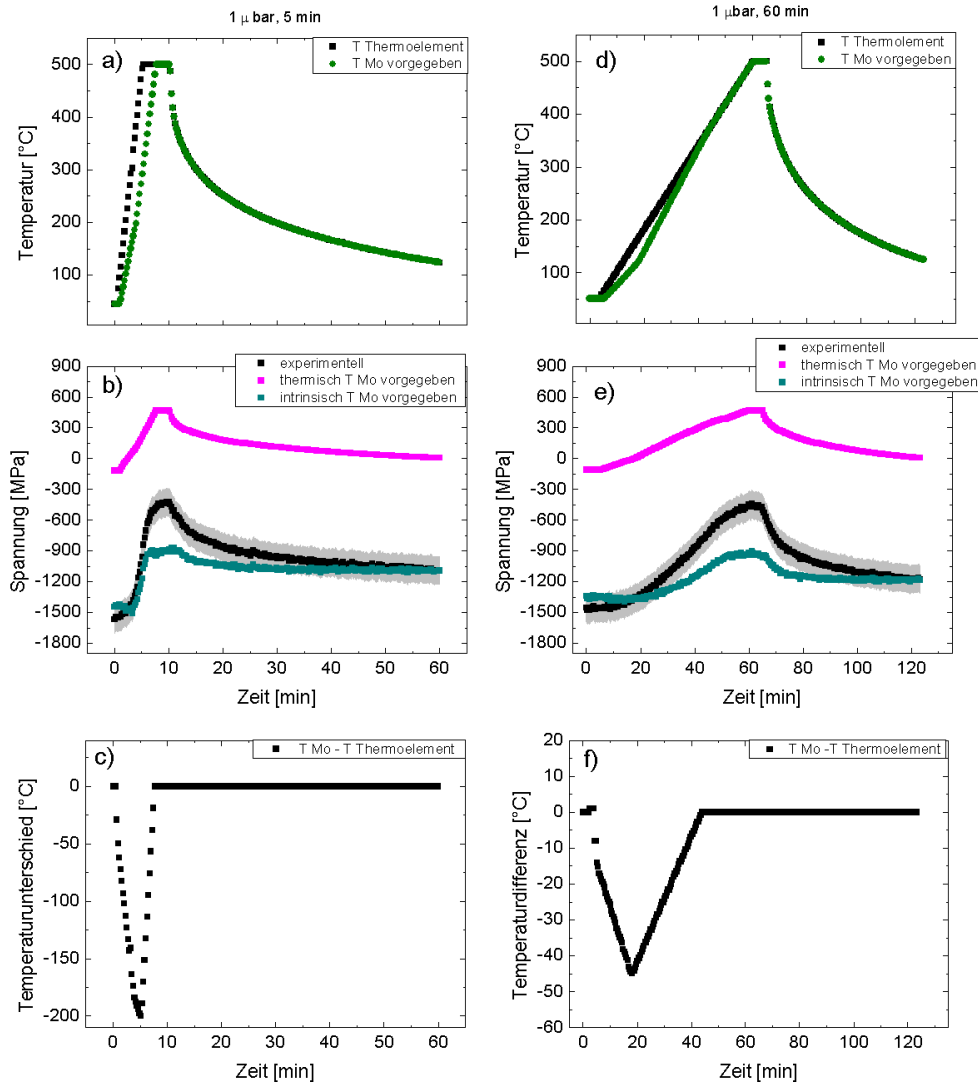


Abbildung 5.20: d, e) Simulierter thermischer und intrinsischer Spannungsverlauf für die 1 µbar-Schichten für die 5 und 60 min Heizprozesse bei vorgegebenen Molybdän/Glas-Temperaturprofil; c, f) zeigen die Temperaturdifferenz der vorgegeben Temperatur der Schicht und des Thermoelements.

Interpretation für den Verlauf der intrinsischen Spannung:

Unter Berücksichtigung der zuvor genannten Einflüsse kann die intrinsische Spannung der Mo-Schicht als Funktion der Temperatur und Zeit erklärt werden. Abbildung 5.21 b), c), e) und f) zeigen die *in situ* Verläufe der Cauchybreite sowie der Spannungskomponenten der 1 und 4 µbar-Schichten für 60 min. Zusätzlich ist in Abb. 5.21 g) und h) das aufgestellte Modell zur Erklärung der intrinsischen Spannungen (mit anfänglicher intrinsischen Druckspannung) mit dazugehörigen Temperaturprofilen der Mo-Schicht und des Glases abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die Änderungen der Mikrostruktur mit den Änderungen der intrinsischen Spannung korreliert sind.

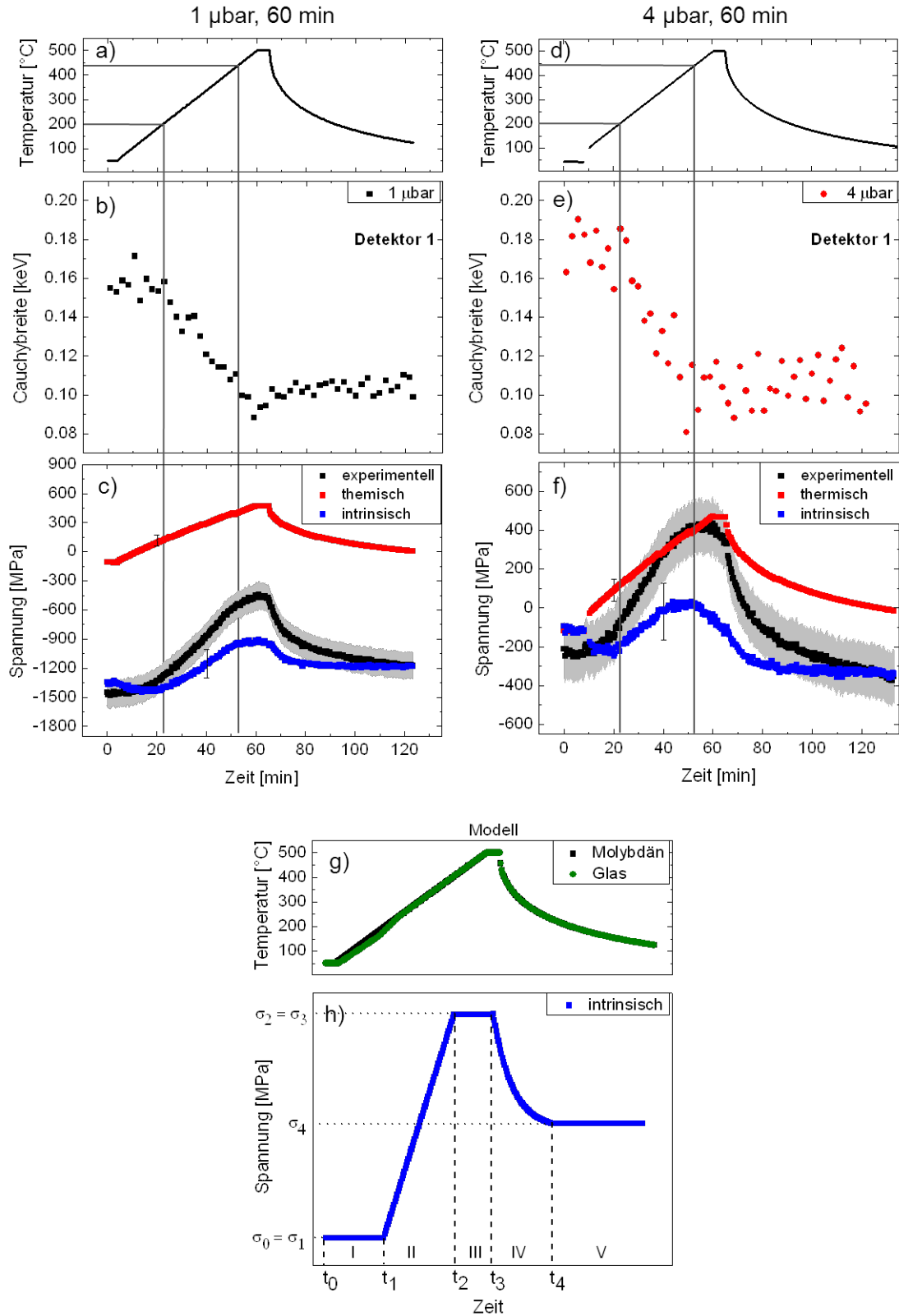


Abbildung 5.21: b, e; c, f) *In situ* Verläufe der Cauchybreite und der Spannungskomponenten der 1 und 4 μbar-Schichten für die 60 min Heizprozesse mit zugehörigem Temperaturverlauf (a und d); g) und h) Modell zur Interpretation der *in situ* intrinsischen Spannung (mit anfänglicher intrinsischer Druckspannung)

Der Verlauf der intrinsischen Spannung kann in fünf Abschnitte unterteilt werden (siehe Abb. 5.21 h)):

- I *Starttemperatur bzw. Zeit t_0 bis t_1 : Konstanter Verlauf der intrinsischen Spannung*
Am Anfang des Heizprozesses bleibt die intrinsische Spannung konstant. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich zu Beginn des Heizprozesses das Glas langsamer erwärmt als die Mo-Schicht und damit die thermische Spannung einen flachen Anstieg zeigt.

- II *t_1 bis t_2 : Abnahme der intrinsischen Druckspannung um $(\sigma_2 - \sigma_1)$*
In diesem Temperaturbereich werden die intrinsischen Spannungen durch Ausheilen von Gitterdefekten oder Versetzungen abgebaut. Aufgrund der Mikrostrukturänderung (Kornwachstum) in diesem Temperaturbereich, welches anhand der veränderlichen Cauchybreite (Abb. 5.21b) und e)) zu beobachten ist, kommt es zu Zugspannungen bzw. werden die Druckspannungen abgebaut.

- III *t_2 bis t_3 : Konstanter Verlauf der intrinsischen Spannung*
Nachdem sich die Mikrostruktur nicht weiter verändert bzw. sich ein Gleichgewicht zwischen Änderung der Mikrostruktur und Fremdatomeinbau eingestellt hat, verläuft die intrinsische Spannung konstant.

- IV *t_3 bis t_4 : Erneute Zunahme der intrinsischen Druckspannung um $(\sigma_3 - \sigma_4)$*
Eine Zunahme der intrinsischen Druckspannung kann mit dem Einbau von Fremdatomen (z.B. Na, O, K) in die Mo-Schicht erklärt werden, da die Fremdatome einen größeren Ionenradius als das Mo besitzen.

- V *t_4 bis t_5 : Konstanter Verlauf der intrinsischen Spannungen*
Am Ende der Abkühlphase bleiben die intrinsischen Spannungen konstant. Die experimentell ermittelten Spannungen entsprechen den thermischen Spannungen der Schicht.

Die Unterteilung der intrinsischen Spannung in die fünf Bereiche kann auf alle Spannungsverläufe der untersuchten 1 und 4 μ bar gesputterten Schichten angewendet werden. Die Änderungen der intrinsischen Spannung kann aufgrund der beiden konkurrierenden Effekte verstanden werden, welche erstens das Ausheilen von Gitterdefekten (verringert Druckspannung) und zweites der Einbau von Fremdatomen (erhöht Druckspannung) sind.

Die 1 μ bar-Schichten weisen nach dem Sputterprozess mehr Gitterdefekte auf [126, 127] und sind kompakter [54], was eine Diffusion der Fremdatome aus dem Glassubstrat in die Mo-Schicht erschwert [44]. Bei einer Temperatur von ca. 440 °C ändern sich die Mikrostruktur und dadurch auch die intrinsische Spannung bis zum Temperaturmaximum nicht mehr. In der Abkühlphase reduzieren sich die Netzebenenabstände, wodurch die diffundierten Fremdatome nicht mehr genügend „Platz“ haben. Folglich wird das Mo-Gitter in der Umgebung komprimiert und die intrinsischen Druckspannungen nehmen zu. In diesen Schichten überwiegt das Ausheilen der Defekte den Effekt des Diffundierens, was zu einer Abnahme der Druckspannung während des Heizprozesses führt.

Die 4 μ bar-Schichten zeigen ein inverses Verhalten, d.h. sie weisen eine geringere Defektkonzentration nach dem Sputterprozess auf und sind poröser, was die Diffusion der Fremdatome aus dem Glassubstrat während des Heizprozesses begünstigt. Aufgrund der höheren Konzentration an Fremdatomen überwiegt das Diffundieren der Fremdatome den Effekt des Defektausheilens, wodurch bereits in der Heizphase eine Zunahme der intrinsischen Druckspannung zu beobachten ist. Darüber hinaus führt dies zu einer Zunahme der intrinsischen Druckspannung während des gesamten Heizprozesses.

5.1.8 Zusammenfassung

Der Sputterprozess hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Molybdänschicht. Neben der Eigenspannung in der Schicht hängen auch die Mikrostruktur und die kristallographische Textur vom Sputterdruck ab. Schichten, welche mit geringerem Sputterdruck hergestellt werden, haben hohe Druckspannungen, sind in der Mikrostruktur kompakter und weisen eine Textur mit einer schwachen [111]- und einer stärkeren [101]-Texturkomponente auf. Bei höheren Sputterdrücken werden geringe Druckspannungen oder bei hohen Sputterdruck Zugspannungen nach dem Sputterprozess in den Schichten ermittelt. Außerdem werden die Schichten mit steigendem Sputterdruck poröser und sie weisen eine stärkere [111]- und eine schwächere [101]-Texturkomponente gegenüber den bei geringeren Sputterdruck hergestellten Schichten auf.

Da beim Herstellungsprozess von Absorberschichten der Solarzellen das Molybdän unter thermischer Beanspruchung gerät, ist es wichtig, die Eigenschaften der Mo-Schicht während eines Heizprozesses zu untersuchen. Die *in situ* Heizexperimente haben gezeigt, dass sich die Spannungen, die Mikrostruktur aber auch die Textur während eines Heizprozesses verändern. Der Trend in der Textur bei dem jeweiligen Sputterdruck wird während des Heizprozesses etwas verstärkt. Aufgrund der Beweglichkeit der Schichtelemente bei erhöhten Temperaturen kommt es zum Ausheilen von Defekten oder Versetzungen bzw. Kornwachstum in der Schicht. Diese Veränderung in der Mikrostruktur wurde mit Hilfe der *in situ* Linienprofilanalyse studiert und hat einen Einfluss auf die Spannungsentwicklung während des Heizprozesses. Die anfänglichen Spannungen nach dem Sputterprozess verändern sich während des Heizprozesses, wobei die Größenordnung der Veränderung vom Sputterdruck abhängt. In den bei geringerem Sputterdruck (1 μ bar) hergestellten Schichten werden die anfänglich hohen Druckspannungen abgebaut, wobei bei größeren Sputterdrücken (4 μ bar) die anfänglichen Druckspannungen erhöht werden. Die bei sehr hohen Sputterdruck hergestellten Schichten (8 μ bar) reißen, wodurch die hohe Zugspannung abgebaut wird. Zur Herstellung von Solarzellen können solche Schichten nicht verwendet werden. Darüber hinaus ist die Na-Konzentration nach einem Heizprozess in den mit größerem Sputterdruck hergestellten Schichten höher als bei denen, die mit geringem Sputterdruck hergestellt wurden.

Die Veränderung der Spannung während des Heizprozesses kann auf die Änderung der intrinsischen Spannung in der Schicht zurückgeführt werden. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Schichten haben zwei Faktoren einen Einfluss auf die Veränderung der intrinsischen Spannung. Zum einen das Ausheilen von Defekten, was zu einem Abbau der Druckspannung führt und zum anderen der Einbau von Fremdatomen, welche bei größeren Ionenradius zum Aufbau von Druckspannungen führt. Diese beiden Effekte sind während des Heizprozesses überlagert, wobei die Stärke des Einflusses wiederum vom Sputterdruck abhängig ist. Bei Schichten, welche nach dem Sputterprozess eine hohe Defektkonzentration aufweisen und kompakter sind (1 μ bar Schichten), können während des Heizprozesses mehr Defekte ausheilen aber auch gleichzeitig weniger Fremdatome aus dem Glassubstrat in die Schicht diffundieren, was zu einer geringeren Druckspannung nach dem Heizprozess führt. Eine Erhöhung der Druckspannung während des Heizprozesses tritt bei Schichten auf, welche nach dem Sputterprozess eine geringere Defektkonzentration aufweisen und poröser sind (4 μ bar Schichten), da bei diesen Schichten weniger Defekte ausheilen aber gleichzeitig mehr Fremdatome in die Schicht diffundieren können.

Der Einfluss der Molybdänschichten auf darüberliegende Schichten wurde anhand von Cu-Schichten aber auch CuInSe₂-Dünnschichten gezeigt, welche auf die Mo-Schichten abgeschieden wurden. Die Textur der im selben Sputterprozess hergestellten Cu-Schichten hängen stark von der darunterliegenden Mo-Textur ab. Die Cu-Schichten weisen eine [111]- und [001]-Texturkomponenten auf, wobei die Cu-Schichten auf Mo-Schichten mit niedrigem Sputterdruck die schärfsten Texturen aufweisen. Mit steigendem Mo-Sputterdruck werden die Cu-Texturen schwächer. Beim Herstellungsprozess von CuInS₂-Dünnschichten mit Hilfe des RTP-Prozesses werden auf Mo gesputterte Cu-Schichten als Vorläuferschichten verwendet. Unterschiedliche Cu Eigenschaften könnten demnach einen Einfluss auf die Absorberschicht und damit auf die Effizienz der Solarzelle haben.

Die mit Hilfe des 3-Stufen-Prozess hergestellten CuInSe₂-Dünnschichten zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit der Schichttextur von der Mo-Textur. CuInSe₂-Dünnschichten, welche auf Mo-Schichten mit geringerem Sputterdruck aufgebracht wurden, zeigen eine stärkere (112)-Orientierung als solche, welche die auf Mo-Schichten mit erhöhtem Sputterdruck abgeschieden wurden.

5.2 CuInS₂-Dünnschichten

CuInS₂ (CIS) ist als Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.5 eV und einem hohen Absorptionskoeffizient ein attraktives Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen [2, 128]. Die Mikrostruktur und die elektronischen Eigenschaften der CuInS₂-Dünnschichten hängen von den Herstellungsprozessbedingungen aber auch von der Schichtkomposition ab. Die höchsten Effizienzen für Chalkopyritsolarzellen konnten erzielt werden, wenn während des PVD Herstellungsprozesses ein Kornwachstum der Chalkopyritphase stattfindet. Dabei werden die Dünnschichten zuerst unter Cu-armen Bedingungen ($[\text{Cu}]/[\text{In}] < 1$) und anschließend mit steigendem Cu-Gehalt gewachsen, sodass die Komposition Cu-reich wird [57, 128]. Über den Mechanismus und die treibenden Kräfte des Kornwachstums in dieser Phase ist wenig bekannt, was daran liegt, dass es schwierig ist, das Kornwachstum während eines PVD-Prozesses zu unterbrechen, um Zwischenzustände analysieren zu können.

Der Herstellungsprozess und das Schichtwachstum von CuInS₂-Dünnschichten mit Hilfe des RTP Prozesses wurde von Rodriguez-Alvarez in seiner Doktorarbeit untersucht [5]. Er hat das Schichtwachstum in fünf Mechanismen unterteilt, wobei einer das Kornwachstum der CIS-Phase darstellt. Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung ist es möglich, das Kornwachstum *in situ* zu verfolgen. Um das Kornwachstum von anderen Prozessen, die während des Schichtwachstums auftreten, zu isolieren, werden Cu-arme, feinkörnige CuInS₂-Dünnschichten mit Hilfe des PVD Verfahrens hergestellt und anschließend mit CuS bei geringeren Temperaturen von 100 °C beschichtet. Der resultierende Schichtstapel hat eine Cu-reiche Zusammensetzung. Durch eine thermische Nachbehandlung des Schichtstapels in einer Vakuumkammer kann das Kornwachstum ausgelöst und studiert werden.

Im folgenden Abschnitt wird das Kornwachstum der CuInS₂-Phase unter verschiedenen Gesichtspunkten analysiert. Der Einfluss der CuS-Schicht auf das Kornwachstum der Chalkopyritphase wird in Abschnitt 5.2.1 wiedergegeben. Erstmals ist es gelungen, das Kornwachstum gezielt abzubrechen, wodurch eine Probenserie von feinkörnigen CIS zu grobkörnigen CIS erzielt wurde. Bei dieser Probenserie wurde *ex situ* die Mikrostruktur, die Elementverteilung und der Spannungszustand studiert (Abschnitt 5.2.2 und 5.2.3). Eine *in situ* Spannungsanalyse während des Kornwachstums wird in Abschnitt 5.2.3 gegeben. Darüber hinaus wurde die Spannungsentwicklung der CIS-Phase sowie der Mo-Schicht während einer Sulfurisierung studiert (Abschnitt 5.2.4).

5.2.1 Einfluss der CuS-Phase auf das Kornwachstum der CuInS₂-Phase

Der Einfluss der CuS-Phase und dem damit einhergehenden Cu-Überschuss wurde anhand einer CuS-Schichtdickenvariation untersucht. Zuerst wurden vier Cu-arme CIS-Schichten mit einem Cu zu In Verhältnis von $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.81$ hergestellt. Anschließend wurde auf drei Proben CuS aufgedampft. Aufgrund verschiedener Schichtdicken des CuS konnten Schichtstapel mit $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.93, 1.2$ und 1.45 erreicht werden. Die Zusammensetzung wurde mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Abbildung 5.22 zeigt die zeitaufgelösten EDXRD Spektren der Heizprozesse der verschiedenen Schichtstapel. Dabei sind die während eines 2.4 minütigen Messintervalls gemessenen Photonenenergien gegen die Prozesszeit aufgetragen. Die Intensitäten der einzelnen Reflexe sind farbkodiert (von rot wenig Intensität bis blau hohe Intensität). Das Temperaturprofil war bei allen durchgeführten Heizprozessen gleich und ist oberhalb der Spektren aufgetragen. Die Schichten wurden zuerst in 10 min auf 150 °C und anschließend in 150 min auf 550 °C geheizt.

Die *in situ* EDXRD Spektren zeigen, dass neben der CIS-Phase die Spinellphase CuIn₅S₈ in den Schichten enthalten ist und die CuS-Schicht einen Einfluss auf den Verlauf des Kornwachstums hat. Ohne eine CuS-Schicht bleiben das Spektren bzw. die Phasen in der Probe während des Heizprozesses unverändert (5.22 a)). Sobald CuS während des Heizprozesses anwesend ist, wird die CuIn₅S₈-Phase verbraucht (5.22 b), c), d)) und ein Kornwachstum der CIS-Phase kann beobachtet werden.

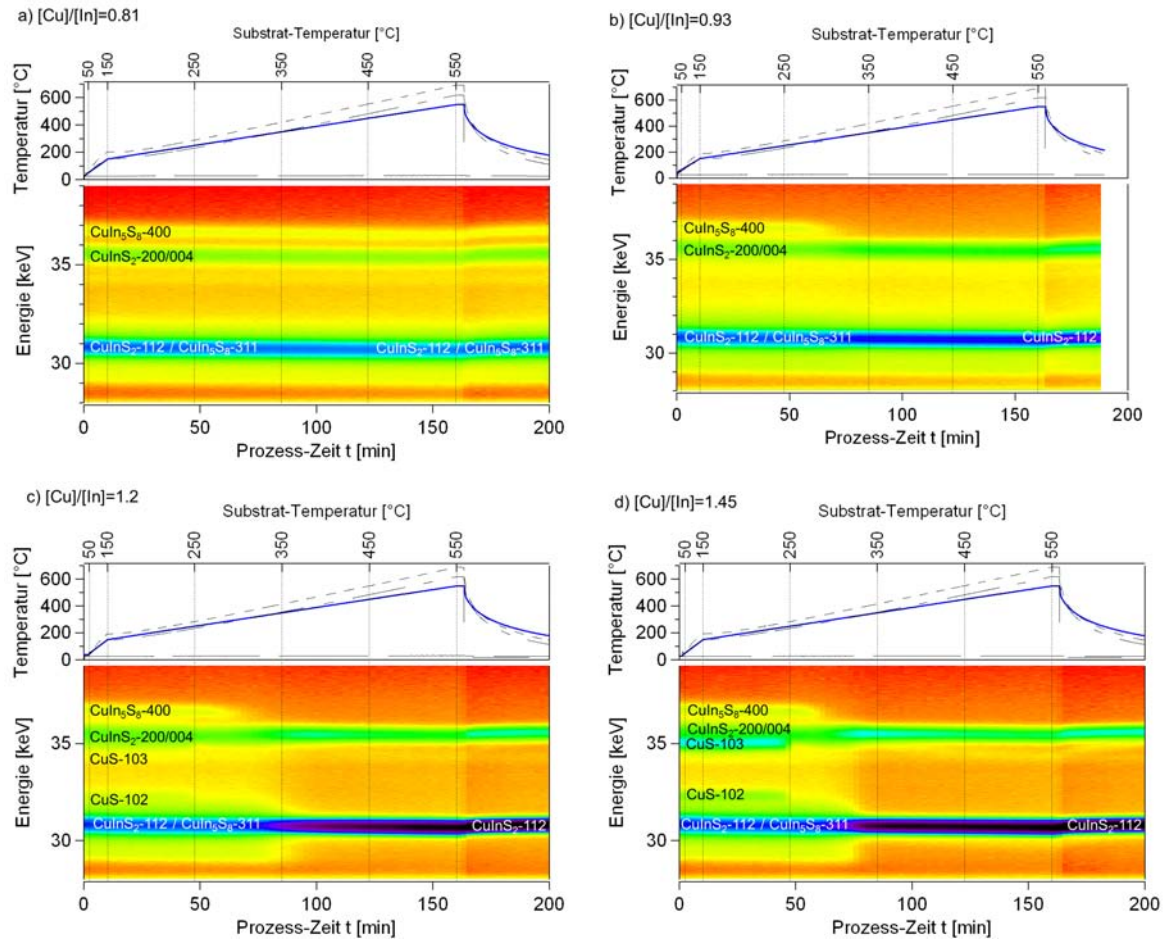


Abbildung 5.22: Zeitaufgelöste EDXRD Spektren für die Heizprozesse von CuInS₂/CuS Schichtstapel mit unterschiedlichen [Cu]/[In]-Verhältnis des Schichtstapels; Neben der CIS-Phase ist auch die CuIn₅S₈-Phase in der Schicht enthalten. Im Experiment a) wurde kein CuS auf die CIS-Schicht abgeschieden.

Für eine genaue Kornwachstumsanalyse wurden der CIS-112 Reflex mit Hilfe der Linienprofilanalyse untersucht. Wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, korreliert der Cauchyanteil der integralen Breite (Cauchybreite) mit der Domänengröße. Abbildung 5.23 a) zeigt die Cauchybreitenverläufe des CIS-112 Reflexes für die vier Cu-Variationsexperimente. In Abb. 5.23 b) ist die Differenz der Cauchybreiten des CIS-112 Reflexes dargestellt. Dabei wurden die Anfangswerte bis 230 °C (β_C^A) und die Werte von 400 bis 500 °C (β_C^E) gemittelt. Wenn kein CuS auf die Cu-arme feinkörnige CIS-Schicht abgeschieden wurde, bleibt die Cauchybreite während des Heizexperimentes konstant. Bei einer geringen CuS-Menge mit einer Endkomposition des Schichtstapels von [Cu]/[In] = 0.93 verringert sich die Cauchybreite nur gering. Für die Cu-reichen Schichtstapel ([Cu]/[In] = 1.2, 1.45) verringert sich die Cauchybreite deutlich. Der Verlauf der Cauchybreite des Schichtstapels mit dem höheren Cu zu In Verhältnis ist zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

Ein konstanter Verlauf der Cauchybreite bzw. eine Differenz der Cauchybreite von Null be-

deutet, dass in der Probe ($[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.81$) kein Kornwachstum stattfindet. Die Probe, welche nur eine geringe Menge an CuS hat ($[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.93$), kann der Verlauf der Cauchybreite mit einem nicht vollständig abgelaufenen Kornwachstum interpretiert werden. In dieser Arbeit wird ein Kornwachstum als vollständig abgelaufen bezeichnet, wenn die Cauchybreite eines Reflexes der Phase sich auf unter 0.1 keV verringert hat bzw. eine Cauchybreitendifferenz (Ende minus Anfangswerte) von 0.9 keV erreicht ist. Ursache für ein nicht vollständig abgelaufenes Kornwachstum in der $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.93$ -Probe könnte sein, dass die CuS-Phase bereits vollständig verbraucht ist. Für höhere $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnisse ist die Cauchybreitendifferenz am größten, wobei zwischen $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 1.2$ und 1.45 kein Unterschied besteht. In diesen Proben läuft das Kornwachstum vollständig ab. Aus Abb. 5.23 a) kann außerdem entnommen werden, dass mit einer höheren CuS-Menge das Kornwachstum beschleunigt werden kann, da die Verringerung der Cauchybreite für den Schichtstapel mit höherer CuS-Menge bei geringeren Temperaturen stattfindet als bei geringerer CuS-Menge.

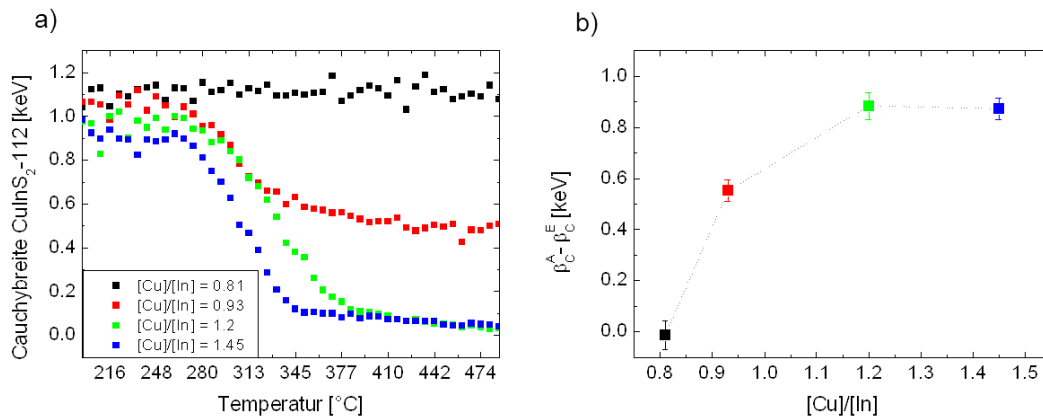


Abbildung 5.23: a) *In situ* Cauchybreitenverlauf des CuInS₂-112 Reflexes während der Heizprozesse von CIS/CuS Schichtstapel mit unterschiedlichen $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnissen
b) Differenz der Cauchybreiten (Anfang minus Ende) des CuInS₂-112 Reflexes in Abhängigkeit von dem $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis; der Verlauf der Cauchybreite ist abhängig vom $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnisses des Schichtstapels

In Tabelle 5.4 sind die Temperaturbereiche des Kornwachstums, des CuS zu Cu₂S Übergangs und des CuIn₅S₈-Verbrauchs zusammengefasst. Der Temperaturbereich des Kornwachstums wurde aus den Cauchybreitenverläufe bestimmt. Sobald die Cauchybreite beginnt sich zu verringern, fängt das Wachstum an. Das Wachstum endet, sobald die Cauchybreite keine signifikante Änderung mehr ausweist bzw. unter einen Wert von 0.1 keV gesunken ist. Die Temperaturbereiche des Übergangs und des Verbrauchs der Phasen wurden aus den EDXRD Spektren bestimmt. Dabei wurden die CuS-102 und CuIn₅S₈-400 Reflexe mit jeweils mit einer Gaußfunktion angeglichen und die Intensitätsabnahme zur Identifikation für den Übergang bzw. den Verbrauch der Phasen herangezogen. Der CuS zu Cu₂S Übergang findet in allen Experimenten in einem Temperaturbereich von ca. 230 – 255 °C statt. Der Verbrauch der CuIn₅S₈-Phase startet in allen Experimenten bei der gleichen Temperatur von ca. 265 °C. Das Ende des Verbrauches scheint leicht vom Cu-Gehalt abhängig zu sein. Mit steigendem CuS-Gehalt wird die CuIn₅S₈-Phase schneller verbraucht. Zusätzlich beginnt das Kornwachstum der CIS-Phase bei höherem CuS Gehalt bei niedrigeren Temperaturen und ist beschleunigt.

Einen Anhaltspunkt über die Korngrößen der CIS-Schichten können REM Aufnahmen geben, welche in Abb. 5.24 abgebildet sind. Die CIS-Schichten, welche eine Cu-arme Zusammensetzung haben (Abb. 5.24 b), c)), weisen nach dem Heizprozess eine vergleichbare kleine Korngröße wie die ungeheizte Schicht (Abb. 5.24 a)) auf. Größere Körner sind in den Cu-reichen Schichten zu

erkennen (Abb. 5.24 d), e)). Das geringe Kornwachstum, welches bei der CIS-Schicht mit einem $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 0.93$ mit EDXRD zu beobachten ist, ist in den REM Aufnahmen nur andeutungsweise zu erkennen (Abb. 5.24 c)). An der Oberfläche der Schicht scheinen die Körner etwas größer zu sein als in der Tiefe der Schicht.

Tabelle 5.4: Übersicht der Kornwachstumsanalyse der CuInS₂-Phase mit variierenden $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnis des CuInS₂/CuS Schichtstapels.

$[\text{Cu}]/[\text{In}]$ ohne CuS	$[\text{Cu}]/[\text{In}]$ mit CuS	Temperaturbereich CuS $\rightarrow$ Cu ₂ S Übergang	Temperaturbereich CuIn ₅ S ₈ Verbrauch	Temperaturbereich Kornwachstum
0.81	-	-	kein Verbrauch	kein Kornwachstum
0.81	0.93	(im Spektrum nicht auflösbar)	265 – 340 °C	Kornwachstum nicht vollständig 280 – 350 °C
0.81	1.2	230 – 255 °C	265 – 325 °C	280 – 395 °C
0.81	1.45	230 – 255 °C	265 – 305 °C	275 – 350 °C

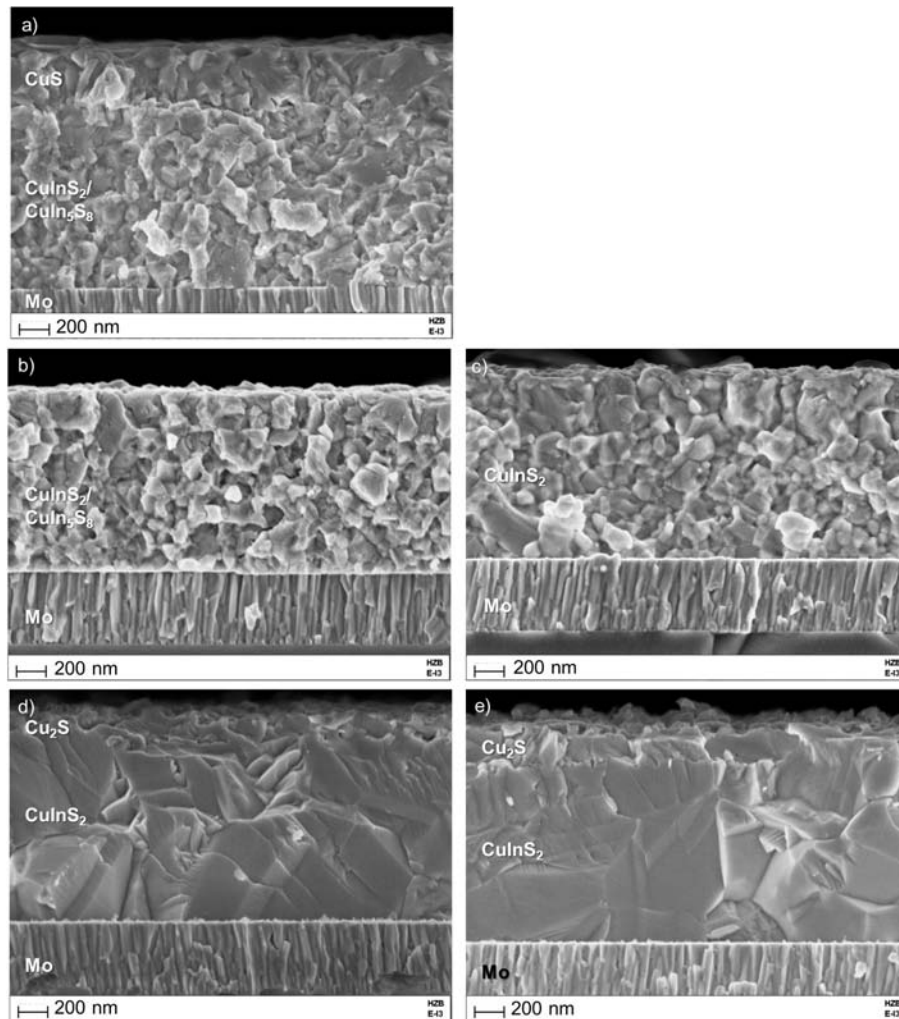


Abbildung 5.24: REM-Aufnahmen der Mo/CuInS₂/CuS,Cu₂S-Schichtstapels mit unterschiedlichen $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnisses für a) vor dem Heizprozess und b – e) nach dem Heizprozess mit $[\text{Cu}]/[\text{In}] =$ a) 1.45, b) 0.81, c) 0.93, d) 1.2 und e) 1.45

5.2.2 *In situ* und *ex situ* Analyse des Kornwachstums

Das Kornwachstum, welches während eines Heizprozesses stattfindet, kann anhand der Linienprofilanalyse studiert werden. Während des Heizprozesses des CuInS₂/CuS-Schichtstapels wird die Cauchybreite des CIS-112 Reflexes kleiner, was eine Zunahme der Domänengröße der CuInS₂-Phase bedeutet. Die Breite des Reflexes wurde zur *in situ* Beobachtung der Korngröße in der CIS-Schicht und zum Abbruch des Kornwachstums bei verschiedenen Stadien verwendet. Daraus konnte eine Abbruchserie gewonnen werden, wobei die resultierende Serie Schichten beinhaltet, welche fein- bis grobkörnig sind [129]. Damit ist es möglich, Zwischenstadien des Kornwachstums *ex situ* zu analysieren. Um geeignete Abbruchpunkte zu bestimmen, wurde ein „Referenzprozess“ durchgeführt, bei dem ein Schichtstapel auf 500 °C in 180 min geheizt wurde (im Folgenden Referenzprobe genannt). Der Abbruch des Kornwachstums wurde durch das Abschalten der Heizlampen realisiert, sobald der CIS-112 Reflex die gewünschte Breite aufwies. Es wurden vier Abbruchtemperaturen festgelegt: 280 °, 310 °, 330 ° und 350 °C. Die CIS-Schichten hatten eine Cu-arme Zusammensetzung von [Cu]/[In] = 0.9. Der Schichtstapel (CIS mit CuS) hatte eine Cu-reiche Zusammensetzung von [Cu]/[In] = 1.4. Die in diesem Abschnitt behandelten Proben sind aus einer anderen Probenserie als die, welche im vorherigen Abschnitt 5.2.1 beschrieben wurden.

Die EDXRD Analysen haben gezeigt, dass die hergestellten feinkörnigen CIS-Schichten aus dem PVD-Prozess keine Sekundärphase, wie z. B. die CuIn₅S₈-Phase beinhaltet. Im Gegensatz zu den Schichten in Abschnitt 5.2.1 ([Cu]/[In] = 0.8) weisen die hier behandelten Cu-armen Schichten ein höheres [Cu]/[In] Verhältnis auf ([Cu]/[In] = 0.9). Aus diesem Grund ist die Spinellphase in den in diesem Abschnitt beschriebenen Schichten bereits verbraucht. Die zeitaufgelösten EDXRD Spektren der Abbruchexperimente befinden sich im Anhang C.

Abbildung 5.25 a) zeigt die Entwicklung der Cauchybreite des CIS-112 Reflexes während des Heizprozesses der Referenzschicht (in 180 min auf 500 °C). Es ist ersichtlich, dass die Breite während des Heizprozesses kleiner wird, was wie in Abschnitt 2.3.3 dargestellt, mit einer Zunahme der durchschnittlichen Korngröße der CIS-Phase korreliert ist [64]. Während des Abkühlens bleibt die Cauchybreite konstant. Die vier Abbruchtemperaturen, welche in Abb. 5.25 a) zu sehen sind, wurden so gewählt, dass in allen Fällen die Cauchybreite bereits begonnen hat sich zu verringern. Die EDXRD Spektren zeigen, dass die CuS zu Cu₂S Phasentransformation bei allen Experimenten in einem Temperaturbereich von 260 – 270 °C stattgefunden hat. Diese Phasenumwandlung findet bei diesen Experimenten vor dem Kornwachstum statt.

Ein Abbruch des Kornwachstums ist in Abbildung 5.25 b) dargestellt, wobei der Abbruchprozess (330 °C) im Vergleich zur Referenzprobe (aus Abb. 5.25 a)) gezeigt ist. Bis zu der Temperatur von 330 °C zeigen beide Prozesse einen ähnlichen Verlauf der Cauchybreite als Funktion der Temperatur. Nach dem Abbruchpunkt endet das Kornwachstum, was anhand eines konstanten Verlaufes der Cauchybreite nach der 330 °C Linie zu erkennen ist.

Um eine genaueres Bild über die Korngröße zu erhalten, wurden EBSD-Aufnahmen angefertigt, welche die Proben im Querschnitt zeigen. Die EBSD-Aufnahmen der Abbruchserie sind in Abb. 5.26 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Abbruchtemperatur die Körner der Schicht größer werden. Das vollständige Kornwachstum der CIS-Phase kann anhand eines Vergleichs der Ausgangsprobe („*initial*“) zur Referenzprobe beobachtet werden. Neben der Ausgangsprobe zeigt auch die erste Abbruchprobe (280 °C) kleine Körner, welche homogen über die Schicht verteilt sind (Abb. 5.26 b)). Im zweiten Abbruchexperiment (310 °C) weist die Schicht größere Körner an der Probenoberfläche und kleiner Körner in unteren Regionen der Schicht auf (Abb. 5.26 c)). Größere kolumnare Körner, welche sich über den gesamten Querschnitt befinden, können im dritten Abbruchexperiment beobachtet werden (Abb. 5.26 d)).

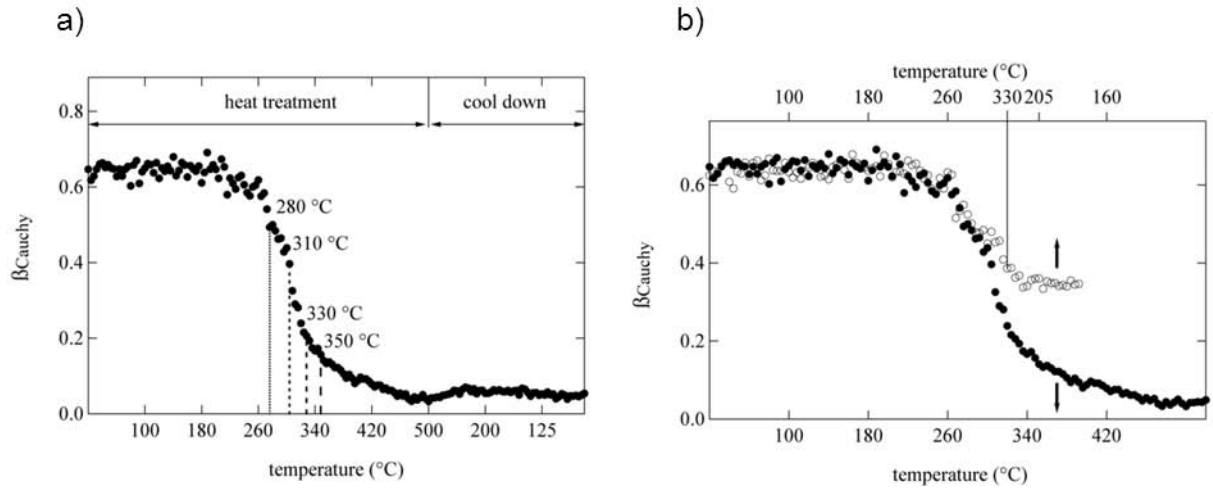


Abbildung 5.25: a) Cauchybreite (β_{Cauchy}) des CuInS₂-112-Reflexes als Funktion der Temperatur der Referenzprobe (CIS/CuS-Schichtstapel), welcher auf 500 °C geheizt wurde. Die vertikalen Linien markieren die verschiedenen Abbruchtemperaturen zwischen 280 °C und 350 °C. b) Cauchybreite des CuInS₂-112-Reflexes als Funktion der Temperatur für den CIS/CuS-Schichtstapel, welcher bis 500 °C (gefüllte Symbole) und bis 330 °C (offene Symbole) geheizt wurde [129].

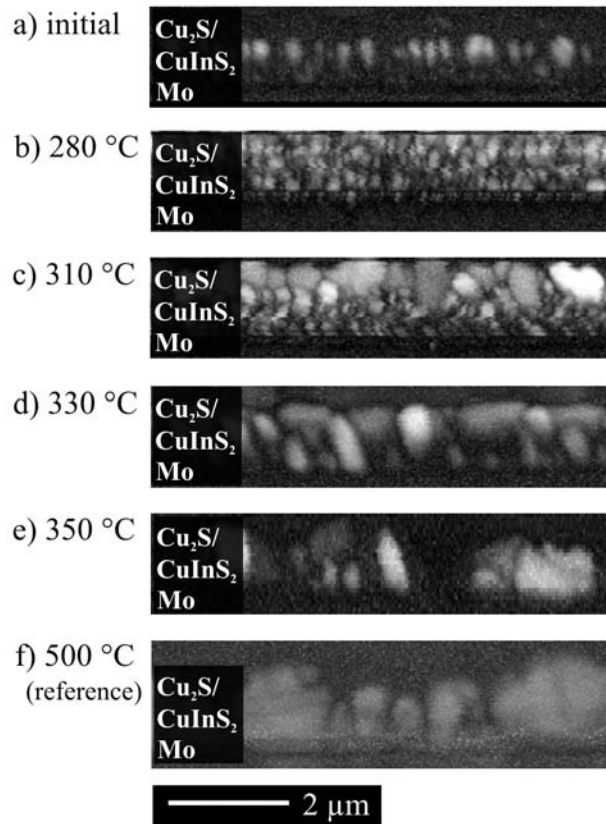


Abbildung 5.26: EBSD-pattern quality map der CuInS₂/Cu₂S-Schichtstapels in Querschnittsansicht von der Probenserie von ungeheizt (*initial*) bis auf 500 °C geheizt (*reference*) [129]

Einzelne Phasen in dem Schichtstapel können anhand einer EDX-Analyse zugeordnet werden. Die Cu- und In-Verteilung in den Proben ist in Abb. 5.27 abgebildet. Dabei ist zu erkennen, dass bei allen untersuchten Proben nur zwei Elementkompositionen auftreten. Bereiche mit einer geringen Intensität in der Cu-Verteilung und mit einer sichtbaren Intensität in der In-Verteilung können der CIS-Phase zugeschrieben werden, wohingegen Bereiche mit einer hohen Cu-Intensität und keiner In-Intensität der Cu_2S -Phase zugeschrieben werden kann. Eine laterale homogene Cu- und In-Verteilung kann im ersten Abbruchexperiment (280 °C) beobachtet werden (Abb. 5.27 a)), womit eine klare Abtrennung zwischen der CIS der Cu_2S -Phase zu sehen ist. Diese laterale Homogenität der zwei Elemente geht verloren, sobald die Schichtstapel zu höheren Temperaturen geheizt werden (Abb. 5.27 b) und c)). In diesen Fällen diffundiert In teilweise in die vorher reine Cu_2S -Schicht. Außerdem wird ein starkes Cu-Signal in tieferen Regionen der Probe gemessen, wo vor dem Kornwachstum nur CIS vorhanden war. Mit EBSD alleine ist es nicht möglich, zwischen der CIS-Phase und der kubischen Cu_2S zu unterscheiden. Folglich könnten die großen Körner an der Oberfläche der dritten Abbruchprobe (310 °C) fälschlicherweise als CIS-Körner interpretiert werden. Die EDX-Analysen zeigen jedoch, dass es sich in dieser Probe an der Oberfläche hauptsächlich um Cu_2S -Körner und nur wenige CIS-Körner handelt. Abbildung 5.27 d) und e) zeigen, dass die vierte Abbruchprobe (350 °C) und die Referenzprobe (500 °C) beide aus großen Cu_2S - und CIS-Körnern bestehen, welche sich von der Oberfläche bis zur Mo-Schicht erstrecken, wobei in der Referenzprobe die Körner lateral größer sind als die in der 350 °C-Probe. Die Schwefelverteilung ist über die gesamten Schichten (CIS und Cu_2S) homogen und in allen untersuchten Schichten ähnlich.

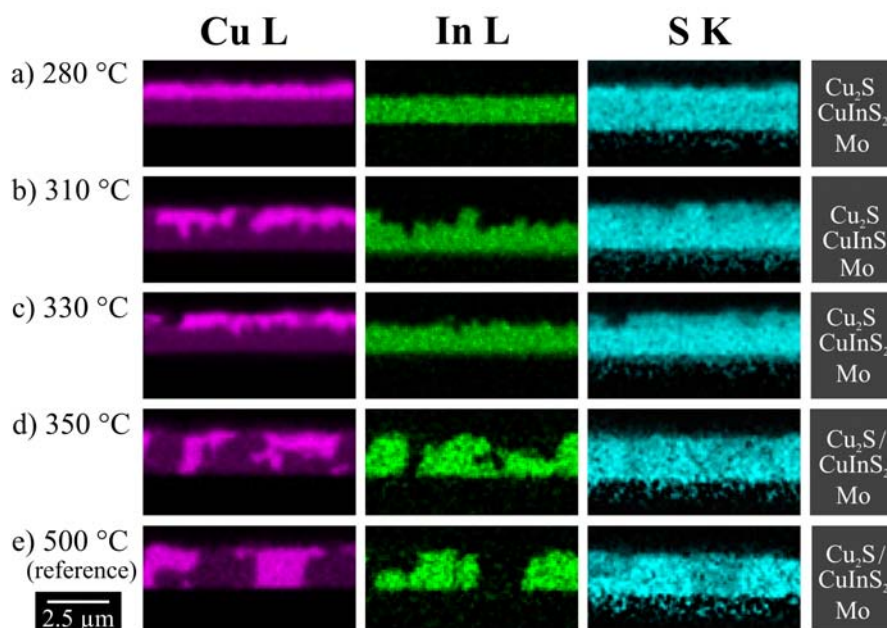


Abbildung 5.27: EDX-Elementanalyse vom Querschnitt der $\text{CuInS}_2/\text{CuS}$ -Schichtstapel, welche zu unterschiedlichen maximalen Temperaturen geheizt wurden. Die Analyse besteht aus dem Cu-L, dem In-L und dem S-K Signal.

Zusätzlich wurden *ex situ* die Domänengröße und die Mikrodehnung der Abbruchserie am ETA-Diffraktometer gemessen und analysiert, welche in Abb. 5.28 abgebildet sind. Dabei wird die Domänengröße und Mikrodehnung mit Hilfe der Gleichungen 2.26 und 2.27 aus der Cauchy- bzw. Gaußbreite des Linienprofils bestimmt. Die Domänengröße nimmt mit steigender Abbruchtemperatur zu, wohingegen die Mikrodehnung gleichzeitig abnimmt. Ein Vergleich zu den EBSD-Aufnahmen (Abb. 5.28) zeigt, dass die Domänengrößen in der CuInS_2 -Dünnschicht in der gleichen Größenordnung wie die Korngrößen sind.

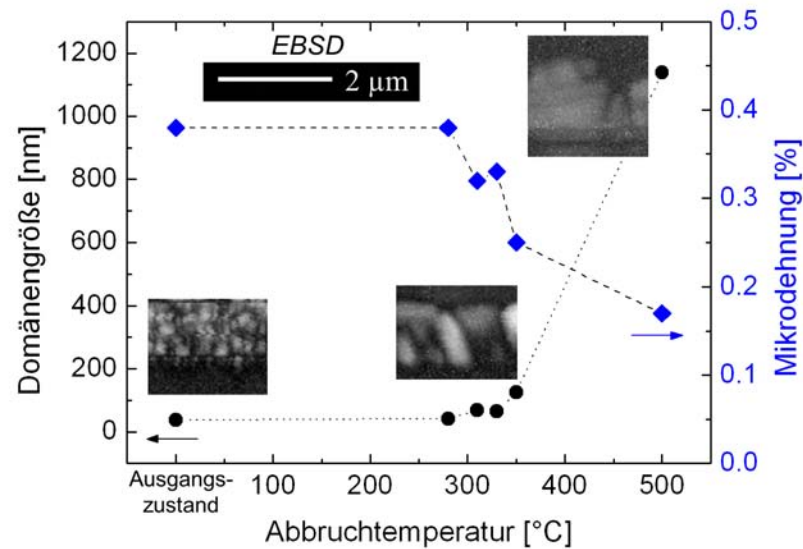


Abbildung 5.28: Domänengröße und Mikrodehnung der Abbruchserie I mit Vergleich zu den EBSD-Aufnahmen; die Domänengrößen sind in der gleichen Größenordnung wie die Korngrößen

Die Kombination der drei hier verwendeten Messmethoden (EDXRD, EBSD, EDX) erlaubt es, temperaturabhängige Kornwachstumsmodelle der CIS-Phase zu untersuchen. Die räumliche Umorganisation der CIS und Cu₂S-Phase wird anhand der EDX Analyse deutlich. Zur gleichen Zeit findet das Kornwachstum der CIS-Phase statt, welcher mit Hilfe der aus den EDXRD Spektren berechneten Cauchybreite als Funktion der Temperatur zu sehen ist. Das Kornwachstum beginnt in der Cu₂S-Phase, was anhand des Vergleiches von Abb. 5.26 b) und c) zu erkennen ist. Zuerst zeigt die Cu₂S-Phase kleinere Körner und mit höherer Temperatur größere Körner. Die EDX Messungen zeigen, dass mit höherer Temperatur Cu und In teilweise in der Schicht diffundieren.

Einige Kornwachstumsmodelle von Cu(In,Ga)Se₂ basieren auf der Annahme, dass die Cu₂Se-Phase für das Kornwachstum essentiell ist [25, 62, 63]. In diesem Modell ist In in einer flüssigen Cu-Se-Phase gelöst, welches mit der festen Cu₂S-Phase reagiert, wodurch die CuInSe₂-Körner/-Kristallite wachsen [62]. Die Gitteranpassung der festen Cu₂Se-Phase und der CuInSe₂-Phase verbessert den Kationentransport zwischen der Flüssigphase Cu-Se und der festen Phase Cu₂Se. Eine kleine Gitterfehlانpassung korreliert mit größeren Körnern. Andere Modelle hingegen schlagen vor, dass das Kornwachstum mit der Mobilität der Korngrenzen der Phase verbunden ist, welcher wiederum mit der Kationenmobilität verknüpft ist [64, 130]. Entsprechend dieser Modelle ist die Anwesenheit der Cu₂S-Phase im Schwefelsystem bzw. Cu₂Se-Phase im Selensystem nicht essentiell für das Kornwachstum der Chalkopyritphase.

Die hier gemessene Interdiffusion von Cu und In zeigt die wichtige Rolle der Mobilität dieser Elemente während des Kornwachstums. Eine mögliche treibende Kraft für das Umorganisieren der beiden Phasen könnte auch eine Erhöhung der Entropie sein, da eine lateral einheitliche Schichtstruktur mit einer ausgeprägten Cu-armen CIS und einer Cu₂S-Phase (Abb. 5.27 a)) eine geringere Entropie haben sollte als eine dreidimensionale Verteilung der Phasen (Abb. 5.27 e)).

Das Ergebnis, dass das Kornwachstum an der Oberfläche beginnt, unterstützt die Annahme, dass die Sekundärphase Cu₂S im Kornwachstum involviert ist (Abb. 5.26 c)). Auf der anderen Seite kann der direkte Vergleich der EBSD und EDX Analysen (Abb. 5.26 d und 5.27 c)) zu

dem Schluss führen, dass die Körner, welche sich in tieferen Regionen der Probe befinden, bereits wachsen bevor eine signifikante Menge an Cu_2S diese Region erreicht hat. Aus den durchgeführten Experimenten (EDXRD, EBSD, EDX) kann somit nicht zwischen den beiden Modellen (Cu_2S -Phase essentiell bzw. nicht essentiell für das CIS-Kornwachstum) unterschieden werden. Alle drei Methoden wurden an unterschiedlichen Bereichen auf den Proben durchgeführt, was eventuell erklären könnte, warum die Messungen unterschiedliche Eigenschaften der Schicht zeigen. Die EBSD und EDX Daten von den Abbruchproben 310 °C und 330 °C könnten zu verschiedenen Interpretationen führen. Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede in den Messungen könnte eine inhomogene Entwicklung des Kornwachstums über die gesamte Probe sein, welche aufgrund einer inhomogenen Temperaturverteilung in der Probe ausgelöst werden könnte. Der Bereich, wo der Synchrotronstrahl die Probe trifft, hat eine gering höhere Temperatur als der Rest der Probe. Folglich könnte das Kornwachstum in diesem Bereich früher beginnen als in den Bereichen, die für die EBSD und EDX Analysen verwendet wurden. Auch Inhomogenitäten des PVD Prozesses, mit welchem die Proben hergestellt wurden, könnten dabei eine Rolle spielen.

5.2.3 *Ex situ* und *in situ* Spannungs- und Mikrostrukturanalyse während des Kornwachstums

Eine zentrale Fragestellung dieser Arbeit ist es, ob und wie sich neben der Mikrostruktur auch die Spannung in den CuInS_2 -Schichten während des Kornwachstums ändert. Dazu wurden *ex situ* Spannungsanalysen an den Proben der Abbruchexperimente (siehe vorherigen Abschnitt) am ETA-Diffraktometer durchgeführt. Um Proben mit kleineren Abbruchtemperaturen untersuchen zu können, wurde eine zweite Abbruchserie angefertigt. Dabei wurde erneut ein „Referenzprozess“ zur Identifikation der Abbruchtemperaturen durchgeführt. Die Temperaturen der zweiten Serie sind 200 °C, 250 °C und 330 °C. Bei den beiden niedrigeren Temperaturen ist keine signifikante Veränderung der Cauchybreite zu beobachten. Abbildung 5.29 zeigt die Cauchybreitenverläufe als Funktion der Prozesszeit mit zugehörigen Temperaturprofilen der jeweiligen Prozesse.

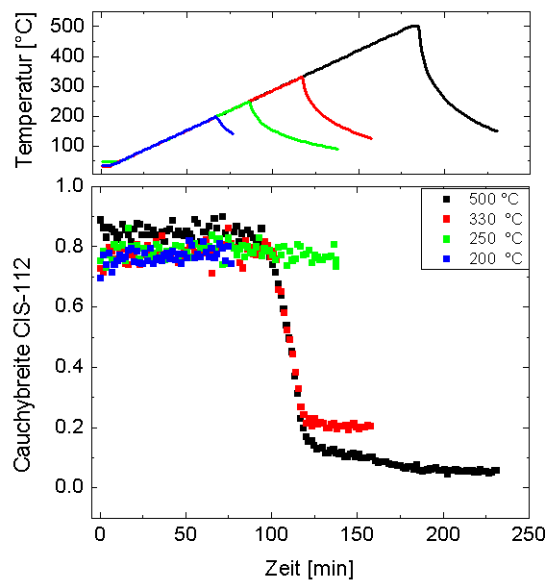


Abbildung 5.29: Cauchybreitenverläufe als Funktion der Prozesszeit der CuInS_2 -112 Reflexes für verschiedene Abbruchexperimente; die Temperaturprofile der entsprechenden Abbruchexperimente sind darüber dargestellt.

Abbildung 5.30 zeigt die am ETA-Diffraktometer gemessenen Spannungszustände der Proben der beiden Abbruchserien nach dem Heizprozess bei Raumtemperatur. Es ist zu erkennen, dass sich der Spannungszustand über die verschiedenen Stadien des Kornwachstums verändert. Bei Cu-armen feinkörnigen CIS-Schichten wird eine Druckspannung von ca. -30 – -60 MPa gemessen. Nach dem Kornwachstum weisen die Schichten eine Zugspannung von ca. 40 – 70 MPa auf. Die Abweichung der Spannung bei gleichen Abbruchtemperaturen zwischen den Abbruchserien, kann auf die Inhomogenität des PVD Prozesses zurückgeführt werden. Die Abbruchexperimente geben einen Hinweis, dass die Spannungsänderung im gleichen Temperaturbereich stattfindet wie das Kornwachstum.

Die Schicht, welche bis zu einer Temperatur von 250 °C geheizt wurde, zeigt nach dem Abkühlen eine Spannung von ca. 0 MPa. Ein Kornwachstum hat in dieser Probe noch nicht stattgefunden (konstante Cauchybreite während des Heizens). Die Messungen an dieser Probe können so interpretiert werden, dass sich die Spannung vor dem Kornwachstum ändert. In diesem Temperaturbereich können bereits Defekte oder Versetzungen in der CIS-Schicht ausheilen, was zu einer Spannungsänderung führen kann. Eine Spannungsänderung vor dem Kornwachstum unterstützt die Annahme, dass Spannungen als treibende Kräfte für das Kornwachstum fungieren können. Auf der anderen Seite kann ein beginnendes inhomogenes Kornwachstum in der Probe stattfinden, welches noch nicht anhand einer Cauchybreitenänderung zu identifizieren ist. In dem bereits gewachsenen Anteil der Schicht können sich die Spannungen erst nach dem Kornwachstum geändert haben. Um die Frage zu klären, ob sich die Spannungen vor oder nach dem Kornwachstum der CIS-Phase ändert, wurden *in situ* Spannungsanalysen während Heizprozesse durchgeführt. Mit Hilfe dieser *in situ* Untersuchungen ist es möglich, eine Korrelation zwischen Spannung und Kornwachstum festzustellen.

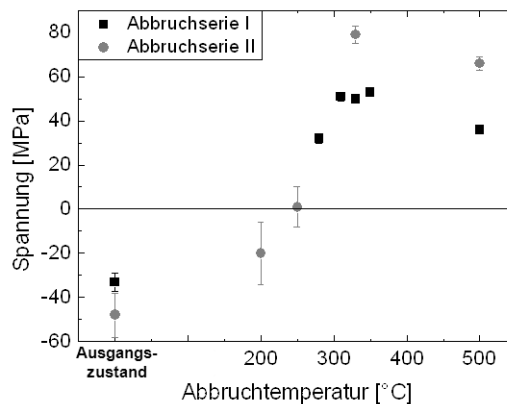


Abbildung 5.30: Spannungsanalyse der beiden Abbruchserien; der Spannungszustand der CuInS₂-Schicht verändert sich während des Kornwachstums

Um den Verlauf der Spannung und der Mikrostruktur über die Temperatur während des Kornwachstums der CuInS₂-Dünnschicht gleichzeitig beobachten zu können, wurde das Zwei-Detektor-Blendensystem am EDDI-Strahlrohr verwendet (siehe Kapitel 4). Dabei werden zum einen ein CIS/CuS-Schichtstapel (Cu-reiche Gesamtzusammensetzung, [Cu]/[In] = 1.4) und zum anderen eine reine CIS-Schicht (Cu-arm, [Cu]/[In] = 0.9) in einer Vakuumkammer in 180 min auf 500 °C geheizt. Die CIS-Schichten sind in dem gleichen PVD-Prozess auf ein Molybdän beschichtetes Glassubstrat abgeschieden worden und haben eine feinkörnige Morphologie. Eine detaillierte Beschreibung der Probenpräparation befindet sich im vorherigen Abschnitt 5.2.2. Die zeitaufgelösten EDXRD Spektren der beiden Schichtstapel sind in Abb. 5.31 dargestellt (CIS ohne CuS a) und CIS mit CuS b)). Es ist zu erkennen, dass es sich um reine CIS-Schichten ohne

die Sekundärphase CuIn_5S_8 handelt. In der Probe ohne CuS finden während des Heizprozesses keine Veränderungen statt (Abb. 5.31 a)). Phasentransformationen und Phasenänderungen sind in der Probe mit CuS (Cu -reiche Gesamtzusammensetzung) zu beobachten (Abb. 5.31 b)). Der CuS zu Cu_2S -Übergang in dieser Probe findet in einem Temperaturbereich von 240 – 255 °C statt.

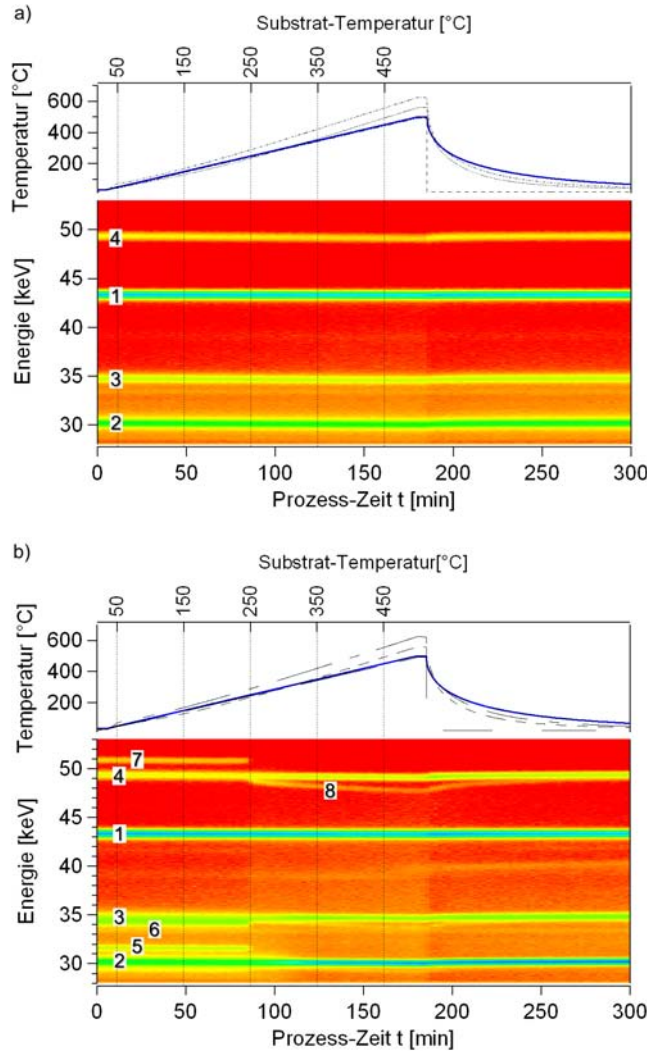


Abbildung 5.31: Zeitaufgelöste EDXRD Spektren (Detektor 1) für die Heizprozesse von CuInS_2 für a) ohne CuS und b) mit CuS auf der CuInS_2 -Schicht; neben der CIS-Phase ist keine CuIn_5S_8 -Phase in der Schicht enthalten. Die eingetragenen Zahlen markieren die Zuordnung der Reflexe zu den Phasen: 1 Mo-110; 2, 3, 4 CuInS_2 -112, 004/200, 204/220; 5, 6, 7 CuS -102, 103, 110; 8 Cu_2S -220.

Für die *in situ* Mikrostruktur- und Spannungsanalyse wurde der CuInS_2 -112 Reflex ausgewertet. Aufgrund der verwendeten zwei Detektoren konnte für die Spannungsanalyse das $\sin^2\psi$ -Verfahren in zwei Punkten angewendet werden (siehe Kapitel 4). Um systematische Fehler zu kompensieren, wurden die *in situ* Anfangswerte auf die *ex situ* gemessenen Spannungswerte kalibriert. Abbildung 5.32 zeigt den *in situ* Cauchybreiten- und Spannungsverlauf der beiden CIS-Schichten (CIS mit und ohne CuS). Der Fehler der experimentell bestimmten Spannung beträgt im statistischen Mittel ± 20 MPa.

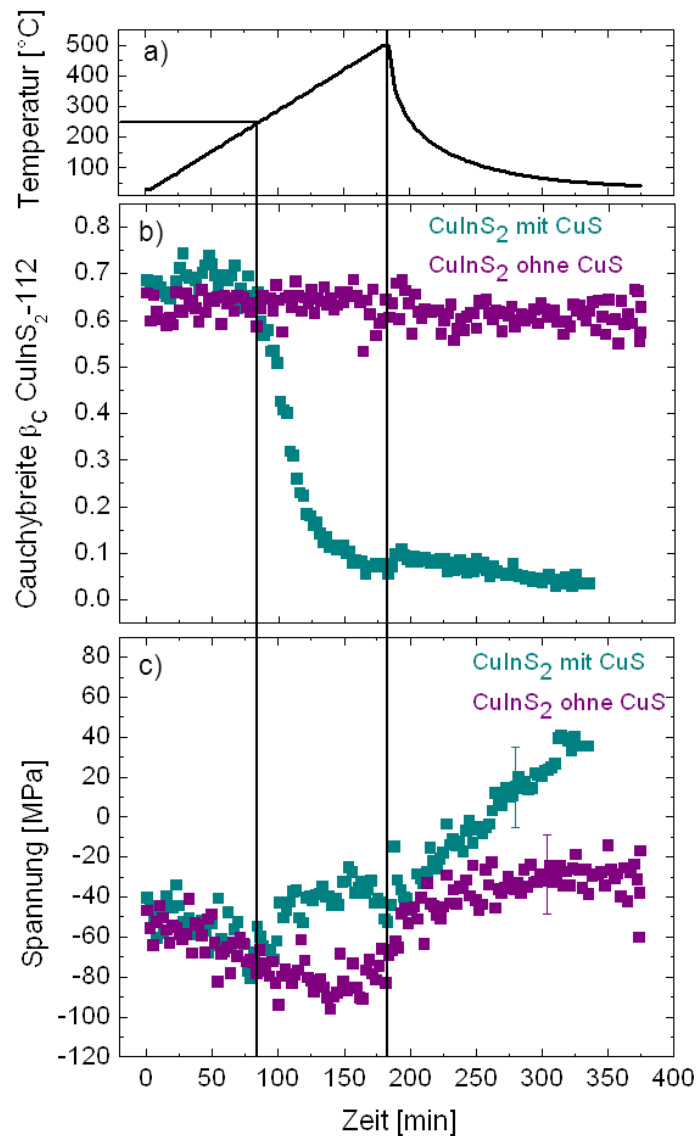


Abbildung 5.32: *In situ* Verlauf der b) Cauchybreiten und c) Spannungen für CuInS₂-Schichten mit und ohne CuS; die Cauchybreite und die Spannungen wurden aus dem CuInS₂-112 Reflex berechnet; a) zeigt das Temperaturprofil für die *in situ* Messungen; das Kornwachstum korreliert mit der Spannungsänderung in der CuInS₂-Schicht.

Die Cauchybreite der CIS-Schicht ohne CuS bleibt während des Heizexperimentes konstant. Für die CIS-Schicht mit CuS nimmt die Cauchybreite zwischen 250 °C und 450 °C ab (Abb. 5.32 b)). Die CIS-Schichten stehen nach dem Herstellungsverfahren unter einer Druckspannung von ca. -40 MPa. Die Druckspannung der CIS-Phase für die Schicht ohne CuS nimmt während des Heizvorganges zu und während des Abkühlvorganges ab. Die Spannungs-Anfangs- und Endwerte sind in der gleichen Größenordnung. Der Spannungsverlauf für die CIS-Schicht mit CuS ist deutlich verändert im Vergleich zur CIS-Schicht ohne CuS. Bis zu einer Temperatur von ca. 250 °C nehmen die Druckspannungen zu. Danach werden die Druckspannungen abgebaut. Während des Abkühlvorganges werden Zugspannungen aufgebaut, sodass die Schicht nach dem Heizexperiment unter Zugspannung steht.

Die *in situ* ermittelte Spannung ist eine Superposition der thermischen und der intrinsischen Spannungen der Schicht (siehe Abschnitt 2.2). Um die thermischen Spannungen zu berechnen, ist die Kenntnis des Elastizitätsmoduls, der Poissonzahl und des Ausdehnungskoeffizienten der Schicht erforderlich. Über das Elastizitätsmodul E als auch über die Poissonzahl ν der CuInS_2 -Schicht ist in der Literatur nichts bekannt. Allerdings gibt es einige Angaben über das Kompressionsmodul K , wodurch das Elastizitätsmodul und die Poissonzahl berechnet werden können. Experimentell aber auch nach theoretischen Berechnungen liegt das Kompressionsmodul zwischen 48 und 84 MPa [131]. Aus Berechnungen mit Hilfe der Einkristallkonstanten haben Lazewski *et al.* das Kompressionsmodul mit 64.4 MPa berechnet, welches sich in der Mitte der bekannten Werte befindet. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit zusätzlich das Schubmodul der CuInS_2 -Schicht aus den Einkristallkonstanten berechnet: $G = 24.4$ GPa. Aus diesen beiden Modulen können das Elastizitätsmodul und die Poissonzahl berechnet werden über:

$$E = \frac{9KG}{3K + G}, \quad (5.8)$$

$$\nu = \frac{3K - 2G}{6K + 2G}. \quad (5.9)$$

Mit Hilfe der Einkristallkonstanten (siehe Tabelle 2.1) ergeben sich für das Elastizitätsmodul und die Poissonzahl:

$$E_{\text{CuInS}_2} = 65.5 \text{ MPa}, \quad (5.10)$$

$$\nu_{\text{CuInS}_2} = 0.331. \quad (5.11)$$

In der Literatur sind Werte für den Ausdehnungskoeffizienten der CIS-Schicht zwischen 9 und $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bekannt [23, 59]. Außerdem ist der Ausdehnungskoeffizient für die Gitterparameter a und c verschieden, was Bodnar *et al.* bereits 1983 fanden ($\alpha_a = 9.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_c = 11.45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [132]). Aufgrund des größeren Ausdehnungskoeffizienten gegenüber des Glases ($\alpha_{\text{Glas}} = 8.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) bauen sich während des Heizvorganges Druckspannungen und während des Abkühlens Zugspannungen auf. Dieses Verhalten kann den Spannungsverlauf der CIS-Schicht ohne CuS, also ohne Kornwachstum bis ca. 400 °C erklären. Für einen Ausdehnungskoeffizienten von $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für die CIS-Schicht, würden sich allerdings thermische Spannungen ergeben, welche kleiner sind als die gemessenen Werte bis 400 °C. Dagegen ergeben sich für einen Ausdehnungskoeffizienten von $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zu große Werte für die thermische Spannung. Aus diesem Grund wurde für die hier verwendeten Schichten ein Ausdehnungskoeffizient bestimmt. Dabei wird davon ausgegangen, dass in den ersten 400 °C des Aufheizprozesses sich die Spannungen der CIS-Schicht ohne CuS ausschließlich aufgrund der thermischen Spannung ändern, das heißt die thermische Spannung ist gleich der Gesamtspannung. Aus dem Anstieg m ist der Ausdehnungskoeffizient der Schicht α_{CIS} bestimmbar:

$$\sigma_{\text{thermisch}} = -\frac{E_{\text{CIS}}}{1 - \nu_{\text{CIS}}} (\alpha_{\text{CIS}} - \alpha_{\text{Glas}}) (T - T_0) \quad (5.12)$$

$$\Rightarrow m = -\frac{E_{\text{CIS}}}{1 - \nu_{\text{CIS}}} (\alpha_{\text{CIS}} - \alpha_{\text{Glas}}) \quad (5.13)$$

$$\Leftrightarrow \alpha_{\text{CIS}} = \frac{-m \cdot (1 - \nu_{\text{CIS}})}{E_{\text{CIS}}} + \alpha_{\text{Glas}}. \quad (5.14)$$

Der Anstieg wird experimentell aus der Aufheizkurve der CIS-Schicht ohne Kornwachstum ermittelt (siehe Abb. 5.33).

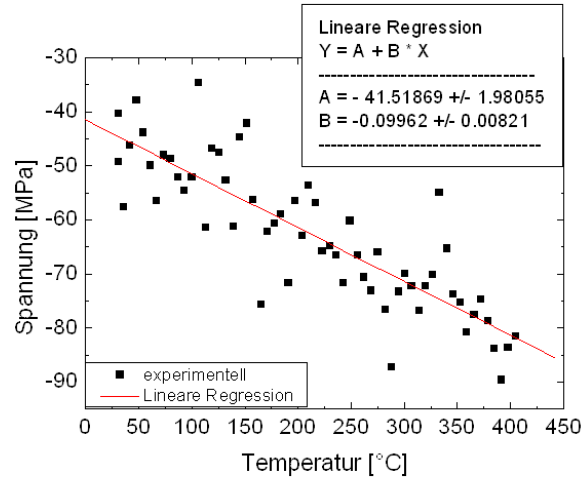


Abbildung 5.33: Bestimmung des Anstiegs aus der Aufheizkurve des Spannungsverlaufes des CuInS₂-Schicht ohne CuS

Aus dem aus der linearen Regression bestimmten Anstieg und der zuvor berechneten Materialparameter (E und ν) kann der Ausdehnungskoeffizient der CuInS₂-Schicht ermittelt werden, welcher im Bereich der bekannten Literaturwerte liegt:

$$\alpha_{CuInS_2} = (9.62 \pm 0.083) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}. \quad (5.15)$$

Dieser Wert kann als Obergrenze des Ausdehnungskoeffizienten betrachtet werden, da das unter der CIS-Schicht liegende Molybdän nicht berücksichtigt wurde. Aufgrund der unterschiedlichen Dicke zwischen Glassubstrat und den Schichten (Glas ist 2-3 mm dick, Mo und CIS-Schicht zusammen 2 μm) kann davon ausgegangen werden, dass die Ausdehnung des Glases nicht durch das Mo oder die CIS-Schicht beeinflusst wird. Diese Annahme kann nur in einem Temperaturbereich bis ca. 520 °C getroffen werden, da ab dieser Temperatur das Glas weich wird und die darüberliegenden Schichten Einfluss auf das Glas haben können, was z. B. zu einer Verbiegung des Glases führen könnte. Für die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten der CIS-Schicht wurde ein Glasausdehnungskoeffizient von $8.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ angenommen. Abweichende Werte für den Glasausdehnungskoeffizient würden zu anderen Werten für den Ausdehnungskoeffizient der CIS-Schicht führen.

Abbildung 5.34 zeigt graphisch die Aufspaltung der experimentell bestimmten Spannung in den thermischen und intrinsischen Anteil für die CIS-Schichten ohne CuS a) und mit CuS b). Die intrinsische Spannung ist während des Heizprozesses der CIS-Schicht ohne CuS relativ konstant. Die leichte Druckspannungsänderung zwischen 400 und 500 °C kann zum einen aufgrund von Ausheilen von Defekten erklärt werden, liegt aber andererseits innerhalb der Fehlergrenzen der Spannungsanalyse. Die intrinsische Spannung der CIS-Schicht mit CuS ist bis ca. 250 °C konstant. Danach bauen sich während des Aufheizens und vor allem während des Abkühlvorgangs Zugspannungen auf.

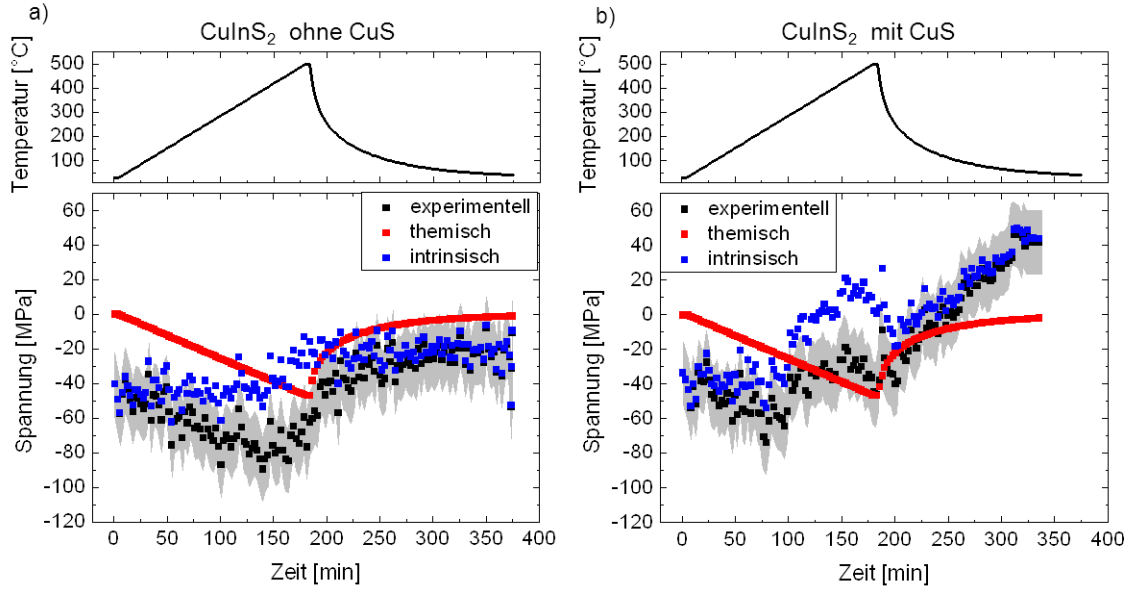


Abbildung 5.34: *In situ* Verläufe der thermischen und intrinsischen Spannung der CuInS_2 -Schicht a) ohne CuS und b) mit CuS ; die grau markierten Bereiche zeigen das Fehlerband der experimentell bestimmten Spannung.

Spannungen in Dünnschichten können durch thermisch aktivierte Prozesse verändert werden, zu denen das Ausheilen von Defekten, Kornwachstum, Interdiffusion aber auch Phasentransformation gehören [69]. Korngrenzen haben eine geringere Dichte als die Körner selbst, wodurch die auftretende Dehnung der Schicht aufgrund der Eliminierung der Korngrenzen berechnet werden kann [133]. Während des Kornwachstum wird das Volumen der Schicht verringert, wodurch aufgrund der festen Bindung der Schicht auf dem Substrat Zugspannungen in der Schicht erzeugt werden [69].

Thompson und Carel beschrieben in ihrer Arbeit, dass Spannungen das Kornwachstum hemmen aber auch fördern können [134]. Das Kornwachstum wird meist als abnormal angenommen, bei welchem das Wachstum bestimmter Gruppen an Körnern einer spezifischen kristallographischen Orientierung favorisiert wird, welches aufgrund von Oberflächen- und Grenzflächenenergie-Minimierung oder aufgrund von Verzerrungsenergieminimierung (engl. *strain energy density minimization*) stattfindet. Dabei führt die Minimierung der Verzerrungsenergie nicht zwangsweise zur gleichen Textur in der Schicht wie die Minimierung der Oberflächen- und Grenzflächenenergien, sodass beide Mechanismen konkurrieren.

In den Chalkopyriten ist die stabilste Oberfläche die $\{112\}$ -Oberfläche [30, 31], da diese eine geringere Oberflächenenergie aufweist als beispielsweise die $(204)/(220)$ -Oberfläche. Stabilisiert wird die Kation terminierte $\{112\}$ -Oberfläche aufgrund der Bildung von Cu -Leerstellen V_{Cu} in Cu -armen Bereich und von Cu_{In} -Fehlplatzdefekten in der Cu -reichen Region [31]. Über die Verzerrungsenergie im Chalkopyritsystem ist in der Literatur nichts bekannt und wird hier für die (112) - bzw. die (204) -Ebenen berechnet. Die Verzerrungsenergie ist gegeben durch [134]:

$$F_\varepsilon = (M_{hkl}) \varepsilon^2, \quad (5.16)$$

mit (im kubischen System)

$$M_{hkl} = c_{11} + c_{12} + K - \frac{2(c_{12} - K)^2}{c_{11} + 2K}, \quad (5.17)$$

$$K = (2c_{44} - c_{11} + c_{12}) (h^2 k^2 + k^2 l^2 + h^2 l^2). \quad (5.18)$$

Dabei ist M das biaxiale Modul und c_{ii} die elastische Einkristallkonstanten.

CuInS₂ kann als quasi-kubisch angenommen werden, wodurch die Verzerrungsenergie für die (112)- und (204)-Orientierung berechnet werden können. Aus den in Tabelle 2.1 aufgeführten Einkristallkonstanten ergibt sich:

$$\begin{aligned} M_{112} &= 19.6 \cdot 10^4 \text{ MPa} \\ M_{204} &= 20.6 \cdot 10^4 \text{ MPa} \\ \Rightarrow F_{\epsilon}^{112} &< F_{\epsilon}^{204}. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Die Verzerrungsenergie der (112)-Ebenen sind etwas kleiner als die der (204)-Ebenen. Aufgrund der fehlenden Fehlerangaben der Einkristallkonstanten in der Literatur kann kein Fehler für die Energien angegeben werden. Im Chalkopyritsystem ist die Oberflächenenergie und die Verzerrungsenergie der (112)-Ebenen geringer als die der (204)-Ebenen. Folglich werden die 112 orientierten Kristallite beim Kornwachstum verstärkt wachsen. Dieses verstärkte 112-Wachstum kann in der CIS-Schicht, welche einen Kornwachstum durchläuft, beobachtet werden. Die integrale Intensität des CIS-112-Reflexes nimmt während des Kornwachstums zu und die des CIS-204/220-Reflexes bleibt unverändert (siehe Abb. 5.35). Die geringen Veränderungen der Integralintensität bei $t = 180$ min ist bei allen untersuchten Reflexen sichtbar. Ursache dafür können Störungen der Detektorelektronik bzw. aufgrund der zu langsamen Höhenregelung (siehe Abschnitt 3.2.2) während des Abschaltens der Lampen sein.

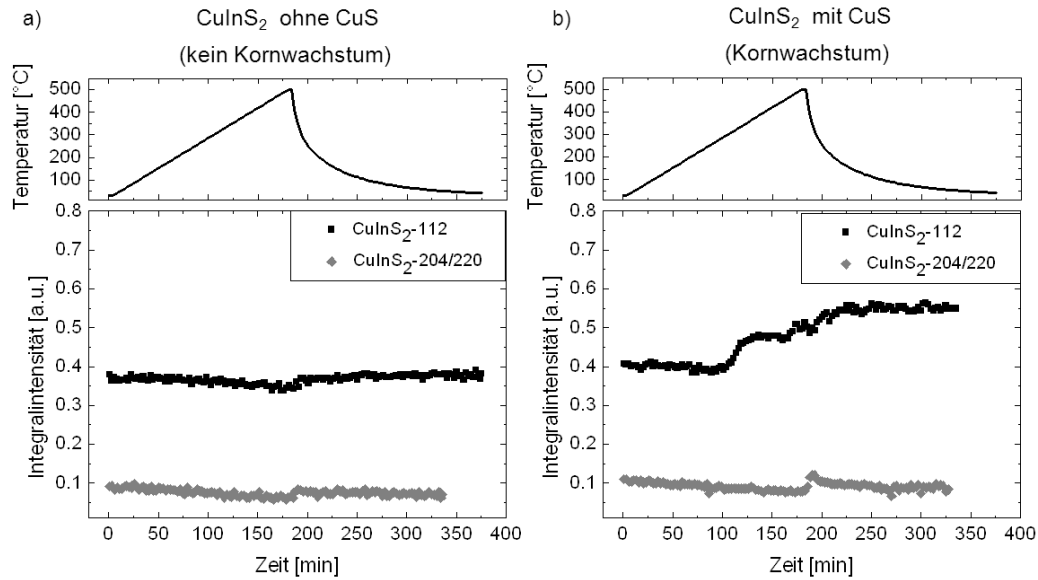


Abbildung 5.35: *In situ* Verlauf des CuInS₂-112- und 204/220-Reflexes für a) ohne CuS und b) mit CuS; Zunahme der Integralintensität des CuInS₂-Reflexes für die Probe, bei welcher ein Kornwachstum stattfindet.

Ein Vorteil der energiedispersiven Röntgenbeugung ist, dass mehrere Schichten eines Schichtstapels bzw. Phasen gleichzeitig untersucht werden können. Zusätzlich zu den CIS-Schichten wurden die Mo-Schichten, welche unterhalb der CIS-Schichten sind, während des Heizprozesses analysiert. Aufgrund des Herstellungsprozesses der CIS-Schicht (PVD-Prozess) wurden die

Mo-Schichten dabei bereits erhitzt. Die Mo-Schichten werden somit bei den CIS-Kornwachstumsexperimenten erneut erhitzt. Abbildung 5.36 zeigt den *in situ* Spannungsverlauf der Mo-Schicht. Dabei wurde die experimentell bestimmte Spannung in einen thermischen und einen intrinsischen Anteil aufgespalten. Bei der Berechnung der thermischen Spannung wird davon ausgegangen, dass die Ausdehnung des Glases nicht durch die Schichten beeinflusst wird (Glas ist viel dicker als die Schichten).

Der Verlauf der Spannung in der Mo-Schicht wird hauptsächlich aufgrund der thermischen Spannung verursacht. Die Anfangs- und Endspannungswerte liegen in der gleichen Größenordnung. Die intrinsische Spannung verändert sich während des Heizprozesses um ca. 150 MPa. Dies kann aufgrund des Ausheilens von noch vorhandenen Defekten erklärt werden, ist aber nahe an den Fehlergrenzen der intrinsischen Spannung von ca. 140 MPa. Für einen größeren Glasausdehnungskoeffizienten von $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ würde sich ein glatterer Verlauf der intrinsischen Spannung ergeben, was nicht ausgeschlossen werden kann. Die Analyse des Mo zeigt, dass sich, nachdem das Mo einmal geheizt wurde, mehr oder weniger stabile intrinsische Spannungen einstellen. Die intrinsischen Spannungen werden bei einem weiteren Heizprozess nur noch von den thermischen Spannungen überlagert. Veränderungen der intrinsischen Spannungen aufgrund von Fremdatomen oder Ausheilen von Defekten treten bei weiteren thermischen Behandlungen der Mo-Schicht nur gering oder gar nicht mehr auf (zum Vergleich Abschnitt 5.1.7).

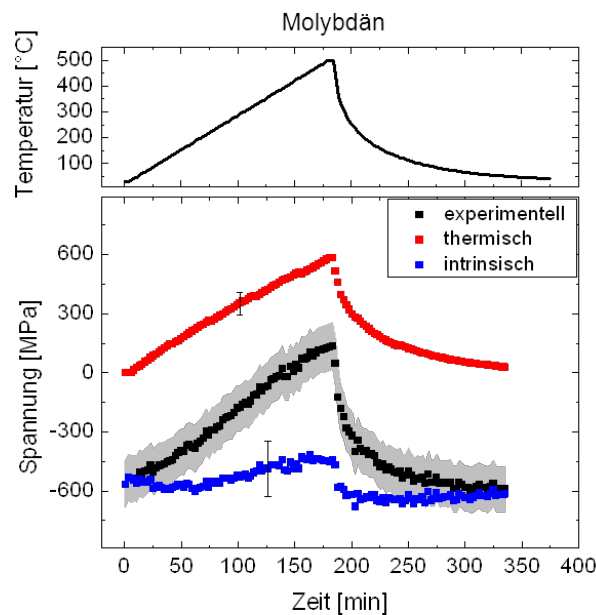


Abbildung 5.36: *In situ* Spannungsverlauf einer Molybdänschicht, welche ein zweites Mal geheizt wurde (Schichtstapel Glas/Mo/CuInS₂); die Fehlerbalken der thermischen und intrinsischen Spannungen deuten die entsprechenden Fehlerbänder dieser Kurven an; die intrinsischen Spannungen der Mo-Schicht verhalten sich stabil.

5.2.4 *In situ* Spannungsanalyse während einer Sulfurisierung

Der RTP-Prozess (*rapid thermal processing*) bzw. Sulfurisierungsprozess wird aufgrund der einfachen Handhabung und schnellen Durchführung in der industriellen Herstellung für CuInS₂-Dünnschichten verwendet [55]. Dabei werden Mo/Cu/In-Vorläuferschichten mit Hilfe des Sputterverfahrens auf ein Glassubstrat abgeschieden. Anschließend werden die Schichtstapel in einer Vakuumkammer unter einer Schwefelatmosphäre erhitzt, so dass die Vorläuferschichten zu der

gewünschten CIS-Schicht reagieren. Ein spannungsfreier Zustand der Schicht ist aufgrund der mechanischen Stabilität erstrebenswert. Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt der Spannungszustand während einer Sulfurisierung untersucht.

Der Verlauf der Phasenbildung und des Spannungszustandes während des Sulfurierungsprozesses kann mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung analysiert werden. Abbildung 5.37 zeigt zeitaufgelöste EDXRD Spektren eines Sulfurierungsprozesses einer Cu-In-Vorläuferschicht mit $[\text{Cu}]/[\text{In}] = 1.6$. Die Schicht wurde unter konstantem Schwefelangebot in 60 min auf 500 °C geheizt und 10 min bei dieser Temperatur gehalten. Die Herstellungsparameter der Vorläuferschicht sind in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Prozessparameter bei den Sputterprozessen der Mo/Cu/In-Vorläuferschicht.

	Molybdän	Kupfer	Indium
Sputterdruck [μbar]	4	2	2
Schichtdicke [nm]	500	470	648

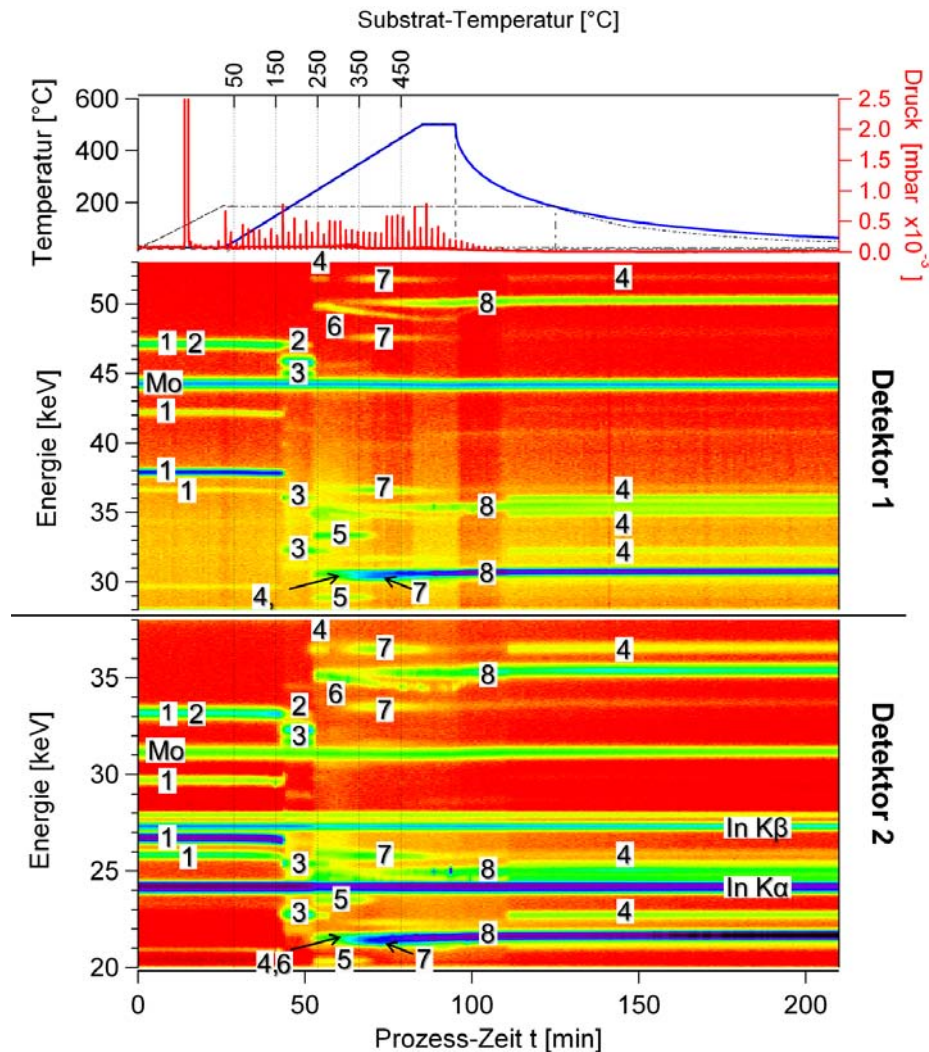


Abbildung 5.37: Zeitaufgelöste EDXRD Spektren beider Detektoren einer Sulfurisierung von Cu-In-Vorläuferschicht auf einem Mo-beschichteten Glassubstrat mit konstantem Schwefelangebot; Die eingetragenen Zahlen markieren die Zuordnung der Reflexe zu den Phasen: 1 CuIn₂; 2 Cu; 3 Cu₁₁In₉; 4 CuS; 5 InS; 6 Cu₂S; 7 β -In₂S₃ sowie CuIn₅S₈ und 8 CuInS₂.

Die Spektren wurden unter einem Beugungswinkel von $2\theta_1 = 7.185^\circ$ für Detektor 1 und $2\theta_2 = 10.248^\circ$ für Detektor 2 in einem Messintervall von 84 s aufgenommen. In Abb. 5.37 ist zu erkennen, dass die Bragg-Reflexe in den EDXRD-Spektren des Detektors 2 zu kleineren Energien verschoben sind. Bei Raumtemperatur und bis zu einer Temperatur von 175°C in der Aufheizphase besteht die Schicht aus einer Cu und CuIn_2 -Phase. Ab einer Temperatur von 160°C tritt die Legierung $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ auf, welche bis zu einer Temperatur von 250°C erhalten bleibt. Die Metallschichten reagieren ab einer Temperatur von ca. $230 - 245^\circ\text{C}$ mit dem Schwefel zu den Sulfiden CuS bzw. Cu_2S und InS, wobei sich CuS etwas früher bildet. Da Cu mobiler ist als In, kann Cu schneller an die Reaktionsfront gelangen, welche sich an der Oberfläche der Schicht befindet, und mit dem Schwefel reagieren [5]. InS bleibt bis zu einer Temperatur von ca. 400°C in der Schicht erhalten. Die Binärphase In_2S_3 bildet sich ab einer Temperatur von ca. $300 - 320^\circ\text{C}$. Bei diesen Temperaturen diffundiert Cu in die In_2S_3 -Phase [135] und es bildet sich aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zueinander die Spinellphase CuIn_5S_8 [136], welche erst ab einer Temperatur von ca. 500°C verschwindet. Die Chalkopyritphase CuInS_2 entsteht zum einen durch die Reaktionen der Binärphasen und zum anderen aus der Spinellphase (siehe Tabelle 5.6). Da mehr Cu als In in der Schicht enthalten ist (Vorläuferschicht war Cu-reich) bleibt Cu_2S neben der Chalkopyritphase übrig. In der Abkühlphase bildet sich ab ca. 245°C erneut die CuS-Phase, so dass am Ende des Prozesses ein CIS/CuS-Schichtstapel vorherrscht.

Tabelle 5.6: Übersicht über mögliche Reaktionen zur CuInS_2 -Phase.

Temperaturbereich	in der Schicht enthaltene Phasen	mögliche Reaktionen
$230 - 240^\circ\text{C}$	CuS, InS, Cu_2S	$\text{CuS} + \text{InS} \rightarrow \text{CuInS}_2$
$240 - 400^\circ\text{C}$	InS, Cu_2S	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{InS} + \text{S} \rightarrow 2\text{CuInS}_2$
$300 - 400^\circ\text{C}$	In_2S_3 , Cu_2S	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{In}_2\text{S}_3 \rightarrow 2\text{CuInS}_2$ $\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{In}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{CuInS}_2 + \text{CuIn}_5\text{S}_8$
$320 - 500^\circ\text{C}$	CuIn_5S_8 , Cu_2S	$2\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuIn}_5\text{S}_8 \rightarrow 5\text{CuInS}_2$

Für die *in situ* Spannungsanalysen wurden der Mo-110-Reflex und der CIS-204/220-Reflex verwendet. Der CIS-112-Reflex ist aufgrund der Überlagerung mit den Binärphasen weniger geeignet. Der CIS-204/220-Reflex ist in beiden Detektoren klar von dem Cu_2S -220-Reflex trennbar (eine Ausnahme bildet der Anfang der Abkühlphase). Abbildung 5.38 zeigt die Spannungsverläufe der Mo-Schicht (a) sowie der CIS-Schicht (b) während der Sulfurisierung. Oberhalb der Graphen ist das Temperaturprofil der Probe und der Schwefelquelle dargestellt.

Für die Mo-Schicht ist in Abb. 5.38 a) die experimentell bestimmte Spannung sowie die intrinsische Spannung der Schicht dargestellt. Am Anfang des Heizprozesses ist die experimentell bestimmte Mo-Spannung konstant bei 200 MPa Zugspannung. Ab einer Temperatur von ca. 100°C bauen sich zusätzlich Zugspannungen auf. In dem Temperaturbereich von ca. $300 - 440^\circ\text{C}$ bleiben die Zugspannung bei 700 MPa konstant. Ab einer Temperatur von ca. 440°C bauen sich die Zugspannungen ab. Während der Abkühlphase bauen sich Druckspannungen auf, wobei ab ca. 260°C die Druckspannungen langsamer aufgebaut werden. Nach dem Sulfurisierungsprozess stehen die Mo-Schichten unter Druckspannung von -480 ± 32 MPa (am ETA-Diffraktometer gemessen). Die intrinsische Spannung der Mo-Schicht schwankt bis zu einer Temperatur von 440°C zwischen 300 und 470 MPa, wobei in bestimmten Bereichen Zugspannung von ca. 160 MPa auf bzw. abgebaut werden. Ab einer Temperatur von ca. 440°C bauen sich die intrinsischen Zugspannungen ab bzw. Druckspannungen auf. Ab einer Temperatur von 260°C in der Abkühlphase bleibt die intrinsische Druckspannung konstant.

Der CuInS₂-204/220-Reflex konnte ab einer Temperatur von ca. 320 °C ausgewertet werden. In Abb. 5.38 b) ist zu erkennen, dass sich während des Bildungsprozesses der CIS-Phase diese unter leichter Druckspannung steht. Bei höheren Temperaturen bzw. bei der maximalen Temperatur von 500 °C ist die Schicht nahezu spannungsfrei (Werte von ± 20 MPa werden erreicht). Während des Abkühlprozesses bauen sich Zugspannungen in der CIS-Schicht auf, so dass die CIS-Schicht nach dem Sulfurisierungsprozesses unter Zugspannung von ca. 46 ± 4 MPa steht (gemessen am ETA-Diffraktometer). Neben der Linienlage wurde die Breite bzw. die Cauchybreite des CIS-204/220-Reflexes analysiert. Während des gesamten Prozesses ist die Cauchybreite kleiner als 0.1 keV und es konnte kein Kornwachstum anhand der Linienprofilanalyse beobachtet werden.

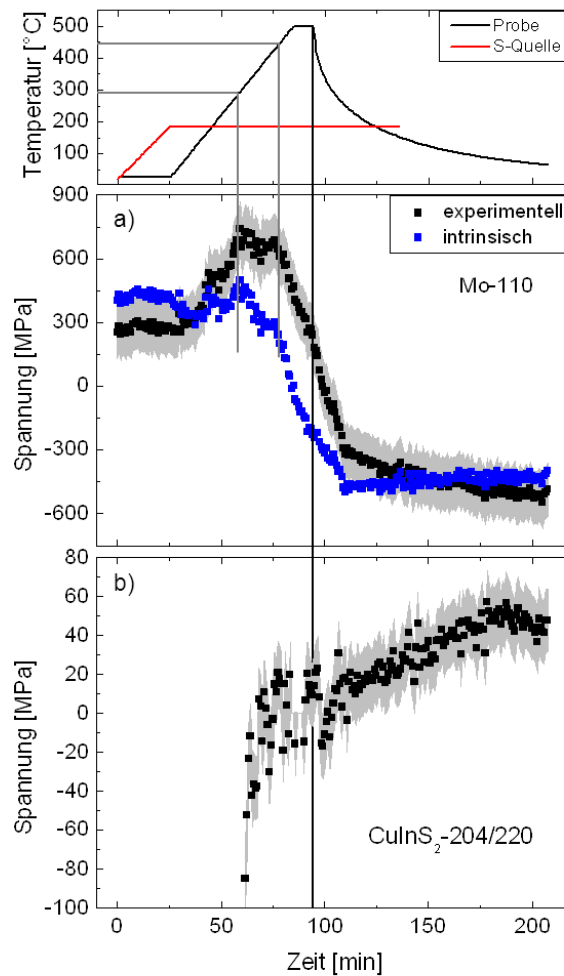


Abbildung 5.38: *In situ* Spannungsverläufe der Molybdän und CuInS₂-Dünnschicht während eines Sulfurisierungsprozesses einer Cu-In-Vorläuferschicht auf einem Mo-beschichteten Glassubstrat mit konstantem Schwefelangebot; die grau markierten Bereiche zeigen die Fehlerbänder der experimentell ermittelten Spannungen; die CuInS₂-Schicht ist beim Schichtwachstum nahezu spannungsfrei, so dass nach dem Abkühlen die Schicht unter Zugspannung steht.

Der *in situ* Spannungsverlauf der Mo-Schicht kann mit Hilfe des aufgestellten Modells für reine Mo-Schichten aus Abschnitt 5.1.7 erklärt werden. Während der Aufheizphase verändern sich die intrinsischen Spannungen nur in einem Bereich von 160 MPa, wobei der Fehler der in-

trinsischen Spannung bei ca. 120 MPa liegt. Die experimentell bestimmten Spannungen werden hauptsächlich aufgrund der thermischen Spannungen aufgebaut. Da die Mo-Schicht am Anfang des Heizprozesses, also nach dem Sputterverfahren unter Zugspannung steht, besitzt die Schicht wenige Defekte und hat eine offene, poröse Mikrostruktur. Aus diesem Grund werden kaum Defekte ausgeheilt und die intrinsische Spannung verändert sich zu Beginn des Heizprozesses wenig. Erst ab höheren Temperaturen wird die intrinsische Spannung verändert, indem Zugspannungen ab- bzw. Druckspannungen aufgebaut werden. Dies kann mit dem Einbau von Fremdatomen erklärt werden (siehe Abschnitt 5.1.7. Zum einen können diese diese aus dem Glassubstrat stammen (z. B. Na und O), zum anderen kann sich zusätzlich Schwefel einbauen. Darüber hinaus ist aufgrund der porösen Schicht der Einbau an Fremdatomen erleichtert. Beim Einbau von mehr Fremdatomen werden mehr Druckspannungen in der Mo-Schicht erzeugt als es in der reinen Mo-Schicht aus Abschnitt 5.1.7 der Fall ist.

Trotz der großen Spannungsänderung der Mo-Schicht um etwa 1000 MPa (experimentell bestimmte Spannung) hat dies offensichtlich keinen Einfluss auf den Verlauf der CIS-Spannung.

Die CIS-Schicht ist beim Schichtwachstum nahezu spannungsfrei (Gesamtspannung von intrinsisch und thermisch). Ein stress-induziertes Wachstum der CIS-Phase, wie es von Pietzker in seiner Dissertation vorgeschlagen wird [23], kann hier nicht gefunden werden. Allerdings untersuchte er das Wachstum der CIS-Phase aus der Metallphase $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$, was ebenfalls hier nicht der Fall ist, da sich die CIS-Phase hier aus den sulfidischen Binärphasen bildet.

Der Aufbau der Zugspannungen in der CIS-Schicht während des Abkühlvorgangs kann auf die Bildung von thermischen Spannungen während des Abkühlens zurückgeführt werden. Mit Hilfe des weiter vorne bestimmten Elastizitätsmoduls, Poissonzahl und Ausdehnungskoeffizienten der CIS-Schicht ergibt sich für einen Temperaturunterschied von 475 °C eine thermische Spannung von rund 47.4 MPa, was dem *ex situ* ermittelten Spannungswert der CIS-Schicht entspricht (46 ± 4 MPa).

Die Spannung in der resultierenden Schicht bildet sich beim Abkühlen aus. Um einen spannungsfreien Schichtzustand zu erreichen, müsste die Schicht zu Beginn des Abkühlens eine Druckspannung von ca. 50 MPa aufweisen.

5.2.5 Zusammenfassung

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung und des aufgebauten Zwei-Detektor-Blendensystems am EDDI-Strahlrohr ist es möglich, die Mikrostruktur (das Kornwachstum) und den Spannungszustand von CuInS_2 -Schichten *in situ* zu analysieren. Dabei wurden sowohl das Linienprofil als auch die Linienlage des CIS-112-Reflexes untersucht. Zusätzlich können Phasenumwandlungen in den Schichten eingehend studiert werden. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Kornwachstumsexperimenten findet der CuS zu Cu_2S -Übergang jeweils vor dem Kornwachstum statt. Durch eine Variation der Schichtdicke des CuS konnten unterschiedliche $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ -Verhältnisse des CIS/CuS-Schichtstapels erzielt werden. Die Profilanalyse des CIS-112-Reflexes zeigt, dass die Geschwindigkeit des ablaufenden Kornwachstums mit dem Cu-Überschuss korreliert. Je höher der Cu-Überschuss in der Probe ist, desto schneller findet das Kornwachstum statt (das Wachstum findet in einem niedrigeren Temperaturbereich statt). Bei einem zu geringen Cu-Überschuss findet die CuS zu Cu_2S Umwandlung und der Verbrauch der Spinellphase CuIn_5S_8 -Phase statt aber die Cauchybreitenentwicklung des CIS-112-Reflexes zeigt nur eine geringe Abnahme, was mit einem vorzeitigem Stopp des Wachstums der CIS-Phase interpretiert werden kann. Eine weiterführende Diskussion befindet sich in Kapitel 6.

Darüber hinaus konnte mit Hilfe einer *in situ* Kontrolle der Breite des CIS-112-Reflexes gezielte Abbrüche des Kornwachstums der CIS-Phase durchgeführt werden. Die *ex situ* Analyse der Abbruchschichten zeigt erstmals Zwischenstadien des Kornwachstums. Eine Kombination von EDXRD, EBSD und EDX Analysen belegen die Umordnung der räumliche Anordnung der CIS und der Cu_2S -Phase. Zusätzlich zu dieser Umordnung wachsen die Körner der CIS-Schicht, wobei die Diffusion der Kationen eine wichtige Rolle spielt.

Durchgeführte *ex situ* Spannungsanalysen an den Abbruchproben zeigen, dass vor dem Kornwachstum die CIS-Schichten unter Druckspannung und nach dem Kornwachstum unter Zugspannung stehen. Erst die *in situ* Spannungsanalysen während des Kornwachstums belegen die Korrelation zwischen Wachstum und Schichtspannungsänderung. Sobald die Cauchybreite des CIS-112-Reflexes abnimmt, verändert sich der Spannungszustand in den CIS-Schichten. Während des Abkühlvorganges bauen sich stark Zugspannungen auf. Da diese Spannungsänderung unabhängig von der thermischen Spannung ist, zeigen Heizexperimente an CIS-Schichten, welche kein Kornwachstum durchlaufen. Die Spannungswerte vor und nach dem Heizprozess der feinkörnigen CIS-Schichten sind in der gleichen Größenordnung (leichte Druckspannung). Das Verhalten kann auf reine thermische Spannungen in der CIS-Schicht während des Heizprozesses zurückgeführt werden. Anhand dieser Annahme konnte der Ausdehnungskoeffizient der CIS-Schicht mit $\alpha_{CIS} = 9.62 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bestimmt werden.

Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit die diffraktionselastischen Konstanten, das Elastizitätsmodul und die Poissonzahl der CuInS₂-Schicht aus den Einkristallkonstanten bestimmt (siehe Tabelle 2.1).

Kapitel 6

Diskussion

Die vorliegende Arbeit trägt einerseits materialwissenschaftlichen und andererseits analytisch/methodischen Charakter. In diesem Kapitel werden Vor- und Nachteile der verwendeten Methode zur *in situ* Spannungs- und Mikrostrukturanalyse hinsichtlich der Anwendbarkeit diskutiert. Der materialwissenschaftliche Aspekt der Arbeit wird zum einen durch den Fokus auf die Molybdän-schicht als Rückkontakt für Dünnschichtsolarzellen und zum anderen durch den Zusammenhang zwischen Spannungen und Kornwachstum in der CuInS₂-Phase diskutiert.

6.1 *In situ* Analyse des Spannungszustandes und der Mikrostruktur mit Hilfe der energiedispersiven Beugung

Das im Verlauf dieser Arbeit aufgebaute Zwei-Detektor-Blendensystem ermöglicht es, während Heizprozessen Spannungen *in situ* energiedispersiv zu untersuchen. Die Methode ist für polykristalline Materialien geeignet, wobei mehrere in einer Probe befindlichen Phasen simultan untersucht werden können.

Die Fehleranalyse der Methode (Abschnitt 4.3) zeigt, dass die notwendige Genauigkeit von mindestens $\frac{\Delta E}{E} \sim 1 \cdot 10^{-4}$ für die Spannungsanalyse gegeben ist. Bei der vorgestellten *in situ* Spannungsanalyse wird die Spannung aus nur zwei Datenpunkten in der d_{ψ}^{hkl} -sin² ψ -Verteilung ermittelt. Die Anfangs- und Endwerte der *in situ* Spannungsanalyse können mittels *ex situ* ermittelter Werte kalibriert werden. Wenn die ermittelten Netzebenenabstände (sowohl *in situ* als auch *ex situ*) eine große Abweichung von der *ex situ* Regressionsgeraden aufweisen, können sich die *in situ* Spannungswerte von den *ex situ* Messwerten unterscheiden. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass sich für die in dieser Arbeit untersuchten Schichten die *in situ* Netzebenenabstände gut in den *ex situ* sin² ψ -Verlauf einfügen. Des Weiteren können während der *in situ* Analyse keine Aussagen über Nichtlinearitäten in der d_{ψ}^{hkl} -sin² ψ -Verteilung getroffen werden (z. B. Spannungsgradienten aus gekrümmten Verläufen). Wenn vor und nach einem *in situ* Experiment die *ex situ* ermittelten d_{ψ}^{hkl} -sin² ψ -Verteilungen linear verlaufen, kann unter Voraussetzung, dass in der zu untersuchenden Schicht während des Heizexperimentes keine Texturänderung oder ein Aufbau von Spannungsgradienten erfolgt, die Annahme getroffen werden, dass während des *in situ* Experiments die Verläufe linear verlaufen.

Für Schichten, welche nicht einphasig sind und sich dadurch Bragg-Reflexe verschiedener Phasen überlagern können, ist eine Analyse der Linienlage komplexer und erfordert in der Regel zusätzliche Informationen über die Probe. Die geringe absolute Detektorauflösung (breite Linien) in der energiedispersiven Beugung bleibt ein Problem in der Bestimmung der Linienlagen bei komplexen Spektren. Überlagerte Reflexe können nur unter verschiedenen Annahmen mit einer Funktion angepasst werden, wodurch die physikalischen Aussagen über eine Probe ihren quantitativen Charakter verlieren.

Zusätzlich zu der Spannung kann auch die Mikrostruktur einer Phase während der Heizprozesse *in situ* mit zwei Detektoren untersucht werden, wodurch eine richtungsabhängige Mikrostrukturänderung analysiert werden kann. Mit Hilfe der Linienprofilanalyse ist es möglich, auf Domänengröße und/oder Mikrodehnung einer Phase zu schließen. Auch hier ist die Analyse bei

mehrphasigen Proben erschwert. In der vorliegenden Arbeit ist dies vor allem für Detektor 2 der Fall. Aufgrund des größeren Diffraktionswinkel von ca. 10° sind die zur Auswertung benötigten Bragg-Reflexe der Phasen in einem Energiebereich von 20 bis 40 keV zusammengestaucht (bei Detektor 1 liegen die Reflexe in einem Bereich bis 55 keV). Aus diesem Grund ist es bislang nicht möglich, Spannungs- und Mikrostrukturanalysen mit Hilfe beider Detektoren an mehrphasigen Proben durchzuführen. Nur bei einem Mo/CuInS₂/CuS-Schichtstapel war dies möglich, solange keine weitere Phase (z. B. CuIn₅S₈) in der Probe enthalten ist.

Bei mehrphasigen Proben mit sich überlagernden Reflexen kann hochauflösende winkeldispersiv Röntgenbeugung zusätzlich zur Hilfe genommen werden, um einzelne Reflexe zu identifizieren. Diese Zusatzinformation kann helfen, die energiedispersiven Beugungsspektren zu interpretieren und so eine Analyse mit *in situ* EDXRD auch in solchen Fällen zu ermöglichen. Abbildung 6.1 zeigt ein hochaufgelöstes winkeldispersives Beugungsspektrum eines Glas/Mo/CuInS₂,CuIn₅S₈/CuS-Schichtstapels. Das Spektrum wurde am MAGS-Strahlrohr am BESSY II bei einer festen Energie von 8883 eV aufgenommen. In diesem Spektrum ist es möglich, die CuInS₂- und CuIn₅S₈-Phase eindeutig zu trennen. Der CuIn₅S₈-311-Reflex ist bei $2\theta = 25^\circ$ identifizierbar, wobei dieser Reflex ein Intensitätsverhältnis zu dem CuIn₅S₈-400 (bei $2\theta = 30^\circ$) von ca. 1.07 aufweist. In der JCPDS-Datenbank besitzen die CuIn₅S₈-Reflexe (24-361 für CuIn₅S₈) ein Intensitätsverhältnis von CuIn₅S₈-311/CuIn₅S₈-400 = 3.33. Der Unterschied in den Intensitätsverhältnissen von Datenbank und Messung deutet auf eine Texturierung dieser Phase hin. Aus den winkeldispersiven Messungen können so z. B. die Intensitäts- und Linienlagenverhältnisse einzelner Phasen unter bestimmten Neigungswinkel ψ ermittelt werden, welche als Ausgangsparameter für die Anpassung der energiedispersiven Beugungsreflexe genutzt werden können. Mit Hilfe einer Kombination von winkel- und energiedispersiver Beugung können so *in situ* Analysen an mehrphasigen Proben in Zukunft durchgeführt werden.

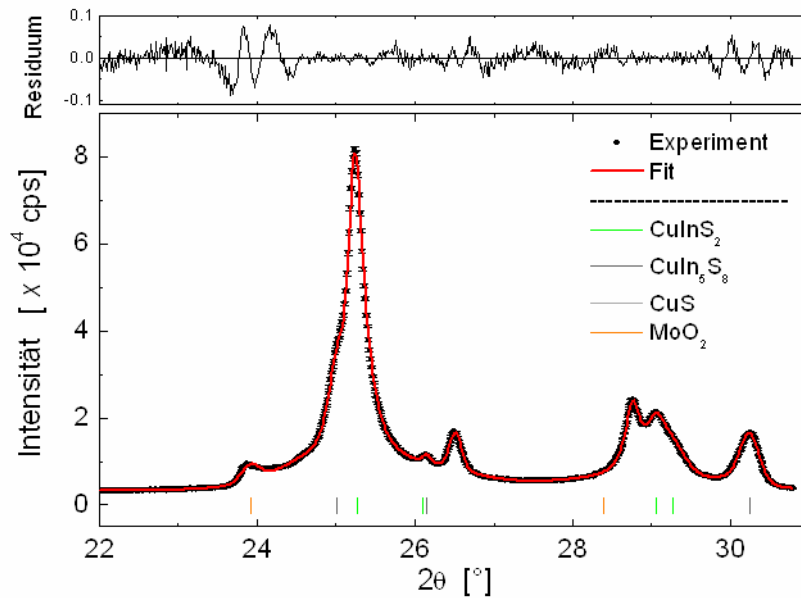


Abbildung 6.1: Winkeldispersives Beugungsspektrum eines Glas/Mo/CuInS₂,CuIn₅S₈/CuS-Schichtstapels

6.2 Rolle des Molybdäns als Rückkontakt

Molybdän hat sich in den letzten Jahren der Chalkopyritsolarzellenforschung als Rückkontakt durchgesetzt. Neben den notwendigen Eigenschaften (z. B. elektrisch leitend, nicht reaktiv mit dem Absorbermaterial, durchlässig für Natrium) ist Mo auch wegen seiner günstigen und schnellen Herstellung mittels des Sputterverfahrens sehr gut als Rückkontaktsmaterial geeignet. Der Herstellungsprozess selbst und dabei besonders der Sputterdruck hat einen großen Einfluss auf die Materialeigenschaften. Dazu zählen neben dem Schichtwiderstand und Haftung auf dem Substrat auch die Spannungen der Mo-Schicht, die Textur, die Porosität, die Oberflächenrauigkeit und die Korngröße bzw. Korndichte.

Eines der größten Probleme in der Herstellung der Mo-Schichten ist die Haftung der Schicht auf dem Substrat. Die Spannungsanalysen (*in situ* aber auch *ex situ*) zeigen, dass der Sputterdruck in einem Bereich liegen sollte, bei dem die Schichten geringe Druckspannungen nach dem Sputterprozess aufweisen. Dies gewährleistet, dass sich die Mo-Schichten während des Aufheizens dem spannungsfreien Zustand nähern und so einerseits keine Risse in den Schichten entstehen und andererseits das Glassubstrat nicht verbogen wird (aufgrund hoher Spannungen in der Schicht). Beim Aufheizprozess entstehen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Mo und Glassubstrat Zugspannungen in der Mo-Schicht, was bei Überschreitung von ca. 1200 MPa zu einer plastischen Verformung der Schicht führen würde. Andererseits führen hohe Druckspannungen nach dem Sputterprozess zum Abplatzen der Schicht bereits bei Raumtemperatur.

Aufgrund der zuvor genannten Eigenschaften der Mo-Schicht ist es ersichtlich, dass die Herstellung der Mo-Schicht kontrolliert und reproduzierbar durchgeführt werden muss. Eine nicht „kalibrierte“ Sputteranlage oder kleine Abweichungen in der Parameterwahl des Herstellungsprozesses können die Materialeigenschaften der Mo-Schicht verändern. Dies ist vor allem von entscheidender Bedeutung, da das Mo als erste Schicht bei der Herstellung der Solarzellenschichten abgeschieden wird. Die Mo-Schicht hat ihrerseits Einfluss auf die auf ihr abgeschiedenen Absorberschicht. Änderungen in der Mo-Schicht können demnach auch Änderungen in der Absorberschicht hervorrufen. Ein großes Problem der Cu(In,Ga)(S,Se)_2 -Herstellung ist die Reproduzierbarkeit. Einhaltung von Standards bei der Herstellung der Mo-Schicht kann der Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Absorberschicht helfen.

Der Einfluss der Mo-Schicht auf darüberliegende Schichten wurden in dieser Arbeit an zwei Beispielen gezeigt. In einem Sputterprozess wurden Cu-Schichten auf Mo abgeschieden, welche bei unterschiedlichen Mo-Sputterdrücken hergestellt wurden. Die Textur der Cu-Schicht korreliert mit der Textur der Mo-Schicht (siehe Abschnitt 5.1.3). Mo/Cu/In-Schichtstapel werden als Vorläuferschichten für den sequenziellen Herstellungsprozess für CuIn(S,Se)_2 -Schichten verwendet. Eine veränderte Cu-Textur kann einen Einfluss auf den Absorber haben. Untersuchungen an mit Hilfe des 3-Stufen-Prozess hergestellte CISE-Schichten zeigen, dass die Vorzugsorientierung der CISE-Schicht von der Mo-Schicht beeinflusst wird. Neben den bekannten Effekten des Einflusses der Substrattemperatur, des Se-Druckes und des Na [1] kann mit Hilfe der Mo-Schicht zumindestens eine unterstützende Wirkung in der Herstellung der CISE-Schicht in der gewünschten Vorzugsorientierung erzielt werden. Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über den Spannungszustand der Mo-Schicht (vor und nach dem Heizprozess) und der Texturierung der Mo-Schichten der Cu-Schichten und CuInSe_2 -Schichten. Abbildung 6.2 zeigt eine schematische Darstellung des Einflusses des Mo-Sputterdrucks auf die Eigenschaften der Mo-Schicht und darüber hinaus den Einfluss der Mo-Schicht auf die CISE-Absorberschicht. Die Untersuchungen der vorliegende Arbeit zeigen, dass mit der Wahl der Herstellungsparameter der Mo-Schicht bestimmte Eigenschaften der Absorberschicht begünstigt eingestellt werden können. Dies gilt insbesondere in der Hinsicht auf die Vorzugsorientierung der Absorberschicht. Unter Anwesenheit von Na wird verstärkt eine CISE-112-Orientierung ausgebildet, wenn Mo-Schichten mit geringem Sputterdruck als Rückkontakt dienen. Höherer Sputterdruck führt eher zu einer regellosen Orientierung. Die effizientesten Solarzellen wurden bei einer (204/220)-Orientierung erzielt [28, 29]. Um dies zu

erhalten sollte der Sputterdruck des Mo nicht zu gering gewählt werden, um den Einfluss der Mo-Schicht zu minimieren. Neben dem Mo hat vor allem der Einbau von Na in die Absorberschicht Einfluss auf diese. In dieser Arbeit werden unterschiedliche Na-Konzentrationen in den Mo-Schichten mit unterschiedlichen Sputterdruck gemessen. Bereits eine geringe Konzentration an Na in der Absorberschicht reicht aus, um dessen Einfluss geltend zu machen. Eine Änderung der Na-Konzentration in der Absorberschicht durch den Mo-Sputterdruck konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Heizprozesse der Mo-Schicht verändern die Materialeigenschaften der Mo-Schicht. So können z. B. die Spannungen aber auch die Ausprägung der Textur verändert werden. Nach einem Heizprozess sind die Spannungen stabil. Mit diesem Wissen ist es möglich, neben der Wahl der Sputterparameter auch durch gezieltes Heizen die Eigenschaften der Mo-Schicht so zu verändern, dass die Schichten als Rückkontakt optimiert werden können.

Tabelle 6.1: Übersicht über die Eigenschaften vom Mo-, Cu- und CuInSe₂-Schichten in Abhängigkeit von dem Mo-Sputterdruck. n. S. und n. H. stehen für nach Sputterprozess und nach Heizprozess.

Mo-Sputterdruck	Spannung Mo n. S.	Spannung Mo n. H.	Textur Mo	Textur Cu	Textur CuInSe ₂
1 μ bar	hohe Druckspannung (-1500 MPa)	Druckspannung (-1250 MPa)	[101] Textur	starke [111] und [001] Textur	starke (112) Textur
4 μ bar	geringe Druckspannung (-300 MPa)	Druckspannung (-600 MPa)	[101] und schwache [111] Textur	schwächere [111] und [001] Textur	schwächere (112) Textur
8 μ bar	hohe Zugspannung (900 MPa)	Rissbildung, Druckspannung (-60 MPa)	schwache [101] stärkere [111] Textur	schwache [111] und [001] Textur	eher regellose Textur

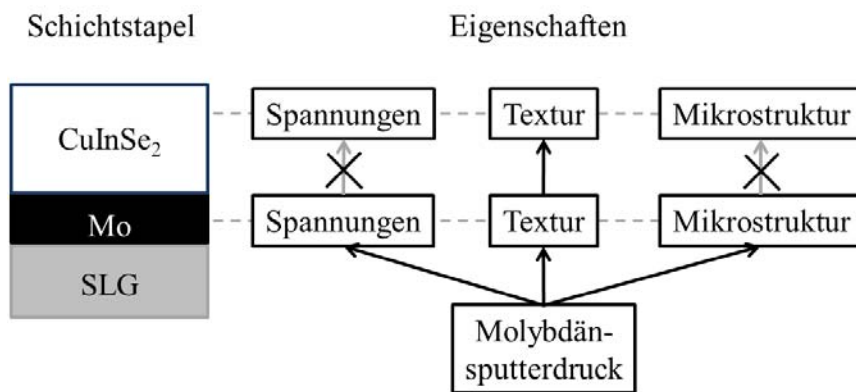


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des Einflusses des Mo-Sputterdruckes auf die Mo-Eigenschaften und deren Einfluss auf die Eigenschaften der CuInSe₂-Eigenschaften; die Textur der Absorberschicht hängt von der Mo-Textur ab

6.3 Zusammenhang zwischen Kornwachstum und Spannung in CuInS₂-Dünnschichten

Feinkörnige CuInS₂-Dünnschichten weisen Druckspannungen von ca. -50 MPa auf. Wenn ein Kornwachstum während der Heizprozesse in dieser Phase beobachtet werden kann, ändert sich der Spannungszustand der CIS-Schicht. Nach dem Kornwachstum zeigen die CIS-Schichten bei Raumtemperatur Zugspannung im Bereich von ca. 50 MPa. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der Spannungszustand und das Kornwachstum in der CIS-Dünnschicht miteinander verknüpft sind.

Das während der Herstellung der Chalkopyritschicht auftretende Kornwachstum der Schicht wird in der Literatur als Rekristallisation bezeichnet und von einigen Autoren mit Hilfe des Modells zur Korngrenzenbewegung erklärt [137, 64]. Das Kornwachstum findet statt, wenn die Schicht(en) eine Cu-reiche Zusammensetzung aufweisen ($[Cu]/[In] > 1$). Der Rekristallisationsprozess in der CuInS₂-Dünnschicht wurde von Rodriguez-Alvarez in drei Teilschritte unterteilt, wobei zuerst die Spinellphase CuIn₅S₈ verbraucht werden muss [5]. Nach dem Wachstum der Domänen bzw. Körner erfolgt eine Transformation der Cu-Au zu der Chalkopyrit-Kationenordnung. Das Kornwachstum der CuInS₂-Phase kann durch mehrere Faktoren beeinflusst werden [5]. Eine Variation des Schwefeldruckes während eines Heizprozesses eines feinkörnigen CIS/CuS-Schichtstapels, eine Veränderung des $[Cu]/[In]$ -Verhältnisses und die Kationenmobilität können die Geschwindigkeit des Kornwachstum in der CIS-Phase beeinflussen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass das Kornwachstum der CIS-Phase auch in Anwesenheit der kubisch raumzentrierten Phase Ag₂S beobachtet werden konnte.

Die meisten dieser Aussagen konnten in dieser Arbeit experimentell bestätigt werden. Mit Hilfe der Abbruchexperimente (Abschnitt 5.2.2) konnten erstmals Zwischenstadien des Kornwachstum in der CIS-Phase systematisch analysiert werden. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Diffusion der Kationen Cu und In essentiell für das Kornwachstum sind. Bei diesen Experimenten beginnt das Kornwachstum in der Cu₂S-Phase und der räumliche Austausch der Kationen an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen CIS und Cu₂S. Die Cu-Variationsexperimente (Abschnitt 5.2.1) zeigen, dass bei höheren Cu-Überschuss in der Probe das Kornwachstum beschleunigt stattfindet. Außerdem konnte gezeigt werden, dass bei zu geringem Cu-Überschuss das Wachstum stehen bleibt. Auch wenn in diesem Fall die Spinellphase CuIn₅S₈ bereits verbraucht wurde, bleibt das Wachstum stehen. Das postulierte Wachstum der CIS-Phase, wenn keine CuIn₅S₈-Phase in der Schicht enthalten ist [5], konnte in dieser Arbeit nicht gefunden werden. Diese Tatsache zeigt, dass der Verbrauch der Spinellphase ein notwendiges, aber kein hinreichendes Kriterium für das Kornwachstum der CIS-Phase darstellt. Das vorzeitige Ende des Kornwachstum zeigt darüber hinaus, dass ohne ein „Diffusionspartner“ (hier die Cu₂S-Phase) die Diffusion von In und Cu in der Schicht stoppt. Daraus kann geschlossen werden, dass das Kornwachstum diffusionsgesteuert abläuft und dadurch der Diffusionsprozess der Kationen der ausschlaggebende Prozess für das Wachstum der Körner darstellt. Darüber hinaus wird geschlossen, dass die Löslichkeit des In in einer Sekundärphase Cu₂S bzw. Ag₂S eine entscheidende Rolle spielt.

Die kombinierte Mikrostruktur- und Spannungsanalyse der CIS-Schicht belegt die Korrelation zwischen Kornwachstum und Änderung des Spannungszustands in der CIS-Schicht. Das Wachstum der Körner ist mit einer Cu-Anreicherung der CIS-Phase verbunden. Der Cu-Gehalt der Phase wiederum hat Auswirkungen auf den Netzebenenabstand der Schichten und damit auf die Linienlage der Bragg-Reflexe. Diese Veränderung der Netzebenenabstände könnte fälschlicherweise als Spannung interpretiert werden. Die Cu-Anreicherung wird von beiden Detektoren gleichermaßen „wahrgenommen“, was zu einer Vergrößerung der Netzebenenabstände des CIS-112-Reflexes für beide Detektoren in der gleichen Größenordnung führen würde. Der Anstieg der Gerade zwischen den Netzebenenabständen wäre davon nicht beeinflusst. Die Cu-Anreicherung hat demnach keinen Einfluss auf die Spannungsanalyse.

Das Wachsen der Körner selbst, aber auch Diffusion, kann Spannungen in einer Schicht verändern [138, 69]. Das Ausheilen von Defekten bei erhöhter Temperatur gehört ebenso zu den Spannungsänderungskomponenten. In den CuInS_2 -Dünnschichten finden diese Mechanismen (Diffusion, Wachstum, Ausheilen) in den gleichen Temperaturbereichen statt, sodass nicht zwischen diesen getrennt werden kann. Abbildung 6.3 zeigt die Mechanismen, welche auf die Änderung des Spannungszustandes der CuInS_2 -Schicht Einfluss haben können bzw. die Wechselwirkungen der einzelnen Mechanismen untereinander, welche in der CIS-Schicht auftreten können. Während des Kornwachstums verändert sich der Spannungszustand, sodass nach dem Kornwachstum Zugspannungen in der Schicht gemessen werden (vor dem Kornwachstum wurden Druckspannungen gemessen). Die Spannungen selbst können einen Einfluss auf das Kornwachstum haben [134, 139]. Zum einen können sie als eine treibende Kraft für das Kornwachstum angesehen werden und zum anderen können unterschiedliche Oberflächenenergien der Ebenen bzw. Verzerrungsenergien in den Körnern zum Wachstum von bevorzugten Subpopulationen führen. Dies würde eine Texturänderung während des Kornwachstums bedeuten. Einen Hinweis auf solch eine Texturänderung wurde in dieser Arbeit gefunden. Die integrale Intensität des CIS-112-Reflexes nimmt während des Kornwachstums zu, wohingegen die des 204/220-Reflexes unverändert bleibt. Dies zeigt, dass während des Kornwachstums der CuInS_2 -Phase zum einen die Spannungen in der Schicht aber auch die Textur verändert werden.

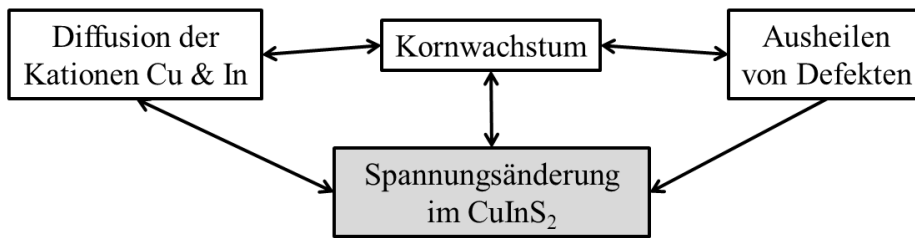


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Mechanismen, welche auf die Änderung des Spannungszustandes der CuInS_2 -Schicht Einfluss haben können und deren Wechselwirkungen untereinander

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden drei Hauptergebnisse erzielt. Es wurde eine neue Messmethode zur *in situ* Spannungsanalyse mittels energiedispersiver Röntgenbeugung entwickelt. Mit Hilfe dieser Methode konnte der Spannungszustand von Molybdän-Schichten während der Heizprozesse analysiert werden. Des Weiteren zeigte eine Kombination von *in situ* Spannungs- und Mikrostrukturanalyse, dass ein Zusammenhang zwischen Kornwachstum und Spannungszustand in CuInS₂-Dünnschichten besteht.

Die entwickelte Messmethode basiert auf der Spannungsermittlung durch die $\sin^2\psi$ -Methode. Aufgrund der simultanen Detektion der gebeugten Strahlen mit zwei Detektoren ist es möglich, Spannungen während der Heizprozesse zu untersuchen. Dabei wird vor allem der Vorteil der energiedispersiven Röntgenbeugung, die schnelle Aufnahme von kompletten Beugungsspektren, sowie die Messung unter festem Winkel, genutzt. Dadurch ist es möglich, mehrere Phasen in einer Probe gleichzeitig hinsichtlich der Spannungszustände zu analysieren. Die Untersuchung der Beugungsspektren mit der Linienprofilanalyse (Ein-Linien-Verfahren) erlaubt eine Analyse der Mikrostrukturen der Phasen in der Probe.

Mit der kombinierten Analyse der Mikrostruktur und der Spannung in einer Phase konnte ein detailliertes Verständnis der Spannungsentwicklung in Mo-Schichten bei Temperprozessen erzielt werden. Mo-Schichten werden mit dem Sputterverfahren hergestellt, wobei der Sputterdruck den intrinsischen Spannungszustand der Mo-Schicht bestimmt. Niedrige Sputterdrücke (1 μ bar) führen zu hohen Druckspannungen in den Schichten, welche mit steigendem Sputterdruck abnehmen. Hohe Sputterdrücke (8 μ bar) führen dagegen zu hohen Zugspannungen. Während der Heizprozesse verändert sich der Spannungszustand der Mo-Schichten: Für niedrige Sputterdrücke verringern sich die Druckspannungen über einen Heizprozess; wobei für mittlere und höhere Sputterdrücke die anfänglichen Druckspannungen erhöht werden. Bei Schichten, welche unter hoher Zugspannung nach dem Sputterprozess stehen, kann es während eines Heizprozesses zur Rissbildung und Abbau der Zugspannungen kommen.

Verstanden werden können die ermittelten Spannungen in den Mo-Schichten durch eine Superposition der thermischen und intrinsischen Spannungen der Schichten. Thermische Spannungen entstehen aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht und sind ausschließlich von der Temperatur des Schicht-Substrat-Verbundes abhängig. Die intrinsischen Spannungen hingegen entstehen während der Herstellung der Schichten und hängen von der Beschichtungsmethode bzw. den Parametern der Methode (Abscheidetemperatur oder Abscheiderate) ab. Darüber hinaus können die intrinsischen Spannungen durch andere Einflussfaktoren auch während eines Heizprozesses verändert werden. Intrinsische Druckspannungen können durch Ausheilen von Defekten und Versetzungen abgebaut werden. Auf der anderen Seite können Fremdatome Druckspannungen aufbauen, wenn der Ionenradius der Fremdatome größer ist als der der Schichtelemente. In dieser Arbeit ist dies vor allem durch die Diffusion von Na und O aus dem Glassubstrat in die Schicht gegeben. Es wurde gezeigt, dass die Menge an diffundiertem Na vom Sputterdruck abhängig ist. Schichten, welche mit höherem Sputterdruck abgeschieden wurden, sind poröser und haben einen höheren Na-Gehalt nach dem Heizprozess als solche, welche bei geringeren Sputterdruck hergestellt wurden. Die unterschiedliche Porösität

der Schichten verursacht eine veränderte Diffusion der Na-Ionen aus dem Glassubstrat, was mit GD-OES Messungen (Glimmentladungsspektroskopie) gezeigt werden konnte. Zusätzlich zu der unterschiedlichen Porösität der Schichten haben diese je nach Sputterdruck eine höhere Defektkonzentration nach dem Sputterprozess, was auf den unterschiedlichen Beschuss mit Teilchen während des Sputterverfahrens zurückzuführen ist [127, 53]. Diese beiden Effekte (Ausheilen von Defekten und Diffusion von Fremdatomen) treten während eines Heizprozesses gleichzeitig auf. Die Summe der Effekte bestimmt am Ende die Spannungsentwicklung in den Mo-Dünnschichten. In der Mikrostruktur dichtere Schichten, welche eine hohe Defektkonzentration nach dem Sputterprozess haben, verringern über den Heizprozess ihre anfänglichen hohe Druckspannungen. In poröseren Schichten mit weniger Defekten werden allerdings die anfänglichen geringeren Druckspannungen vergrößert. Die in dieser Arbeit durchgeführten *in situ* Analyse der Cauchybreite, welche mit den Domänengrößen einer Schicht korrelieren, belegen, dass sich die Mikrostruktur zwischen 200 °C und 440 °C verändert. Die Cauchybreitenabnahme zeigt das Wachstum der Domänen und den damit verbundenen Abbau von Defekten und Versetzungen. Die Zunahme der Domänengröße korreliert mit der Änderung der intrinsischen Spannung. Der qualitative Verlauf der Cauchybreitenentwicklung ist unabhängig von Sputterdruck und Heizrampe. *Ex situ* Analysen der Mikrostruktur haben gezeigt, dass die Domänengrößen der 1 µbar-Schichten etwas stärker vergrößert werden als die 4 µbar-Schichten.

Neben dem Spannungszustand und der Domänengröße wurde die Textur der Mo-Schichten vor und nach einem Heizprozess analysiert. Die Mo-Schichten zeigen eine vom Sputterdruck abhängige Textur, wobei sich zwei Texturkomponenten ausbilden. Mo-Schichten, welche mit geringerem Sputterdruck hergestellt werden, weisen eine Textur mit einer schwachen [111]- und einer stärkeren [101]-Texturkomponente auf. Im Gegensatz dazu weisen die bei höheren Sputterdruck hergestellten Schichten eine stärkere [111]- und eine schwächere [101]-Texturkomponente gegenüber den bei geringeren Sputterdruck hergestellten Schichten auf.

Die Eigenschaften der Mo-Schichten haben Einfluss auf die Eigenschaften der Schichten, welche auf dem Mo abgeschieden wurden. Dabei spielt die Texturausbildung der Schichten eine übergeordnete Rolle. So hängen die Vorzugsorientierung von Cu-Schichten aber auch CuInSe₂-Schichten von der Mo-Textur ab. Auf Mo gesputterte Cu-Schichten weisen zwei Texturkomponenten ([111] und [001]) auf, wobei die Stärke der Textur mit steigendem Mo-Sputterdruck geringer wird. CuInSe₂-Schichten weisen eine starke (112)-Vorzugsorientierung auf, wenn die auf Mo-Schichten mit geringem Sputterdruck abgeschieden wurden. Bei höheren Mo-Sputterdrücken (8 µbar) zeigen die CuInSe₂-Schichten eine eher regellose bis (204/220)-Orientierung.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit der Zusammenhang zwischen Mikrostrukturänderung und Spannungsänderung während der für die Materialeigenschaften wichtigen Rekristallisation in CuInS₂-Dünnschichten untersucht. Bei der Herstellung der CIS-Schichten durchläuft die CIS-Phase ein Rekristallisationsprozess, bei welchem die Körner der Phase wachsen. Das Wachstum der Körner konnte aufgrund der Isolation des Kornwachstums von anderen Prozessen während des Schichtwachstums systematisch studiert werden. Dabei werden feinkörnige CIS-Schichten ($[Cu]/[In] < 1$) mittels des PVD-Verfahrens hergestellt und anschließend bei niedrigen Temperaturen (ca. 100 °C) mit einer CuS-Schicht beschichtet. Eine thermische Nachbehandlung des dann Cu-reichen Schichtstapels löst das Kornwachstum in der CIS-Phase aus.

Eine Variation der Schichtdicke von CuS-Schichten auf feinkörnigem CIS zeigen, dass mit höherem Cu-Überschuss das Wachstum in der CIS-Phase beschleunigt abläuft. Sobald kein Cu-Überschuss mehr in der Schicht vorhanden ist, bricht das Kornwachstum ab. Dies und die Analyse von Abbruchexperimentsschichten zeigen, dass die Diffusion der Kationen essentiell für das Wachstum der CIS-Körner ist. Das Wachstum der Körner kann als diffusionsgetrieben angesehen werden, wobei die Löslichkeit des In in einer Sekundärphase Cu₂S bzw. Ag₂S mitentscheidend ist.

Darüber hinaus zeigen Untersuchungen an CIS-Schichten, dass feinkörnige Cu-arme CIS-Schichten unter Druckspannung stehen und grobkörnige Cu-reiche Schichten unter Zugspannung. Während des Kornwachstums verändert sich der Spannungszustand in den Dünnschichten, was mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten Methode zur kombinierten Mikrostruktur- und Spannungsanalyse gezeigt werden konnte. Die Spannungsänderung kann einerseits auf das Wachstum selbst, aber auch auf die Diffusion der Kationen zurückgeführt werden. Beide Prozesse sowie das Ausheilen von Defekten führen zu einer Verringerung der Druckspannungen bzw. dem Aufbau von Zugspannungen in den Schichten.

Unterschiedliche Verzerrungsenergien in den einzelnen Körnern bzw. Oberflächenenergien einzelner Ebenen können zu einem Wachstum einzelner, bevorzugt orientierter Körner führen. So nimmt die Integralintensität des CIS-112-Reflexes während des Kornwachstums zu, was auf eine stärkere Ausprägung einer CIS-112-Orientierung in der grobkörnigen CIS-Schicht hindeutet.

Weiterführende Untersuchungen in Hinsicht auf den Einfluss der Mo-Schichten auf darüberliegende Schichten könnte zum einen die Analyse der Textur von CuInS_2 -Dünnschichten sein, welche mit einem Sulfurisierungsprozess aus Cu/In-Vorläuferschichten hergestellt werden. Die besten Solarzellenergebnisse wurden mit Ga-angereicherten CuInSe_2 -Schichten erzielt. Eine Analyse der Eigenschaften (Spannungen und Textur) der Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten in Abhängigkeit der Mo-Schicht sollte in zukünftigen Experimenten analysiert werden.

Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass die Vorzugsorientierung der CIGSe-Schichten von der Mo-Textur abhängt. In Abbildung 7.1 sind Übersichtsdiffraktogramme von CIGSe-Schichten dargestellt, welche auf Mo-Schichten mit unterschiedlichem Sputterdruck (1, 4 und 8 μbar) im gleichen PVD 3-Stufen-Prozess hergestellt wurden. Die Intensitätsverhältnisse der CIGSe-112 und 204/220-Reflexe deuten auf eine von der Mo-Textur abhängige Vorzugsorientierung der CIGSe-Schicht hin. Anders als bei reinen CIGSe-Schichten (ohne Ga) scheint sich hier die (204)/(220)-Orientierung bevorzugt auf den drei Mo-Schichten auszubilden, wobei die stärkste Ausprägung bei Mo-Schichten mit geringerem Sputterdruck zu sein scheint. Zukünftige Untersuchungen könnten den Ga-Gradienten, aber auch die Schichtspannung und Morphologie dieser Schichten analysieren.

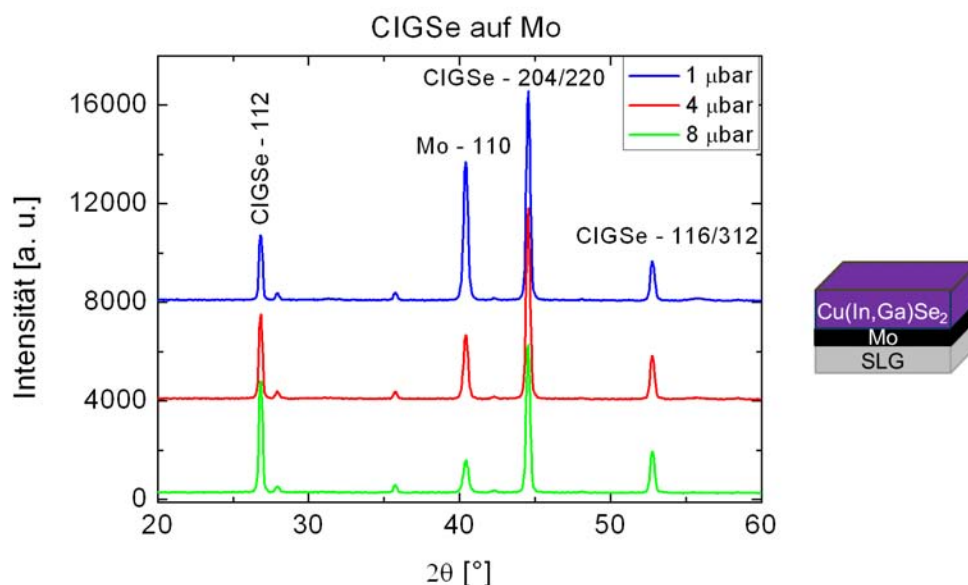


Abbildung 7.1: Übersichtsdiffraktogramme von Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten auf Mo-Schichten, welche mit unterschiedlichem Sputterdruck hergestellt wurden.

Eine Kombination von *in situ* Mikrostruktur- und Spannungsanalyse mit zwei Detektoren ist eine attraktive Untersuchungsmethode für viele Materialien. Dadurch kann beispielsweise ein richtungsabhängiges Kornwachstum in einzelnen Phasen *in situ* studiert werden. Mit einer zusätzlichen Kombination von energiedispersiver und hochauflösender winkeldispersiver Beugung können mehrphasige Proben untersucht werden. Die gezielte Vorcharakterisierung der Proben mit winkeldispersiver Beugung ermöglicht es, die Reflexe der energiedispersiven Beugungsspektren besser anzupassen.

Für eine verbesserte *in situ* Spannungsanalyse mit mehreren Messpunkten in der d vs. $\sin^2\psi$ -Verteilung müsste zukünftig auf mehrere energiedispersiver Detektoren, was aufgrund von geometrischen Gegebenheiten kaum möglich ist, oder auf energiedispersive Flächendetektoren zurückgegriffen werden. Zur Zeit sind diese Flächendetektoren noch in der Entwicklungs- und Erprobungsphase [140].

Anhang A

Polfigurmessungen der Molybdän- und Kupferschichten

In Abb. A.1 werden die Polfigurmessungen der Mo-Schichten mit 1 μbar , 4 μbar und 8 μbar vor bzw. nach dem 60 minütigen Heizprozess dargestellt. Für die Texturanalyse wurden die Mo-110-, 200- und 211-Reflexe am ETA-Diffraktometer gemessen mit $\Delta\alpha = 5^\circ$ und $\Delta\beta = 20^\circ$.

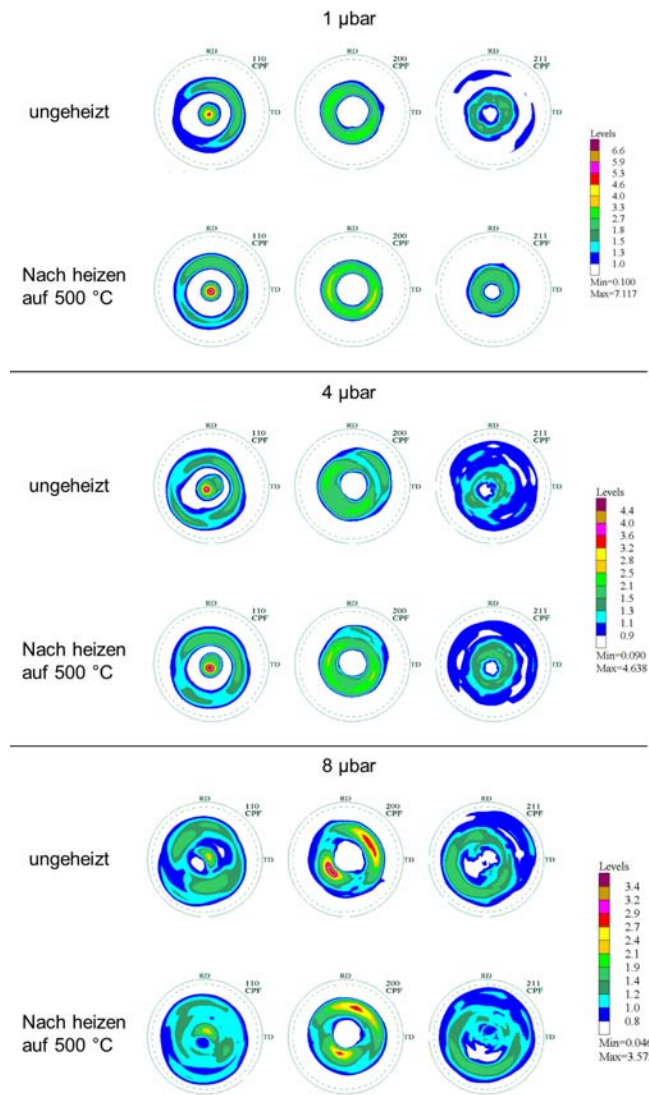


Abbildung A.1: Polfiguren der 1 μbar , 4 μbar und 8 μbar Mo-Schicht; es wurden die Mo-110-, 200- und 211- Reflexe vor bzw. nach dem 60 minütigen Heizprozess aufgenommen.

In Abb. A.2 werden die Polfigurmessungen der Cu-Schichten dargestellt, welche auf Mo-Schichten mit unterschiedlichen Mo-Sputterdruck (1 μbar , 4 μbar und 8 μbar) abgeschieden wurden. Der Cu-Sputterdruck betrug 2 μbar . Für die Texturanalyse wurden die Cu-111-, 200- und 311-Reflexe am ETA-Diffraktometer gemessen mit $\Delta\alpha = 5^\circ$ und $\Delta\beta = 20^\circ$.

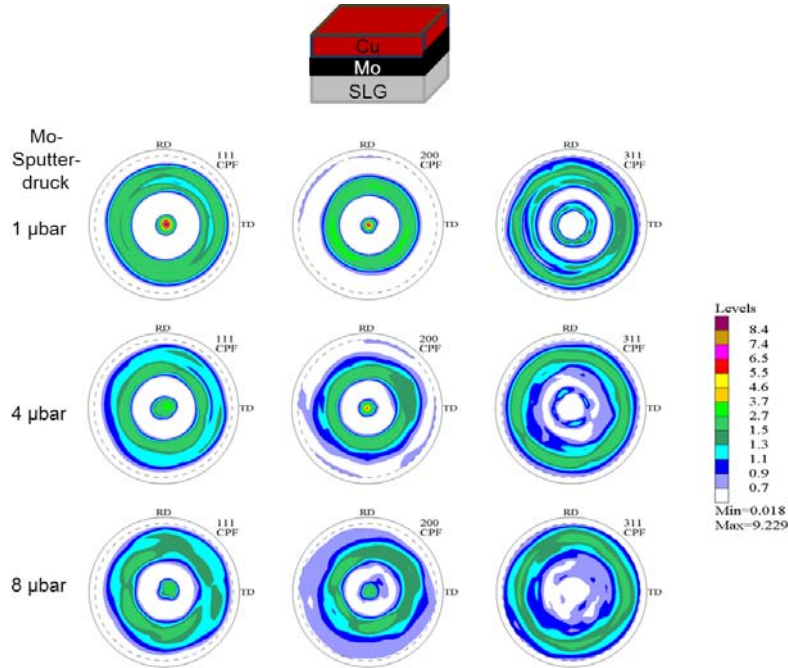


Abbildung A.2: Polfigurmessungen der Cu-Schichten, welche auf Mo-Schichten mit unterschiedlichen Mo-Sputterdruck (1 μbar , 4 μbar und 8 μbar) abgeschieden wurden; es wurden die Cu-111-, 200- und 311-Reflexe gemessen.

Anhang B

Analyse der Cauchybreitenverläufe des Mo-110-Reflexes

Abbildung B.1 zeigt, bei welchen Temperaturen Änderungen der Cauchybreite des Mo-110-Reflexes für die 1 μbar und 4 μbar -Schichten für beide Detektoren stattfinden und wie die Temperatur ermittelt wurden. Die ersten neun Datenpunkte und die letzten Datenpunkte (ab 60 min) wurden gemittelt. An den mittleren Datenpunkten wurde eine Gerade angeglichen. Die Schnittpunkte der Geraden entsprechen den Änderungspunkten der Cauchybreite.

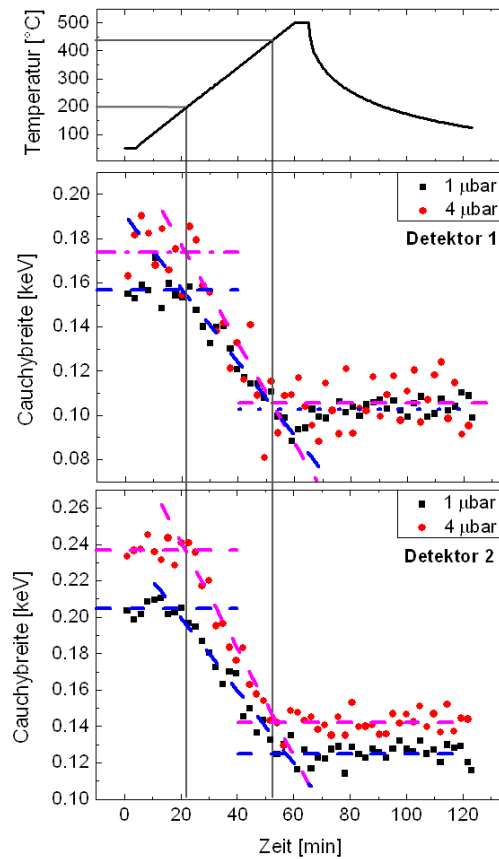


Abbildung B.1: *In situ* Cauchybreitenverlauf des Mo-110 Reflexes für beide Detektoren für die Mo-Schichten, welche mit 1 und 4 μbar hergestellt wurden.

Anhang C

EDXRD Spektren der Abbruchexperimente

Die zeitaufgelösten EDXRD Spektren der Abbruchexperimente sind in Abb. C.1 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es sich um reine CIS-Schichten ohne die Sekundärphase CuIn_5S_8 handelt. Der CuS zu Cu_2S -Übergang in den Proben findet in einem Temperaturbereich von 260 – 270 °C statt.

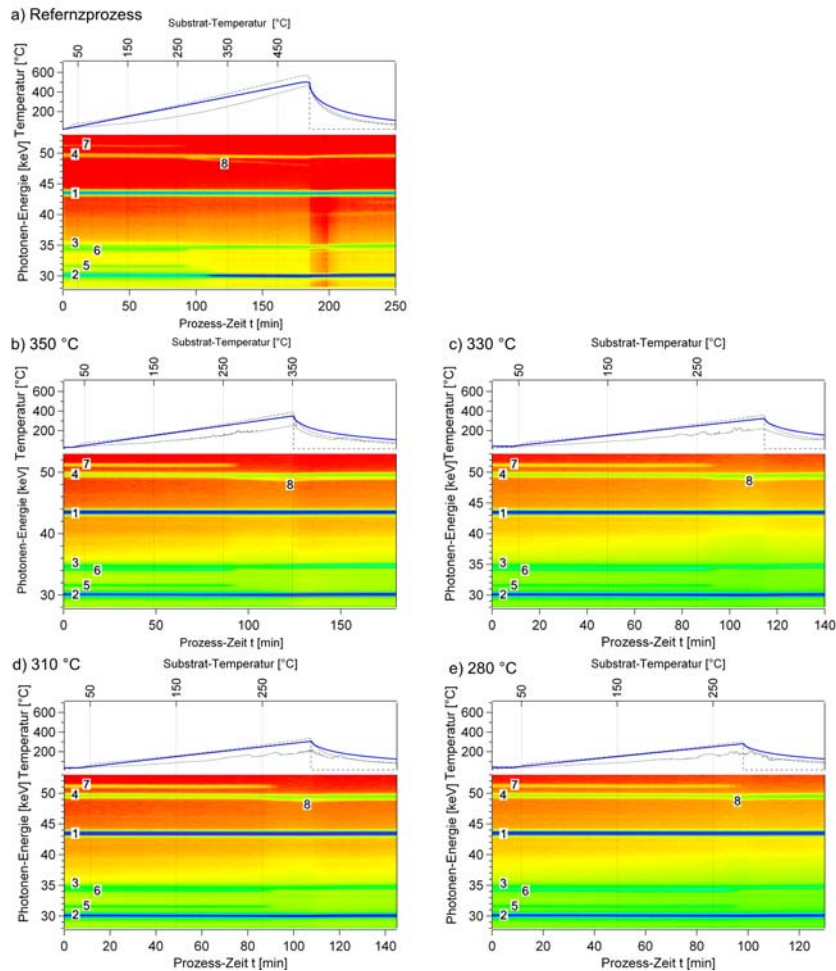


Abbildung C.1: Zeitaufgelöste EDXRD Spektren (Detektor 1) für die Heizprozesse von CuInS_2 und CuS für a) Referenzprozess (bis 500 °C), b) Abbruch bei 350 °C, c) Abbruch bei 330 °C, d) Abbruch bei 310 °C und d) Abbruch bei 280 °C. Neben der CIS-Phase ist keine CuIn_5S_8 -Phase in der Schicht enthalten. Die eingetragenen Zahlen markieren die Zuordnung der Reflexe zu den Phasen: 1 Mo- 110; 2, 3, 4 CuInS_2 - 112, 004/200, 204/220; 5, 6, 7 CuS- 102, 103 110; 8 Cu_2S - 220.

Verzeichnis der wichtigsten Symbole und Abkürzungen

α	linearer Ausdehnungskoeffizient
a, c	Gitterkonstanten
β	Integralbreite
β_C	Cauchybreite
β_G	Gaußbreite
c	Lichtgeschwindigkeit
c_{ij}	Einkristallkonstanten (i, j = 1..6)
d	Netzebenenabstand
D	Domänenengröße
ε	Dehnung und/oder Mikrodehnung
η	Mischverhältnis zwischen Cauchy- und Gaußfunktion
E, K, G	Elastizitäts-, Kompressions-, Schubmodul
F_{ε}	Verzerrungsenergie
F_{hkl}	Strukturfaktor
$f(x), h(x), g(x)$	physikalisches Profil, Probenprofil, Geräteprofil
$\vec{G}$	reziproke Gittervektor
h	Planck'sches Wirkumsquantum
$\vec{k}$	Wellenvektor
λ	Wellenlänge
M	biaxiales Elastizitätsmodul
ν	Poissonzahl
φ	Azimutwinkel
ψ	Neigungswinkel
$\vec{q}$	Streuvektor
$PV(x), L(x), G(x)$	Pseudo-Voigt-Funktion, Cauchyfunktion, Gaußfunktion
R	Radius
$1/2 \ s_2, s_1$	diffraktionselastische Konstanten
s_{ij}	elastische Moduln (i, j = 1..6)
σ	Spannung
σ^{ES}	Eigenspannung
$\sigma_{intrinsic}$	intrinsische Spannung
$\sigma_{thermisch}$	thermische Spannung
t	Zeit
T	Temperatur
θ	Braggwinkel
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
CIS	CuInS ₂
CIGS	Cu(In,Ga)S ₂
CISe	CuInSe ₂
CIGSe	Cu(In,Ga)Se ₂

DEK	diffractionselastische Konstante
DT	Totzeit
EBS	<i>electron backscatter diffraction</i>
EDDI	Weißstrahlbeamline für energiedispersive Röntgenbeugung am BESSY II
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EDXRD	energiedispersive Röntgenbeugung
GD-OES	Glimmentladungsspektroskopie
hkl	Miller'sche Indizes
{K}, {L}, {P}	Kristall-, Labor-, Probenkoordinatensystem
ODF	Orientierungsverteilungsfunktion
P, L, G, A	Polarisations-, Lorentz-, Geometriefaktor und Absorptionskorrektur
PVD	<i>physical vapor deposition</i>
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RSA	röntgenographische Spannungsanalyse
RTP	<i>rapid thermal processing</i>
SLG	<i>soda lime glass</i>
XRD	Röntgenbeugung

Literaturverzeichnis

- [1] Roland Scheer and Hans-Werner Schock. *Chalcogenide Photovoltaics Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [2] R. Scheer, R. Klenk, J. Klaer, and I. Luck. CuInS₂ based thin film photovoltaics. *Solar Energy*, 77:777–784, 2004.
- [3] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B.L. Ballard, and P.K. Predecki. Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 260:26–31, 1995.
- [4] R. Klenk, J. Klaer, Ch. Köble, R. Mainz, S. Merdes, H. Rodriguez-Alvarez, R. Scheer, and H.-W. Schock. Development of CuInS₂-based solarcells and modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95:1441–1445, 2011.
- [5] Humberto Rodriguez-Alvarez. *Growth mechanisms of CuInS₂ formed by the sulfurization of thin metallic films*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2010.
- [6] Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, and Christoph Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, 2009.
- [7] W. Reimers, M. Broda, G. Brusch, D. Dantz, K.-D. Liss, A. Pyzalla, and T. Schmackers und T. Tschentscher. Evaluation of Residual Stresses in the Bulk of Materials by High Energy Synchrotron Diffraction. *Journal of Nondestructive Evaluation*, 17 (3):129–140, 1998.
- [8] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20 %. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications.*, 19:894–897, 2011.
- [9] D. Hariskos, S. Spiering, and M. Powalla. Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules. *Thin Solid Films*, 480-481:99–109, 2005.
- [10] A. G. Blachman. Stress and Resistivity Control in Sputtered Molybdenum Films and Comparison with Sputtered Gold. *Metallurgical Transactions*, 2:699–709, 1971.
- [11] H. W. Spiess, U. Haeberlen, G. Brandt, A. Räuber, and J. Schneider. Nuclear Magnetic Resonance in I_B-III-VI₂ Semiconductors. *physica status solidi (b)*, 62:183–192, 1974.
- [12] E. Kröner. Berechnung der elastische Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einkristalls. *Zeitschrift für Physik*, 151:504–518, 1958.
- [13] J.D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London*, A241:376–396, 1957.
- [14] S. Schorr, M. Tovar, H.-J. Hoebler, and H.-W. Schock. Structure and phase relations in the 2(CuInS₂)-Cu₂ZnSnS₄ solid solution system. *Thin Solid Films*, 517:2508–2510, 2009.
- [15] Harald Wern. *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Bulk Properties: A HANDBOOK*. Logos Verlag Berlin, 2004.

- [16] K. Wang and R. R. Reeber. The role of defects on thermophysical properties: thermal expansion of V, Nb, Ta, Mo and W. *Materials Science and Engineering, R23*, pages 101–137, 1998.
- [17] Landoldt-Börnstein. *New Series, Group III Vol. 11*. Springer, Berlin, 1979.
- [18] J. Lazewski, P. T. Jochym, and K. Parlinski. Band structure, Born effective charges, and lattice dynamics of CuInS₂ from ab initio calculation. *Journal of Chemical Physics*, 117(6):2726–2731, 2002.
- [19] D. Abou-Ras, S. Schorr, and H. W. Schock. Grain-size distributions and grain boundaries of chalcopyrite-type thin films. *Journal of Applied Crystallography*, 40:841–848, 2007.
- [20] Jacobo Alvarez Garcia. *Characterisation of CuInS₂ films for solar cell applications by Raman Spectroscopy*. PhD thesis, Universität Barcelona, 2002.
- [21] Christiane Stephan. *Structural trends in off stoichiometric Cu(In,Ga)(S,Se)₂ compound semiconductors*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2011.
- [22] J.J.M. Binsma, L.J. Giling, and J. Bloem. Phase relations in the system Cu₂S-In₂S₃. *Journal of Crystal Growth*, 50:429–436, 1980.
- [23] Christian Pietzker. *In-Situ Wachstumsuntersuchungen beim reaktiven Anlassen von Cu, In Schichten in elementarem Schwefel*. PhD thesis, Universität Potsdam, 2003.
- [24] M. Gloeckler and J.R. Sites. Band-gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66:1891–1894, 2005.
- [25] D. Abou-Ras, R. Caballero, C. A. Kaufmann, M. Nichterwitz, K. Sakurai, S. Schorr, T. Unold, and H. W. Schock. Impact of the Ga concentration on the microstructure of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 2, 3:135–137, 2008.
- [26] T. Dullweber, O. Lundberg, J. Malmström, M. Bodegard, L. Stolt, U. Rau, H.W. Schock, and J.H. Werner. Back surface band gap gradings in Cu(In,Ga)Se solar cells. *Thin Solid Films*, 378:11–13, 2001.
- [27] Roland Mainz. *In-situ Analyse und Wachstum photovoltaischer Absorber mit Bandlückengradienten*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2008.
- [28] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi. 19.9 % - efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2 % Fill Factor. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16:235–239, 2008.
- [29] M. A. Contreras, M. J. Romero, and R. Noufi. Characterization of Cu(In,Ga)Se₂ materials used in record performance solar cells. *Thin Solid Films*, 511-512:51–54, 2006.
- [30] D. Liao and A. Rockett. Epitaxial growth of Cu(In,Ga)Se₂ on GaAs(110). *Journal of Applied Physics*, 91 (4):1978–1983, 2002.
- [31] S. Siebentritt, N. Papathanasiou, J. Albert, and M. Ch. Lux-Steiner. Stability of surfaces in the chalcopyrite system. *Applied Physics Letters*, 88:151919, 2006.
- [32] K. Taretto and U. Rau. Numerical simulation of carrier collection and recombination at grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Journal of Applied Physics*, 103, 2008.

-
- [33] P. Jackson, R. Würz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlötzer, G. Bilger, and J. H. Werner. High Quality Baseline for High Efficiency, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15:507–519, 2007.
- [34] M. Nichterwitz, D. Abou-Ras, K. Sakurai, J. Bundesmann, T. Unold, R. Scheer, and H.W. Schock. Influence of grain boundaries on current collection in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 517:2554–2557, 2009.
- [35] U. Rau, K. Taretto, and S. Siebentritt. Grain boundaries in $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ thin-film solar cells. *Applied Physics A*, 96:221–234, 2009.
- [36] D. Abou-Ras, C.T. Koch, V. Küstner, P.A. van Aken, U. Jahn, M.A. Contreras, R. Caballero, C.A. Kaufmann, R. Scheer, T. Unold, and H.-W. Schock. Grain-boundary types in chalcopyrite-type thin films and their correlations with film texture and electrical properties. *Thin Solid Films*, 517:2545–2549, 2009.
- [37] C. Persson and A. Zunger. Compositionally induced valence-band offset at the grain boundary of polycrystalline chalcopyrites creates a hole barrier. *Applied Physics Letters*, 87, 2005.
- [38] M. Bodegard, K. Granath, L. Stolt, and A. Rockett. The behaviour of Na implanted into Mo thin films during annealing. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 58:199–208, 1999.
- [39] D. Rudmann, D. Brémaud, H. Zogg, and A. N. Tiwari. Na incorporation into $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ for high-efficiency flexible solar cells on polymer foils. *Journal of Applied Physics*, 97, 2005.
- [40] G. Hanna, S. Schleussner, G. Bilger, H.W. Schock, U. Rau, and J.H. Werner. Na diffusion in the $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{Mo}/\text{glass}$ system. *Proceedings of the 3rd world conference on photovoltaic energy conversion, Vols A-C*, pages 368–371, 2003.
- [41] K. Granath, M. Bodegard, and L. Stolt. The effect of NaF on $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 60:279–293, 2000.
- [42] S. C. Kim, H. Park, E.-W. Lee, J. S. Han, S. H. Lee, C.-W. Jeon, D. Jung, J. Jeong, and W. K. Kim. Role of Na in reaction pathways and kinetics of CuInSe_2 formation from stacked binary precursors. *Thin Solid Films*, 519:7250–7253, 2011.
- [43] Dominik Rudmann. *Effects on sodium on growth and properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films and solar cells*. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zürich, 2004.
- [44] J.-H. Yoon, K.-H. Yoon, J.-K. Kim, W.-M. Kim, J.-K. Park, T. S. Lee, Y.-J. Baik, T.-Y. Seong, and J.-H. Jeong. Effect of the Mo back contact microstructure on the preferred orientation of CIGS thin films. *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2010.
- [45] R.J. Matson, J.E. Granata, S.E. Asher, and M.R. Young. Effects of Substrate and Na Concentration on Device Properties, Junction Formation, and Film Microstructure in CuInSe_2 PV Devices. *Presented at the National Center for Photovoltaics Program Review Meeting Denver, Colorado September 8-11*, 1998.
- [46] K. Sakurai, A. Yamada, P. Fons, K. Matsubara, T. Kojima, S. Niki, T. Baba, N. Tsuchimochi, Y. Kimura, and H. Nakanishi. Adjusting the sodium diffusion into CuInGaSe_2 absorbers by preheating of Mo/SLG substrates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64:1877–1880, 2003.
-

- [47] R. Caballero, C.A. Kaufmann, T. Rissom, A. Eicke, P. Manganiello, and H.W. Schock. Evaluating different Na-incorporation methods for low temperature grown CIGSe thin film on polyimide foils. *Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2011.
- [48] R. Kaigawa, Y. Satake, K. Ban, S. Merdes, and R. Klenk. Effects of Na on the properties of Cu(In,Ga)S₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 519:5535–5538, 2011.
- [49] J. H. Scofield, S. Asher, D. Albin, J. Tuttle, M. Contreras, D. Niles, R. Reedy, A. Tennant, and R. Noufi. Sodium diffusion, selenization, and microstructural effects associated with various Molybdenum back contact layers for CIS-based solar cells. *Proceedings of the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New York*, 1995.
- [50] A. Rockett, K. Granath, S. Asher, M.M. Al Jassim, F. Hasoon, R. Matson, B. Basol, V. Kapur, J.S. Britt, T. Gillespie, and C. Marshall. Na incorporation in Mo and CuInSe₂ from production processes. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 59:255–264, 1999.
- [51] M. A. Contreras, B. Egaas, D. King, A. Swartzlander, and T. Dullweber. Texture manipulation of CuInSe₂ thin films. *Thin Solid Films*, 361-362:167–171, 2000.
- [52] M. Bodegard, L. Stolt, and J. Hedström. The influence of sodium on the grain structure of CuInSe₂ films for photovoltaic applications. *Proceedings of 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam*, pages 1743–1746, 1994.
- [53] P. M. P. Salomé, J. Malaquias, P. A. Fernandes, and A. F. da Cunha. Mo bilayer for thin film photovoltaics revisited. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43:345501, 2010.
- [54] T. J. Vink, M. A. J. Somers, J. L. C. Daams, and A. G. Dirks. Stress, strain, and microstructure of sputter-deposited Mo thin films. *Journal of Applied Physics (a)*, 70:4301–4308, 1991.
- [55] A. Meeder, P. Schmidt-Weber, U. Hornauer, D. Förster, T. Schubert, A. Neisser, S. Merdes, R. Mainz, and R. Klenk. High voltage Cu(In,Ga)S₂ solar modules. *Thin Solid Films*, 519:7534–7536, 2011.
- [56] S. Merdes, D. Abou-Ras, R. Mainz, R. Klenk, M. Lux-Steiner, A. Meeder, H. Schock, and J. Klaer. *submitted*.
- [57] R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk, and M. Ch. Lux-Steiner. Improved performance of thin film solar cells based on Cu(In,Ga)S₂. *Thin Solid Films*, 415:266–271, 2002.
- [58] K. Siemer, J. Klaer, I. Luck, J. Bruns, R. Klenk, and D. Bräunig. Efficient CuInS₂ solar cells from a rapid thermal process (RTP). *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 67:159–166, 2001.
- [59] Ch. von Klopman, J. Djordjevic, E. Rudigier, and R. Scheer. Real-time studies of phase transformations in Cu-In-Se-S thin films: 2. Sulfurization of Cu-In precursors. *Journal of Crystal Growth*, 289:121–133, 2006.
- [60] Axel Neisser. *Gallium as an Isovalent Substitution in CuInS₂ Absorber Layers for Photovoltaic Applications*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2001.
- [61] C.A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, and R. Scheer. Transfer of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control. *Thin Solid Films*, 480-481:515–519, 2005.
- [62] T. Wada, N. Kohara, T. Negami, and M. Nishitani. Growth of CuInSe₂ crystals in Cu-rich Cu-In-Se thin films. *Journal of Materials Research*, 12 (6):1456–1462, 1997.

- [63] R. Klenk, T. Walter, H.-W. Schock, and D. Cuhen. A Model for the Successful Growth of Polycrystalline Films of CuInSe₂ by Multisource Physical Vacuum Evaporation. *Advanced Materials*, 5 (2):114, 1993.
- [64] H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, B. Marsen and. D. Abou-Ras, and H.-W. Schock. Recrystallization of Cu-In-S thin films studied in-situ by energy-dispersive X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 43:1053–1061, 2010.
- [65] H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, B. Marsen, and H.-W. Schock. Recrystallization of Cu-poor CuInS₂ assisted by metallic Cu or Ag. *Journal of Solid State Chemistry*, 183:803–806, 2010.
- [66] E. Macherauch. Zur zweckmäßigen Definition von Eigenspannungen. *HTM*, 28 (3):201–211, 1973.
- [67] H.D. Tietz. Entstehung und Einteilung von Eigenspannungen in Werkstoffen. *Neue Hütte*, 10:371–377, 1980.
- [68] I. C. Noyan, T. C. Huang, and B. R. York. Residual Stress/Strain Analysis in Thin Films by X-ray Diffraction. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 20 (2):125–177, 1995.
- [69] M. F. Doerner and W. D. Nix. Stresses and deformation processes in thin films on substrates. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 14 (3):225–268, 1988.
- [70] J. A. Thornton and D. W. Hoffman. Stress-related effects in thin films. *Thin Solid Films*, 171:5–31, 1989.
- [71] Henry Windischmann. Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 17(6):547–596, 1992.
- [72] Matthias Bicker. *Strukturelle Änderungen in dünnen amorphen Zr-Al-Ni-Cu- und Ta-Si-N-Schichten*. PhD thesis, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2000.
- [73] R. W. Hoffman. Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities. *Thin Solid Films*, 34:185–190, 1976.
- [74] Robert Jens Drese. *In-Situ-Messungen der mechanischen Spannungen in gesputterten Metall- und Oxidschichten*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2005.
- [75] J. Gibmeier, M. Klaus, and B. Scholtes. In-situ investigation of the deformation behaviour of the wrought Mg base alloy AZ31 using energy dispersive synchrotron diffraction. *Materials Science Forum*, 571-572:195–200, 2008.
- [76] B. Buras, W.I.F. Davis, L. Gerward, J.D. Jorgensen, and B.T.M Willis. Energy-dispersive techniques. *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Chapter 2.5:84–88, 2006.
- [77] R. Mainz and R. Klenk. In situ analysis of elemental depth distributions in thin films by combined evaluation of synchrotron x-ray fluorescence and diffraction. *Journal of Applied Physics*, 109, 2011.
- [78] B. Buras and L. Gerward. Application of x-ray energy-dispersive diffraction for characterization of materials under high pressure. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 18:93–138, 1989.
- [79] H. Rodriguez-Alvarez, I.M. Koetschau, C. Genzel, and H.W. Schock. Growth paths for the sulfurization of Cu-rich Cu/In thin films. *Thin Solid Films*, 517:2140–2144, 2009.

- [80] I.M. Kötschau, A. Weber, P. Pistor, I. Lauermann, Ch.-H. Fischer, and H.W. Schock. Advanced X-ray methods for chalcogenide thin film analysis. *Thin Solid Films*, 515:5992–5996, 2007.
- [81] M. Klaus, W. Reimers, and Ch. Genzel. Application of energy-dispersive diffraction to the analysis of highly inhomogeneous residual stress fields in thin film structures. *Powder Diffraction*, 24:S82–S86, 2009.
- [82] R.S. Coelho, M. Klaus, and Ch. Genzel. Throughthickness texture profiling by energy dispersive synchrotron diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 43:1322–1328, 2010.
- [83] Manuela Klaus. *Röntgendiffraktometrische Ermittlung tiefenabhängiger Eigenspannungsverteilung in Dünnschichtsystemen mit komplexen Aufbau*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2009.
- [84] E. Macherauch and P. Müller. Das $\sin^2\psi$ Verfahren der röntgenographischen Spannungsmessung. *Zeitschrift für angewandte Physik*, Band 13, Heft 7:305–312, 1961.
- [85] V. M. Hauk. Stress evaluation on materials having non-linear lattice strain distributions. *Advances in X-Ray Analysis*, 27:101–120, 1984.
- [86] Udo Welzel. *Diffraction Analysis of Residual Stress; Modelling Elastic Grain Interaction*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2002.
- [87] A. Reuss. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik*, 9 (1):49–58, 1929.
- [88] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik*. 1. Aufl., Teubner, Berlin/Leipzig, 1928.
- [89] R. W. Vook and F. Witt. Thermally Induced Strains in Evaporated Films. *Journal of Applied Physics*, 36, 1965.
- [90] J. Hinze and K. Ellmer. In situ measurement of mechanical stress in polycrystalline zinc-oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 88 (5):2443–2449, 2000.
- [91] M. Pletea, R. Koch, H. Wendrock, R. Kaltoven, and O.G. Schmidt. In situ stress evolution during and after sputter deposition of al thin films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:225008, 2009.
- [92] G. G. Stoney. The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London Serie A*, 82:172–175, 1909.
- [93] P. Scherrer. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen*, 2:98–100, 1918.
- [94] E. J. Mittemeijer and P. Scardi. *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [95] R. Delhez, Th. H. de Keijser, and E. J. Mittemeijer. Determination of crystallite size and lattice distortions through x-ray diffraction line profile analysis. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 312:1–16, 1982.
- [96] Th. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, and A. B. P. Vogels. Use of the Voigt Function in a Single-Line Method for the Analysis of X-ray Diffraction Line Broadening. *Journal of Applied Crystallography*, 15:308–314, 1982.

- [97] F. Sanchez-Bajo and F. L. Cumbreira. The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 30:427–430, 1997.
- [98] L. Gerward, S. Morup, and H. Topsoe. Particle size and strain broadening in energy-dispersive x-ray powder patterns. *Journal of Applied Physics*, 47 (3):822–825, 1976.
- [99] Valerie Randle and Olaf Engler. *Introduction to Texture Analysis Macrotexture, Microtexture and Orientation Mapping*. CRC Press LLC, 2000.
- [100] Günther Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 3. Auflage, 2007.
- [101] Labosoft s.c. <http://www.labosoft.com.pl>, Stand 23.01.2012.
- [102] Ch. Genzel. X-ray stress analysis in presence of gradients and texture. *Advances in X-ray Analysis*, 44, 2001.
- [103] M. Birkholz, C. Genzel, and T. Jung. X-ray diffraction study on residual stress and preferred orientation in thin titanium films subjected to a high ion flux during deposition. *Journal of Applied Physics*, 96 (12):7202–7211, 2004.
- [104] M. Klaus, Ch. Genzel, and H. Holzschuh. Residual stress depth profiling in complex hard coating systems by X-ray diffraction. *Thin Solid Films*, 517:1172–1176, 2008.
- [105] Ch. Genzel, I. A. Denks, J. Gibmeier, M. Klaus, and G. Wagener. The materials science synchrotron beamline EDDI for energy-dispersive diffraction analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 578:23–33, 2007.
- [106] Ingwer A. Denks. *Entwicklung einer Methodik zur Erfassung randschichtnaher Eigenspannungsverteilungen $\sigma(z)$ in polykristallinen Werkstoffen mittels energiedispersiver Diffraction*. PhD thesis, Universität Kassel, 2008.
- [107] H. Rodriguez-Alvarez, I. M. Kötschau, and H.-W. Schock. Pressure-dependent real-time investigations on the rapid thermal sulfurization of Cu-In thin films. *Journal of Crystal Growth*, 310 (15):3638, 2008.
- [108] Daniel Abou-Ras, Thomas Kirchartz, and Uwe Rau. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [109] Denis Klemm. *Analyse dünner Schichten mit der optischen Glimmentladungsspektroskopie*. PhD thesis, Technische Universität Dresden, 2008.
- [110] I.A. Denks and Ch. Genzel. Enhancement of energy dispersive residual stress analysis by consideration of detector electronic effects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 262:87–94, 2007.
- [111] I. A. Denks and Ch. Genzel. Improvements in Energy Dispersive Diffraction in respect of Residual Stress Analysis. *Materials Science Forum*, 571-572:189–195, 2008.
- [112] Mark Galassi, Jim Davies, James Theiler, Brian Gough, Gerard Jungman, Patrick Alken, Michael Booth, and Fabrice Rossi. *GNU Scientific Library Reference Manual*. Third Edition, Network Theory Ltd 2009, ISBN: 0-9546120-7-8, 2009.
- [113] D. W. Hoffman and J.A. Thornton. Internal-stresses in Cr, Mo, Ta, and Pt films deposited by sputtering from a planar magnetron source. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 20(3):355, 1982.

- [114] E. Takahashi, S. A. Pethe, and N. G. Dhere. Correlation between preparation parameters and properties of Molybdenum back contact layer for CIGS thin film solar cell. *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2010.
- [115] H. A. Al-Thani, M. Young, S. Asher, and F. S. Hasoon. Microstructure Characterization of Mo Back Contact Used for CIGS Based Solar Cell. *Proceedings of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2008.
- [116] Volker Weihnacht. *Besonderheiten der mechanischen Eigenschaften und der Mikrostruktur dünner, polykristalliner Kupferschichten*. PhD thesis, Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2001.
- [117] C. Kirchlechner, K.J. Martinschitz, R. Daniel, C. Mitterer, and J. Keckes. Residual stresses in thermally cycled CrN coatings on steel. *Thin Solid Films*, 517:1167–1171, 2008.
- [118] L. Karlsson, A. Hörling, M.P. Johansson, L. Hultman, and G. Ramanath. The influence of thermal annealing on residual stresses and mechanical properties of arc-evaporated $\text{Ti}_x\text{N}_{1-x}$ ($x = 0, 0.15$ and 0.45) thin films. *Acta Materialia*, 50 (20):5103–5114, 2002.
- [119] N. Janke, O. Grassmé, and R. Weißmann. Alkali ion migration control from flat glass substrates. *Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology*, 73 (5):143–155, 2000.
- [120] Erwin Riedel and Christoph Janiak. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG Berlin, 7. Auflage, 2007.
- [121] H. V. Tiwary and G. D. Sao. An electrical method for the measurement of thermal expansion of thin films. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 14:1378–1380, 1981.
- [122] Joachim von der Hagen. *Mechanische Spektroskopie an dünnen Kupferschichten*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2001.
- [123] T. W. Kueper and I. D. Bloom. Sealant materials for solid oxide fuels and other high-temperature ceramics. *Proceedings of the 2nd International Conference on Heat Resistant Materials Gatlinburg, Tennessee*, 1995.
- [124] F. Kessler and D. Rudmann. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules. *Solar Energy*, 77:685–695, 2004.
- [125] Thomas P. Seward and Terese Vascott. *High temperature glass melt property database for process modeling*. The American Ceramic Society, 2005.
- [126] A. Misra and M. Nastasi. Limits of residual stress in Cr films sputter deposited on biased substrates. *Applied Physics Letters*, 75:3123–3125, 1999.
- [127] H. Windischmann. An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion -beam sputtering. *Journal of Applied Physics*, 62 (5):1800–1807, 1987.
- [128] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M. Ch. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, and U. Rühle. Solar cells based on CuInS_2 – an overview. *Thin Solid Films*, 480–481:509–514, 2005.
- [129] D. Thomas, R. Mainz, H. Rodriguez-Alvarez, B. Marsen, D. Abou-Ras, M. Klaus, Ch. Genzel, and H.-W. Schock. In-situ studies of the recrystallization process of CuInS_2 thin films by energy dispersive X-ray diffraction. *Thin Solid Films*, 519:7193–7196, 2011.
- [130] T. Schlenker, M. Luis Valero, H.W. Schock, and J.H. Werner. Grain growth studies of thin Cu(In,Ga)Se_2 films. *Journal of Crystal Growth*, 264:178–183, 2004.

- [131] V. Kumar, G. M. Prasa, and D. Chandra. Bulk modulus of ternary chalcopyrite semiconductors. *physica status solidi (b)*, 186:K45–K48, 1994.
- [132] I.V. Bodnar and N. S. Orlova. X-Ray Study of the Thermal Expansion in CuAlS_2 , CuGaS_2 , and CuInS_2 Compounds over the Temperature Range from 90 to 650 K. *physica status solidi (a)*, 78:K59, 1983.
- [133] P. Chaudhari. Grain growth and stress relief on thin films. *The Journal of Vacuum Science and Technology*, 9 (1):520–522, 1971.
- [134] C. V. Thompson and R. Carel. Stress and grain growth in thin films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 44:657–673, 1996.
- [135] P. Pistor, N. Allsop, W. Braun, R. Caballero, C. Camus, Ch.-H. Fischer, M. Gorgoi, A. Grimm, B. Johnson, T. Kropp, I. Lauermann, S. Lehmann, H. Mönig, S. Schorr, A. Weber, , and R. Klenk. Cu in In_2S_3 : interdiffusion phenomena analysed by high kinetic energy X-ray photoelectron spectroscopy. *physica status solidi (a)*, 206 (5):1059–1062, 2009.
- [136] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Hariskos, R. Menner, M. Powalla, S. Schorr, and A.N. Tiwari. Structural and chemical analyses of sputtered In_xS_y buffer layers in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 517:2792–2798, 2009.
- [137] N. Barreau, T. Painchaud, F. Couzinié-Devy, L. Arzel, and J. Kessler. Recrystallization of CIGSe layers grown by three-step processes: A model based on grain boundary migration. *Acta Materialia*, 58:5572–5577, 2010.
- [138] D.L. Beke, I.A. Szabó, Z. Erdélyi, and G. Opposits. Diffusion-induced stresses and their relaxation. *Materials Science and Engineering A*, 387-389:4–10, 2004.
- [139] M. O. Bloomfield, D. N. Bentz, and T. S. Cale. Stress-Induced Grain Boundary Migration in Polycrystalline copper. *Journal of Electronic Materials*, 37 (3):249–263, 2008.
- [140] W. Leitenberger, R. Hartmann, U. Pietsch, R. Andritschke, I. Starke, and L. Strüder. Application of a pnCCD in X-ray diffraction: a three-dimensional X-ray detector. *Journal of Synchrotron Radiation*, 15:449–457, 2008.

Publikationsliste

Publikationen:

- **D. Thomas**, R. Mainz, H. Rodriguez-Alvarez, B. Marsen, D. Abou-Ras, M. Klaus, Ch. Genzel and H.-W. Schock, *In-situ* studies of the recrystallization process of CuInS₂ thin films by energy dispersive X-ray diffraction, Thin Solid Films, 519 (2011), 7193-7196
- Ch. Genzel, I. A. Denks, R. Coelho, **D. Thomas**, R. Mainz, D. Apel, and M. Klaus, Exploiting the features of energy-dispersive synchrotron diffraction for advanced residual stress and texture analysis, J. Strain Analysis Vol. 46 (2011), 615-625
- I. Manke, H. Markötter, C. Tötzke, N. Kardjilov, R. Grothausmann, M. Dawson, C. Hartnig, S. Haas, **D. Thomas**, A. Hoell, C. Genzel and J. Banhart, Investigation of Energy-Relevant Materials with Synchrotron X-Rays and Neutrons, Adv. Eng. Mater. 13, No. 8 (2011), 712-729
- F. Parker, **D. Thomas**, U. Prendergast, A. Conneely, G.M. O'Connor, D. O'Mahony and B. Corbett, Eximer laser induced microstructures on the surface of free standing gallium nitride wafers, Conference Proceedings ICALEO (2008) Paper #M50

Konferenzen:

- MRS – April 2011 – Poster, Titel: Residual stress and grain growth analysis of CuInS₂ thin films by advanced X-ray diffraction
- AWTF 13 Eigenspannungen – Oktober 2010 – Präsentation, Titel: *In-situ* structure- and stress analyses with synchrotron radiation at thin films for the fabrication of solar cells
- EMRS – Juni 2010 – Poster, Titel: In-situ studies of the recrystallization process of CuInS₂ thin films by energy dispersive X-ray diffraction
- SNI – Februar 2010, Berlin – Poster, Titel: Characterization of the microstructure of Cu(In,Ga)S₂ thin films by energy dispersive X-ray diffraction
- 1st International Workshop „*In-situ* Studies with Photons, Neutrons and Electrons Scattering” – September 2009 – Präsentation, Titel: Real time *in-situ* growth studies of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin films

Danksagungen

Ich möchte mich bei allen herzlich bedanken, die mir in den letzten Jahren zur Seite gestanden haben und dadurch zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. H.-W. Schock und Prof. Dr. Ch. Genzel danken, dass ich in der jeweiligen Arbeitsgruppe tätig werden durfte.

Für die Übernahme der Gutachten und das Interesse an dieser Arbeit bedanke ich mich bei Prof. Dr. W. Reimers und Prof. Dr. H.-W. Schock.

Einen besonders großen Dank möchte ich Dr. Roland Mainz und Prof. Dr. Christoph Genzel für die sehr gute Betreuung und die vielen anregenden Diskussionen und Ideen aussprechen. Ohne diese Zusammenarbeit wäre die vorliegende Arbeit wahrscheinlich nicht so entstanden.

Ich danke allen Mitarbeitern der Abteilung Technologie für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich Dr. Alfons Weber für die REM-Aufnahmen und Dr. Daniel Abou-Ras für die EBSD- und EDX-Aufnahmen danken. Jo Klaer, Dr. Björn Marsen und die dazugehörenden Techniker möchte ich für die zahlreich hergestellten Schichten danken. Dank gilt auch Jakob Lauche für die hilfreiche Unterstützung bei der Handhabung der BERTAs.

Der BESSY-Gruppe möchte ich ebenfalls für die sehr gute Arbeitsatmosphäre danken. Dr. Manuela Klaus und Guido Wagener danke ich für die schnelle Hilfe in allen Belangen am ETA und der Beamline. Dr. Rodrigo Coelho danke ich für die Anregungen und fachlichen Diskussionen bei dem Thema Texturen.

Dr. Varvara Efimova vom IFW Dresden möchte ich für die sehr schnell durchgeführten GD-OES Messungen danken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen Mitdoktoranden für die zahlreichen fachlichen und weniger fachlichen Gespräche bedanken. Insbesondere danke ich meinen Mädels Jessy, Melli, Chrissie und Teresa, die mir viele schöne Stunden innerhalb und außerhalb des Instituts beschert haben. Ich bin froh, dass wir es am Ende doch alle geschafft haben bzw. noch schaffen werden!

Nadja Förster verdanke ich, dass die Arbeit keine grammatikalische und Rechtschreib-Katastrophe geworden ist.

Zum Schluss möchte ich natürlich meiner Familie und Freunden für die Unterstützung und Rückhalt danken. Die viele Wochenendarbeit und das viel zu wenig Zeit haben meinerseits haben sie verständnisvoll angenommen! Dr. Sylvio Haas danke ich von ganzem Herzen für die wunderbare Unterstützung und alles was er mir sonst in den letzten Jahren gegeben hat!

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 26.01.2012

Diana Thomas

