

Charakterisierung moderner  
Schichtsysteme und Entwicklung neuer  
Bestimmungsverfahren für deren  
Zusammensetzung

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl. Chem. Rainer Dargel

geboren am 21.08.1976 in Bremerhaven

2007

Referentin: Prof. Dr. Carla Vogt

Koreferentin: PD Dr. Nina Ulrich

Tag der Promotion: 22.06.07

# Zusammenfassung

Um die Funktionsweise moderner Schichtsysteme verstehen und die Beschichtungsprozesse optimieren zu können, sind detaillierte Informationen über den Aufbau und die Zusammensetzung der jeweiligen Schichten erforderlich. In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Schichtsysteme mittels unterschiedlicher, z.T. selbst entwickelter Analysenverfahren charakterisiert.

An magnetoresistiven Silberselenidschichten wurden Dicke und laterale Homogenität der abgeschiedenen Schichten analysiert sowie die stöchiometrische Zusammensetzung in Abhängigkeit der Beschichtungsdauer bestimmt. Unter anderem wurde hierfür ein Verfahren zur kalibrationsgestützten Schichtdickenanalyse mit Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse entwickelt. Dabei konnte eine Abnahme des Silbergehaltes mit zunehmender Schichtdicke beobachtet werden.

Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis von CIGS-Absorberschichten wurden auf den Einfluss eines mit Lack beschichteten Glasfasersubstrates hinsichtlich der Dicke, Homogenität und Zusammensetzung der Absorberschicht untersucht. Zur Bestimmung eventueller Verunreinigungen der CIGS-Schicht im Spurenbereich wurde ein Verfahren zur Tiefenprofilanalyse mittels der nachweisstarken Technik der Massenspektrometrie mit Induktiv-gekoppeltem-Plasma (ICP-MS) unter Verwendung der Probenzufuhr mit Laser-Ablation (LA) entwickelt. Dadurch konnte eine Migration von Natrium und Titan in die Absorberschicht nachgewiesen werden.

Festoxidische Brennstoffzellen wurden hinsichtlich der jeweiligen Dicken und der Homogenität ihres Schichtaufbaus charakterisiert, um diese anschließend zur Evaluierung der neu entwickelten Analysetechnik der Dreidimensionalen-Mikro-Röntgenfluoreszenz zu nutzen. Diese Technik erwies sich als geeignet, den Schichtaufbau nachvollziehen zu können sowie Verunreinigungen durch Hafnium nachzuweisen. Zudem wurde unter experimenteller Bestimmung der Laser-Abtragsraten ein Verfahren zur orts aufgelösten Tiefenprofilanalyse der Zellen mit LA-ICP-MS entwickelt.

Schlagworte: Silberselenidschichten, CIGS-Solarzellen, Festoxidische Brennstoffzellen

# Abstract

In order to understand the functionality of layered systems and to optimize the deposition processes detailed knowledge of structure and composition of the different layers is required. In this work three different layered systems have been characterized by several, in part self-developed analytical techniques.

Thickness and lateral homogeneity of magnetoresistive silver selenide layers have been investigated as well as their stoichiometric composition in dependence on the deposition time. A calibration-based procedure for the determination of the layer-thickness with micro-x-ray-fluorescence (Micro-XRF) has been developed. A decreasing silver concentration with increasing thickness has been observed.

Thin-film solar cells based on CIGS-absorbers have been investigated to investigate the influence of the utilised fibreglass substrate coated with varnish on thickness, homogeneity and composition of the absorber layer. To determine possible trace elements within the CIGS-material a procedure for depth-profiling analysis via laser-ablation inductively-coupled mass spectrometry has been developed. A migration of sodium and titanium from the substrate into the absorber has thus been observed.

Solid oxide fuel cells have been characterized regarding the layer thicknesses and lateral homogeneity in order to use them as evaluation samples for the novel analytical technique of three-dimensional Micro-XRF. This technique proved to be suitable to investigate the layered structure and was sensitive enough to determine sub-percent amounts of hafnium. A procedure for depth-profiling analysis via LA-ICP-MS has been developed by employing experimentally derived ablation rates.

Keywords: Silverselenide-layers; CIGS-solar-cells; solid oxide fuel cells





Meinem Vater



# Inhaltsverzeichnis

|   |           |
|---|-----------|
| INHALTSVERZEICHNIS .....  | I         |
| VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN.....  | III       |
| <b>1 EINLEITUNG .....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER VERWENDETEN ANALYSENTECHNIKEN.....</b>                             | <b>5</b>  |
| 2.1 RÖNTGENSPEKTROSKOPISCHE VERFAHREN .....   | 5         |
| 2.1.1 Analytik auf der Grundlage charakteristischer Röntgenstrahlung.....                           | 5         |
| 2.1.2 Röntgenanalyse mit Elektronenanregung.....  | 6         |
| 2.1.3 Partikel - Induzierte Röntgenemission.....  | 8         |
| 2.1.4 Röntgenfluoreszenzanalyse.....  | 10        |
| 2.1.5 Mikro-RFA.....  | 11        |
| 2.1.6 Dreidimensionale - Mikro-RFA.....   | 13        |
| 2.2 LASERABLATIONS-ICP-MS.....  | 16        |
| 2.2.1 Tiefenprofil-Analysen mit LA-ICP-MS .....   | 17        |
| 2.3 OPTISCHE EMISSIONSSPEKTROSKOPIE.....  | 19        |
| 2.4 KONFOKALE WEIßLICHT-MIKROSKOPIE.....  | 20        |
| 2.5 DEFINITION DER RÄUMLICHEN AUFLÖSUNG .....   | 22        |
| <b>3 MAGNETORESISTIVE SILBERSELENIDSCHICHTEN .....</b>  | <b>25</b> |
| 3.1 THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....   | 25        |
| 3.1.1 Magnetwiderstandseffekte .....  | 25        |
| 3.1.2 Magnetwiderstand im System Silberselenid.....   | 29        |
| 3.1.3 Silberselenidschichten .....  | 31        |
| 3.1.4 Anwendungen für Magnetfeldsensoren.....   | 32        |
| 3.1.5 Zielsetzung der Analysen .....  | 35        |
| 3.2 ANALYSEN DER SILBERSELENIDSCHICHTEN.....  | 36        |
| 3.2.1 Übersicht über die Analysen.....  | 36        |
| 3.2.2 Untersuchungen der Schichtdicken und lateralen Homogenität mit Mikro-RFA .....                | 37        |
| 3.2.3 Untersuchungen zur Schichtzusammensetzung.....  | 44        |
| 3.2.4 Untersuchungen zum Einfluss der Beschichtungsbedingungen auf die Schichtdickenverteilung..... | 48        |
| 3.2.5 Zusammenfassung der Messungen an den Silberselenidschichten .....                             | 53        |
| <b>4 CIGS-SOLARZELLEN .....</b>   | <b>55</b> |
| 4.1 THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....   | 55        |
| 4.1.1 Funktionsweise von Solarzellen.....   | 55        |
| 4.1.2 Aufbau einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle.....  | 59        |
| 4.1.3 Zielsetzungen der Analysen .....  | 67        |
| 4.2 ANALYSEN DER CIGS-SOLARZELLEN .....   | 68        |
| 4.2.1 Analysen mittels EDX, REM und Mikro-RFA.....  | 68        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 4.2.2    | <i>PIXE-Analysen</i> .....  | 78         |
| 4.2.3    | <i>ICP-OES-Analysen</i> .....   | 84         |
| 4.2.4    | <i>Tiefenprofilanalysen mit LA-ICP-MS</i> .....                                   | 93         |
| 4.2.5    | <i>Zusammenfassung der Analysen an den CIGS-Solarzellen</i> .....                 | 112        |
| <b>5</b> | <b>BRENNSTOFFZELLEN</b> .....   | <b>115</b> |
| 5.1      | THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....   | 115        |
| 5.1.1    | <i>Funktionsprinzip</i> .....   | 115        |
| 5.1.2    | <i>Festoxidische Brennstoffzellen</i> .....                                       | 118        |
| 5.1.3    | <i>Aufbau der untersuchten Brennstoffzellen</i> .....                             | 119        |
| 5.1.4    | <i>Techniken zur SOFC-Analytik und Zielsetzung der Untersuchungen</i> .....       | 122        |
| 5.2      | ANALYSEN DER BRENNSTOFFZELLEN .....   | 125        |
| 5.2.1    | <i>Ermittlung der Schichtdicken mittels REM und EDX</i> .....                     | 126        |
| 5.2.2    | <i>Untersuchung der lateralen Homogenität der Schichten durch Mikro-RFA</i> ..... | 129        |
| 5.2.3    | <i>Tiefenprofilanalysen der Brennstoffzellen mit LA-ICP-MS</i> .....              | 130        |
| 5.2.4    | <i>Messungen der Brennstoffzellen mit 3D-Mikro-RFA</i> .....                      | 144        |
| 5.2.5    | <i>Zusammenfassung der Messungen an den Brennstoffzellen</i> .....                | 159        |
| <b>6</b> | <b>ANHANG</b> .....   | <b>161</b> |
|          | DANKSAGUNGEN .....  | 161        |
|          | LITERATURVERZEICHNIS .....  | 163        |
|          | GERÄTEVERZEICHNIS .....   | 169        |
|          | LEBENS LAUF .....   | 173        |
|          | BISHERIGE VERÖFFENTLICHUNGEN .....  | 174        |

# Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen

|                 |  |
|-----------------|--|
| AE              | Auger-Elektronen   |
| AMR             | Anisotroper Magnetwiderstand (engl.: anisotropic magnetoresistance)                    |
| At%             | Atomprozent  |
| BESSY           | Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung                  |
| BSE             | Rückstreu-Elektronen (engl.: backscattered electrons)                                  |
| C               | Kapazität  |
| CIGS            | Cu(In, Ga)Se <sub>2</sub>  |
| CMR             | Kolossaler Magnetwiderstand (engl.: colossal magnetoresistance)                        |
| cps             | Impulse pro Sekunde (engl.: <i>counts per second</i> )                                 |
| E               | Energie  |
| EDX             | Energiedispersive Röntgenanalyse mit Elektronenanregung                                |
| EMR             | Außergewöhnlicher Magnetwiderstand (engl.: extraordinary magnetoresistance)            |
| FF              | Füll-Faktor  |
| FZJ             | Forschungszentrum Jülich   |
| Gew%            | Massenkonzentration  |
| GMR             | Riesiger Magnetwiderstand (engl.: giant magnetoresistance)                             |
| ICP             | Induktiv gekoppeltes Plasma (engl.: <i>Inductively Coupled Plasma</i> )                |
| I <sub>mp</sub> | Der Maximalleistung einer Solarzelle zuzuordnende Strom (engl.: maximum-power current) |
| I <sub>sc</sub> | Kurzschluss-Strom (engl.: short-circuit current)                                       |
| ISFH            | Institut für Solarforschung Hameln   |
| LA              | Laser-Ablation   |
| MR              | Magnetwiderstand (engl.: magnetoresistance)  |
| MS              | Massenspektrometer oder Massenspektrometrie  |
| OES             | Optische Emissions-Spektroskopie   |
| OMR             | Normaler Magnetwiderstand (engl.: ordinary magnetoresistance)                          |
| PE              | Primär-Elektronen  |
| P <sub>mp</sub> | Punkt der Maximalleistung einer Solarzelle (engl.: maximum power point)                |
| q               | elektrische Ladung   |
| R               | Widerstand   |
| RFA             | Röntgenfluoreszenzanalyse  |
| SE              | Sekundär-Elektronen  |
| SEV             | Sekundär-Elektronen-Vervielfacher  |
| SOFC            | Festoxidische Brennstoffzelle (engl.: solid oxide fuel cell)                           |

|            |   |
|------------|---|
| $T$        | Temperatur  |
| $TMR$      | Tunnel Magnetwiderstand (engl.: tunnel magnetoresistance)                                 |
| $V_B$      | Vertrauensbereich   |
| $V_D$      | Diffusionsspannung  |
| $V_{mp}$   | Der Maximalleistung einer Solarzelle zuzuordnende Spannung (engl.: maximum-power voltage) |
| $V_{oc}$   | Leerlaufspannung (engl.: open-circuit voltage)  |
| $Z$        | Ordnungszahl  |
|            |   |
| $g$        | Grad der Entartung eines energetischen Zustandes  |
| $\mu_M$    | Massenabsorptions-Koeffizient   |
| $\eta$     | Wirkungsgrad  |
| $\theta$   | kritischer Winkel der Totalreflektion   |
| $\rho$     | Dichte  |
| $n$        | Anzahl von Parallelanalysen für dieselbe Analysenprobe                                    |
| $x_i$      | Konzentration der i-ten Standardprobe   |
| $\hat{y}$  | Messmittelwert von n Parallelanalysen   |
| $\bar{y}$  | Mittelwert der Messwerte $y_i$ aus dem Kalibrierexperiment                                |
| $\bar{x}$  | Mittelwert der Standardkonzentration $x_i$ aus dem Kalibrierexperiment                    |
| $x_{NG}$   | Nachweisgrenze  |
| $s_y$      | Reststandardabweichung  |
| $b$        | Steigung der Kalibriergeraden   |
| $t_{f1;p}$ | Tabellenwert der t-Verteilung beim Freiheitsgrad $f1$                                     |
| $\hat{x}$  | Über die Kalibrierfunktion berechnete Konzentration der Probe                             |

# 1 Einleitung

Schichtsysteme haben in Forschung, Industrie und Alltag eine enorme Bedeutung erlangt. Durch gezielte Aufbringung funktioneller Schichten lassen sich Oberflächen und Bauteile in ihren Eigenschaften verändern und ermöglichen so zum Teil vollkommen neue Materialeigenschaften. Die Einsatzgebiete von Schichtsystemen reichen dabei vom Korrosions- und Verschleißschutz über die Herstellung reflektionsarmer, schmutzabweisender oder thermochromer Fenster bis zu Diffusionsbarrieren, zum Beispiel in Folienverpackungen für Lebensmittel. Eine große Anzahl von Sensoren, wie Glukosemessgeräte für Diabetiker oder Messgeräte zur Gefahrenabwehr z.B. am Flughafen basiert auf geschichteten Systemen, und auch die moderne Informationstechnologie wäre ohne sie in ihrer jetzigen Form nicht denkbar, da die Basis für die Kernkomponenten von Prozessoren sowie von Speichermedien wie CD, DVD und Festplatten Multischichtsysteme darstellen.

Die Leistungsfähigkeit moderner Schichtsysteme hängt von einer ganzen Reihe an Parametern ab, die je nach Verwendungszweck der Schichten in unterschiedlichem Maße Einfluss auf ihre Qualität nehmen. Im Allgemeinen gehören die Dicke der Schichten, die laterale und vertikale Homogenität des Schichtmaterials sowie dessen Zusammensetzung zu den wesentlichsten Größen. Für das Verständnis der Funktionsweise der Schichten und die Möglichkeit einer umfassenden Kontrolle ihrer Herstellungsbedingungen ist eine genaue Kenntnis dieser Parameter erforderlich, die nur durch die Anwendung moderner Analysetechniken gewonnen werden kann. Auf Grund der Vielfalt der unterschiedlichen Schichtsysteme und den damit einhergehenden vielfältigen Einsatzgebieten kann jedoch keine Technik alleine diese Informationen zugänglich machen; erst die komplementären Informationen verschiedener Techniken können ein vollständiges Bild liefern.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Schichtsysteme untersucht: Magnetoresistive Silberselenidschichten, Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von CIGS-Absorbern und keramische Festoxid - Brennstoffzellen. Diese Systeme unterscheiden sich erheblich hinsichtlich der verwendeten Materialien, ihres Schichtaufbaus und der Schichtdicken, die vom unteren Nanometer-Bereich beim Silberselenid bis zu einer Gesamtdicke von nahezu hundert Mikrometern bei den Brennstoffzellen fast fünf Größenordnungen umspannen. Sie sind Objekte intensiver Forschungsanstrengungen und weisen großes Potential auf, zukünftig eine bedeutende Rolle in Industrie, Forschung und dem täglichen Leben zu spielen. So könnten magnetoresistive Silberselenidschichten die Basis einer neuen

Generation von Magnetfeldsensoren bilden, während Solar- und Brennstoffzellen als Schlüsseltechnologien für eine Energiegewinnung aus regenerativen Quellen und damit als Stützpfeiler einer klimafreundlicheren Energiewirtschaft gelten.

Silberselenidschichten, die mittels gepulster Laserabscheidung (PLD) auf Magnesiumoxid-Substraten aufgetragen wurden, zeigen ein außergewöhnliches Ansprechverhalten auf äußere Magnetfelder und sind potentiell für die Entwicklung neuartiger Magnetfeldsensoren geeignet. Da sich die Zusammensetzung und die Dicke der Schicht erheblich auf das magnetoresistive Verhalten auswirken, ist eine präzise Kontrolle der Abscheidungsbedingungen erforderlich, sowohl im Hinblick auf Dicke und laterale Verteilung der Schichten, als auch hinsichtlich ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung. Die abgeschiedenen Schichten sind mit zehn Nanometern bis zwei Mikrometern sehr dünn und stellen auf Grund der geringen Masse des Materials hohe Anforderungen an die Nachweisempfindlichkeiten der verwendeten Techniken. Unter Verwendung der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse wurde ein Verfahren zur zerstörungsfreien kalibrationsgestützten Schichtdickenanalyse entwickelt, welches außerdem, auf Mikro-RFA-Verteilungsbilder angewendet, quantitative Informationen über die laterale Homogenität der abgeschiedenen Schichten liefern kann. Die Zusammensetzung der Schichten wurde mit optischer Emissionsspektrometrie untersucht, deren Ergebnisse durch Mikro-RFA und Partikel-Induzierte Röntgenemission (PIXE) verifiziert wurden.

Als zweites System wurden Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von CIGS-Absorberschichten untersucht. Im Gegensatz zu bisherigen, auf Glassubstraten basierenden Zellen dienten hier flexible Glasfasergewebe als Substrate, welche auf Grund ihres vorteilhaften Verhältnisses von Fläche und Gewicht sowie der Flexibilität der Zellen neuartige Anwendungen ermöglichen. Infolge der strukturierten Gewebe-Oberfläche ist es jedoch bei diesen Zellen erforderlich, auf das Substrat eine Lackschicht aufzubringen, die die Unebenheiten ausgleicht. Als zusätzliche Komponente birgt dieser Lack die Gefahr, Einfluss auf die für die Effizienz der Solarzelle wesentlichen Parameter der Schichthomogenität und -dicke zu nehmen, sowie eine Migration von Verunreinigungen in die Absorberschicht zu verursachen. Für letzteres wurde eine Methode entwickelt, um mit LA-ICP-MS eine orts aufgelöste Analyse der Schichten mit hinreichender Empfindlichkeit durchführen zu können. Die Stöchiometrie der Schichten wurde nasschemisch mit ICP-OES sowie röntgenspektroskopisch untersucht. Die Dicke und Homogenität der Schichten wurden mit Elektronenmikroskopie sowie röntgenspektroskopisch charakterisiert.

Das dritte System bildeten festoxidische Brennstoffzellen auf der Basis keramischer Werkstoffe. Da die Schichtzusammensetzung bereits Bestandteil umfangreicher Arbeiten

war, lagen hier die Anforderungen auf einer präzisen Charakterisierung der jeweiligen Dicken sowie der lateralen und vertikalen Homogenität dieses Multischicht-Systems. Dies war erforderlich, um die Zellen als Realsysteme für die Evaluierung der neuartigen Analysetechnik der dreidimensionalen Mikro-Röntgenfluoreszenzanalytik nutzen zu können. Darüber hinaus wurde eine Methode zur Tiefenprofilierung mittels LA-ICP-MS entwickelt, um auf der Basis der experimentell bestimmten Abtragsraten der Schichten eine orts aufgelöste Analyse mit hoher Nachweisempfindlichkeit dieser Systeme zu ermöglichen.

Diese Arbeit gliedert sich in einen ersten Teil, in dem zunächst die theoretischen Grundlagen der verwendeten Analysetechniken beschrieben werden, sowie drei weitere Kapitel, die den jeweiligen Schichtsystemen gewidmet sind. In diesen wird zunächst eine kurze Einführung in die Funktionsweise, Anwendungen und die analytischen Fragestellungen gegeben, um anschließend die durchgeführten Messungen und die erhaltenen Ergebnisse zu diskutieren. Am Ende der jeweiligen Kapitel folgen Zusammenfassung sowie abschließende Wertung der Ergebnisse.



## 2 Theoretische Grundlagen der verwendeten Analysentechniken

### 2.1 Röntgenspektroskopische Verfahren

Die in dieser Arbeit verwendeten Röntgenspektroskopie-Techniken basieren auf der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung von Atomen, die zuvor durch eine Energieübertragung in angeregte Zustände angehoben wurden. Die Besonderheiten der verschiedenen Techniken liegen vor allem darin, auf welche Weise diese Anregung erfolgt. Dies hat in erster Linie Auswirkungen auf die erzielbare räumliche Auflösung und das Untergrundsignal, was sich in den unterschiedlichen Nachweisempfindlichkeiten der Techniken widerspiegelt. Im Folgenden wird daher zunächst auf die Prozesse der Röntgenemission eingegangen, auf denen alle hier vorgestellten Methoden beruhen, um anschließend die verschiedenen Techniken in ihren jeweiligen Besonderheiten zu diskutieren.

#### 2.1.1 Analytik auf der Grundlage charakteristischer Röntgenstrahlung

Wenn auf ein kernnahes Elektron eine Energie übertragen wird, die höher ist als dessen Bindungsenergie, so kann dieses Elektron das Atom verlassen und es entsteht ein hochangeregtes und daher instabiles Kation. Durch den Übergang eines Elektrons einer höheren Schale in die entstandene Lücke kann das Atom anschließend in einen energetisch niedrigeren Zustand übergehen und die Energiedifferenz der beiden Zustände als Röntgenquant emittieren. Die Energie des Photons ist dabei von den Energieniveaus der beteiligten Elektronenschalen abhängig. Da diese für jedes Element spezifisch sind, wird auch von charakteristischer Röntgenstrahlung gesprochen, deren Emission die Grundlage für die qualitative Elementanalyse durch Röntgenemission ist.

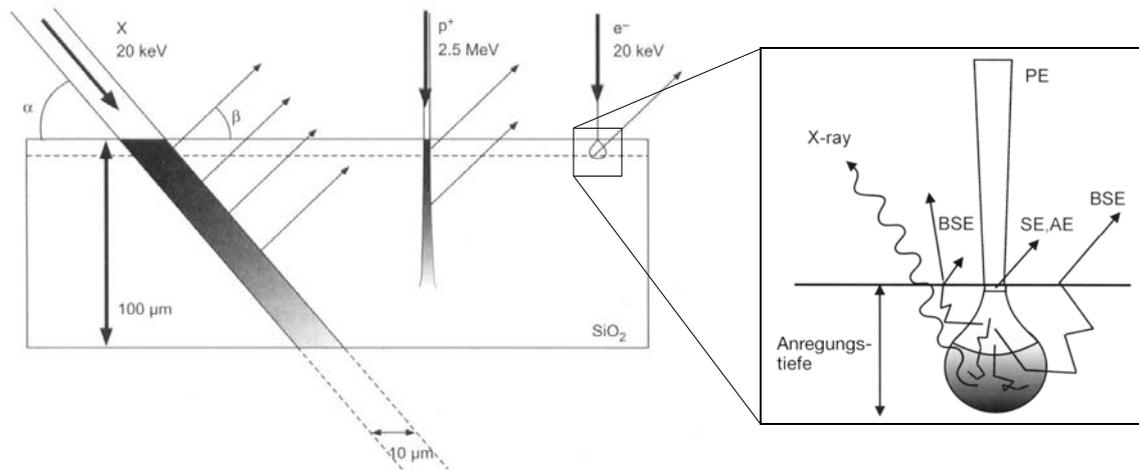
Die Intensität der charakteristischen Strahlung ist proportional zur Anzahl der jeweiligen Atome im Informationsvolumen, weshalb mit den röntgenspektroskopischen Techniken auch quantitative Analysen möglich sind. Die Intensität einer einzelnen Linie hängt darüber hinaus jedoch abgesehen von Mess- und Geräteparametern auch von der atomaren Umgebung der emittierenden Analyten ab. Diese Einflüsse der umgebenden Materie werden als Matrixeffekte bezeichnet, die für eine Korrelation der Röntgenintensität mit den

Elementkonzentrationen berücksichtigt werden müssen. Umgebende Atome beeinflussen die Emission anderer Atome durch Absorption der einfallenden und austretenden Strahlung sowie durch Verstärkung mittels Sekundäranregung <sup>[1]</sup>. Damit bei einer Kalibration diese Matrixeffekte berücksichtigt werden können, muss deshalb ein Kalibrationsstandard in seiner Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe so ähnlich wie möglich sein. Für festkörperspektroskopische Methoden stellt sich generell das Problem, dass passende Referenzmaterialien kaum erhältlich sind. Bei unikalenen Proben in der Forschung ist der Versuch, matrixangepasste Standards käuflich zu erwerben oder selbst herzustellen, in den meisten Fällen aussichtslos. Die Quantifizierung wird daher bei den verwendeten Röntgentechniken in der Regel durch Verwendung mathematischer Modelle durchgeführt, mit denen die gemessenen Röntgenintensitäten unter Einbeziehung der relevanten physikalischen Größen, den sog. Fundamentalparametern, in die entsprechenden Elementkonzentrationen umgerechnet werden. Zu diesen Fundamentalparameter gehören unter anderem die Massenabsorptionskoeffizienten, die Übergangswahrscheinlichkeiten und die jeweiligen Fluoreszenzausbeuten <sup>[2]</sup>, aber auch mess- und gerätespezifische Größen wie die Anregungsenergien und -intensitäten, Detektoreffizienz, spektrale Auflösung bei der gewählten Formungszeit und der Einfallswinkel der Primärstrahlung. Die Möglichkeiten einer derartigen Konzentrationsberechnung werden daher im Wesentlichen dadurch begrenzt, wie genau diese physikalischen Parameter bekannt sind. Die erreichbaren analytischen Genauigkeiten sind dabei von der untersuchten Probe abhängig und liegen für Hauptbestandteile bei einigen Prozent. Die Einbeziehung der Messergebnisse von Proben mit bekannter Zusammensetzung erhöht die erreichbare Richtigkeit dabei meist beträchtlich.

### 2.1.2 Röntgenanalyse mit Elektronenanregung

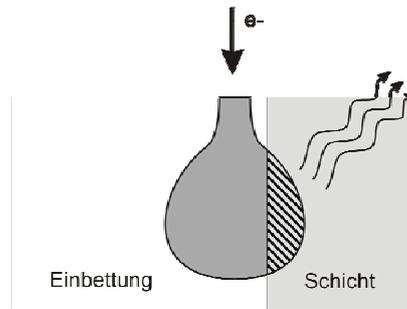
Bei der Röntgenanalyse mit Elektronenanregung (engl.: *energy dispersive x-ray analysis*, EDX) wird die Anregungsenergie durch Elektronen mit Energien zwischen 0,5-30 keV übertragen. Dabei wird nicht nur charakteristische Röntgenstrahlung generiert, sondern es kommt ähnlich wie in einer Röntgenröhre zur Emission von Bremsstrahlung, die einen kontinuierlichen spektralen Untergrund liefert. Dies begrenzt die Nachweisempfindlichkeiten auf etwa 1 g / kg. Die Wechselwirkungen der Primärelektronen (PE) mit Materie sind sehr vielfältig; neben der Röntgenemission kommt es außerdem zur Emission von Sekundärelektronen (SE), rückgestreuten Elektronen (engl.: *backscattered electrons*, BSE), Auger-Elektronen (AE) und Wärme. Die entsprechenden Signale werden dabei jeweils in unterschiedlichen Regionen der Materie erzeugt bzw. aus unterschiedlichen

Tiefen detektiert. Das Informationsvolumen nimmt dabei die Form der sog. „Anregungsbirne“ an, wie sie in Abb. 2-1 rechts gezeigt ist.



**Abb. 2-1:** Eindringtiefen eines 20 keV - Photons, eines 2,5 MeV - Protons und eines 20 keV - Elektrons in eine 100 µm dicke Glasschicht (links) <sup>[2]</sup>. Während es bei der Anregung durch Protonen oder Röntgenstrahlung innerhalb der Probe kaum zu einer Verbreiterung des Strahles kommt, nimmt das Anregungsvolumen bei Elektronen die Form einer Birne an (rechts) <sup>[3]</sup>. Erkennbar sind außerdem die unterschiedlichen Eindringtiefen der verschiedenen Techniken.

Die Eindringtiefe der Primärelektronen, und damit auch die Informationstiefe, aus der die generierten und detektierbaren Photonen stammen, hängt von der Energie der Elektronen und den Materialeigenschaften ab. Mit steigender Elektronenenergie nimmt das Wechselwirkungsvolumen zu, während es mit steigender mittlerer Ordnungszahl der Probe abnimmt. Für Elektronen mit einer Energie von 20 keV beträgt die Eindringtiefe in Kohlenstoff etwa 5 µm, in Blei nur 1,5 µm <sup>[4]</sup>. Die charakteristische Röntgenstrahlung kann auf Grund ihres großen Durchdringungsvermögens aus dem gesamten Anregungsvolumen detektiert werden. Daher ist die erreichbare laterale Auflösung der EDX deutlich niedriger, als es der Durchmesser des Elektronenstrahls von etwa 10 nm erwarten ließe, und beträgt je nach untersuchtem System einige Mikrometer. Dies stellt insbesondere für Querschnittanalysen von Schichtsystemen ein Problem dar, wie es in Abb. 2-2 gezeigt wird:



**Abb. 2-2:** Ausdehnung des Anregungsvolumens auf eine angrenzende Schicht. Der schraffierte Bereich innerhalb der Schicht wird bereits zur Emission charakteristischer Strahlung angeregt, obwohl der Elektronenstrahl die Schichtoberfläche noch nicht erreicht hat.

Obwohl der Elektronenstrahl in Abb. 2-2 die eigentliche Schicht noch nicht erreicht hat, sorgt die Ausbreitung der Elektronen innerhalb der Einbettungsmasse dafür, dass die Probe vorzeitig zur Emission angeregt wird. Dies stellt insbesondere dann ein Problem dar, wenn Proben für die Analyse in Polymerharze eingebettet werden, da diese meist nur aus Elementen mit niedrigen Ordnungszahlen zusammengesetzt sind (in erster Linie H, C, O) und das Anregungsvolumen entsprechend ausgedehnt ist.

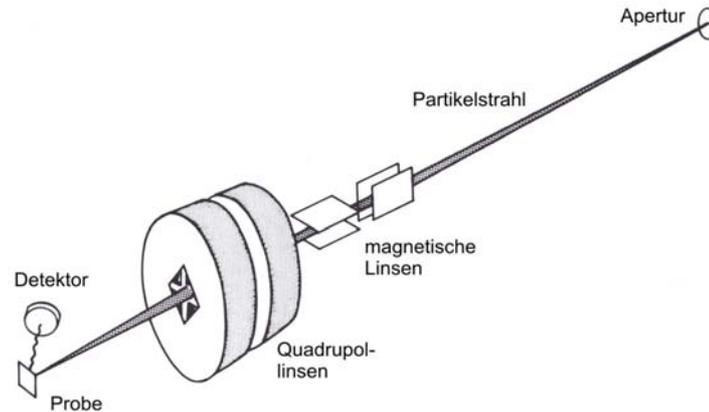
Die in dieser Arbeit angewandte Röntgenanalyse auf der Basis von Elektronenanregung erfolgte ausschließlich an einem System mit energiedispersiver Detektion. Daher kann das allgemein gebräuchliche Kürzel EDX für diese Technik verwendet werden, ohne dass dies zu Verwechslungen mit anderen energiedispersiven Techniken führt.

### 2.1.3 Partikel - Induzierte Röntgenemission

Bei der Partikel - Induzierten Röntgenemission (engl.: *particle induced x-ray emission*, PIXE) werden die Probenatome durch den Beschuss mit hochenergetischen Protonen oder schwereren Ionen wie zum Beispiel Heliumkernen angeregt. Die Partikel besitzen typischerweise Energien von bis zu 3 MeV, die sie innerhalb eines Teilchenbeschleunigers erreichen. Wie bei den EDX-Analysen entsteht dabei neben der charakteristischen Strahlung ein Bremsstrahlungsuntergrund, der jedoch deutlich weniger ausgeprägt ist als bei der Anregung durch Elektronen. Die Intensität der primären Bremsstrahlung ist proportional zum Quadrat der Beschleunigung des Teilchens. Da die wirkenden Coulomb-Kräfte für Elektronen und Protonen gleich sind, die Masse des Protons jedoch fast 2000mal größer ist, verlieren die Protonen durch die stattfindenden quasi-elastischen Stöße nahezu keine Energie. Aus diesem Grund ist die protoneninduzierte Bremsstrahlung vernachlässigbar gering; die Hauptursache für den Bremsstrahlungsuntergrund in PIXE-

Spektren sind Sekundärelektronen, die durch inelastische Wechselwirkungen mit den Protonen erzeugt werden <sup>[5]</sup>. Der deutlich niedrigere Untergrund führt dazu, dass die relativen Nachweisgrenzen der PIXE gegenüber der EDX um etwa zwei Größenordnungen niedriger sind und bei etwa 1-100 mg / kg liegen.

In der Ausführung als Mikro-PIXE wird der Partikelstrahl durch starke Quadrupol-Linsen auf einen Durchmesser von z.T. weniger als 1 µm fokussiert (Abb. 2-3).



**Abb. 2-3:** Schema einer Mikro-PIXE-Anlage <sup>[5]</sup>.

Dies liegt zwar um mehr als eine Größenordnung über dem Strahldurchmesser der Röntgenspektroskopie mit Elektronenanregung; da sich jedoch der Elektronenstrahl im Gegensatz zum Protonenstrahl innerhalb der Probe stark verbreitert (Abb. 2-1), kommt diese nominell höhere Auflösung bei der Elektronenanregung nicht zum Tragen. Daher sind die effektiven räumlichen Auflösungen von EDX und Mikro-PIXE vergleichbar. Auf Grund des geringen Strahldurchmessers und Eindringtiefen von etwa 5-100 µm sind die absoluten Nachweisgrenzen der Mikro-PIXE extrem niedrig und liegen im Bereich von  $10^{-15}$  -  $10^{-16}$  g.

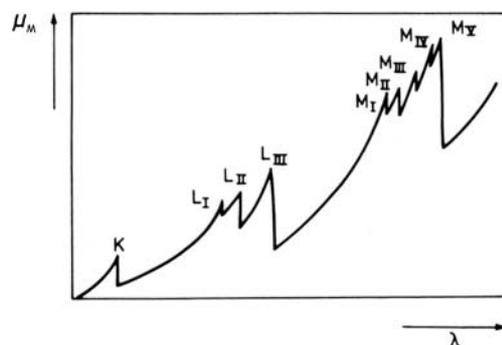
Wie bei anderen festkörperspektroskopischen Methoden können bei der PIXE eine Vielzahl unterschiedlicher, meist fester Proben untersucht werden, wobei der Aufwand der Probenpräparation in der Regel verhältnismäßig gering ist. Vorteilhaft für eine quantitative Bestimmung von Elementkonzentrationen ist jedoch die Anfertigung dünner Schnitte, in denen die Protonen innerhalb eines definierten Volumens nur einen kleinen Teil ihrer Energie verlieren. Dadurch ist die Anregungsenergie innerhalb des Wechselwirkungsvolumens nahezu konstant und die Selbstabsorption der emittierten charakteristischen Strahlung vernachlässigbar gering, was die Quantifizierung stark vereinfacht.

## 2.1.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) erfolgt die Anregung durch die Einstrahlung von Röntgenstrahlung, die in Laborgeräten üblicherweise mit einer Röntgenröhre erzeugt wird. Die Verwendung von elektromagnetischer Strahlung anstelle von hochenergetischen Teilchen hat weitreichende Konsequenzen für die Empfindlichkeit und die Informationstiefe. Da die Photonen nicht durch die elektrischen Felder der Kerne beeinflusst werden, bildet sich kein kontinuierliches Bremsspektrum aus, deshalb ist der Untergrund von RFA-Spektren vor allem im Vergleich zu EDX-Spektren stark reduziert. Dies führt zu verbesserten Signal-zu-Rausch-Verhältnissen, weshalb die Empfindlichkeiten je nach Element um etwa ein bis zwei Größenordnungen unterhalb denen der EDX liegen und sich im Bereich von etwa 10-100 mg / kg bewegen. Die Intensität der einfallenden Strahlung  $I_0$  der Wellenlänge  $\lambda$  nimmt innerhalb einer Probe mit der mittleren Dichte  $\rho$  gemäß dem Lambert-Beerschen-Gesetz (Gl. 2-1) exponentiell mit der Eindringtiefe  $d$  auf die Intensität  $I$  ab <sup>[6]</sup>.

$$I = I_0(\lambda) \cdot e^{-\mu_M \cdot \rho \cdot d} \quad 2-1$$

Der Massenabsorptionskoeffizient  $\mu_M$  berücksichtigt dabei sowohl die Schwächung infolge des photoelektrischen Effektes als auch die, die durch Streuprozesse verursacht wird. Er hängt von der Energie der Strahlung ab und nimmt mit steigender Wellenlänge der Strahlung zu <sup>[1]</sup>. Eine Auftragung von  $\mu_M$  gegen die Wellenlänge zeigt dabei Diskontinuitäten, die sog. Absorptionskanten, die durch die unterschiedlichen Bindungsenergien der Elektronen in den Unterschalen verursacht werden (Abb. 2-4).



**Abb. 2-4:** Abhängigkeit des Massenabsorptionskoeffizienten von der Wellenlänge  $\lambda$  für Elemente mit  $Z > 40$  <sup>[7]</sup>.

Da jedes Element eine einzigartige Elektronenkonfiguration mit jeweils unterschiedlichen Bindungsenergien besitzt, zeigen die Elemente auch charakteristische Absorptionsspektren. Dies ist die Ursache für einen der in der quantitativen Analyse wichtigen Matrixeffekte, da die Intensität der von einem Atom emittierten charakteristischen Strahlung von den einzelnen Absorptionscharakteristiken der umgebenden Matrixatome abhängt.

Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung hängt sowohl von ihrer Energie als auch von den Materialeigenschaften ab und reicht von einigen 10  $\mu\text{m}$  bei schweren Elementen bis zu einigen 1000  $\mu\text{m}$  in leichter Matrix <sup>[2]</sup>. Damit ist die RFA im Gegensatz zur EDX keine oberflächensensitive Methode, und kann auch zur Analyse von „dicken Schichten“ und Multischichtsystemen eingesetzt werden.

Da die Intensität der Fluoreszenzstrahlung proportional zur Anzahl der Atome im Informationsvolumen ist, kann die Röntgenfluoreszenzanalyse zur Bestimmung von Schichtdicken verwendet werden. Dabei wird entweder die mit steigender Schichtdicke zunehmende Schwächung des Substratsignals (Absorptionsmodus) oder die einhergehende Steigerung der Signale der Schichtkomponenten (Emissionsmodus) zur Quantifizierung verwendet <sup>[1]</sup>. Die Schichtdickenbestimmung mit RFA ist seit mehreren Jahrzehnten ein Standardverfahren, sowohl in der Forschung als auch in der Industrie. Mit der Einführung der Röntgenoptiken wurde es möglich, Variationen von Schichtdicken mit einer lateralen Auflösung von einigen 10  $\mu\text{m}$  zu bestimmen, wodurch die Einsatzmöglichkeiten dieser Technik stark erweitert wurden <sup>[8, 9]</sup>.

Es gibt mittlerweile Computerprogramme, die verlässliche Schichtdickenmessungen anhand der emittierten Röntgensignale standardfrei ermöglichen, jedoch erfordert dies genaue Angaben hinsichtlich der Eigenschaften der Schichten, wie die exakten Zusammensetzungen, die Abfolge der Schichten sowie die jeweiligen Dichten. Bei Proben, in denen sowohl die Zusammensetzung als auch die Schichtdicke unbekannt sind, ist daher eine Kalibration mit Proben bekannter Schichtdicke eine geeignete Möglichkeit, den Einfluss der Matrix weitgehend zu berücksichtigen.

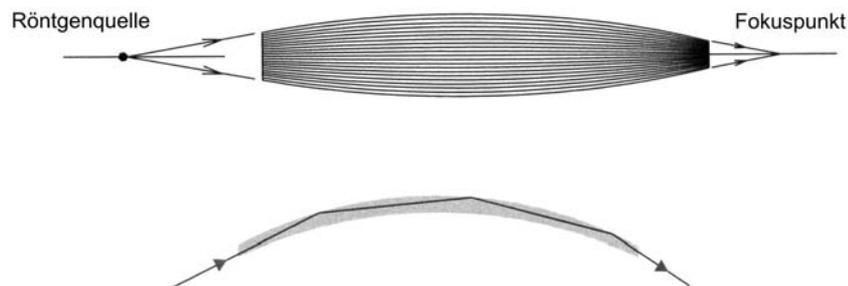
### 2.1.5 Mikro-RFA

Bei der Mikro-RFA wird der primäre Röntgenstrahl durch sog. Röntgenoptiken auf eine Fläche von einigen 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser konzentriert. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Optiken handelt es sich stets um Polykapillar-Optiken, in denen mehrere hunderttausend dünne Glaskapillaren in einem monolithischen Glaskörper zusammengefasst sind. An der Eingangsseite weisen die Kapillaren alle zur Röntgenquelle, an der Ausgangsseite sind sie

auf einen gemeinsamen Punkt ausgerichtet, auf den jede Kapillare einen Teil der Strahlung fokussiert. Der Strahltransport innerhalb der Kapillaren basiert auf dem Phänomen der Totalreflexion, auf dem auch die Lichtleitung in Glasfaserkabeln basiert. Beim Übergang elektromagnetischer Strahlung aus einem optisch dichteren Medium in ein optisch dünneres erfolgt eine Brechung des Strahles. Unterschreitet der Einstrahlwinkel den sog. kritischen Winkel, so wird die Strahlung an der Grenzfläche nahezu verlustfrei reflektiert. Die Größe des kritischen Winkels  $\theta_{krit}$  ist von der Dichte des Glases  $\rho$  abhängig und umgekehrt proportional zur Energie der Strahlung  $E$  (Gl. 2-2).

$$\theta_{krit} [mrad] = \frac{0,02 \cdot \sqrt{\rho [g/cm^3]}}{E [keV]} \quad 2-2$$

Anders als bei sichtbarem Licht ist für energiereiche Strahlung Luft im Vergleich zu Glas das optisch dichtere Medium, daher wird Röntgenstrahlung beim Übergang von Luft zu Glas reflektiert. Man spricht auch von „externer“ Totalreflexion<sup>[10]</sup>.



**Abb. 2-5:** Aufbau einer Polykapillaroptik (oben) und Strahltransport durch Totalreflexion innerhalb einer Hohlkapillare<sup>[11]</sup>.

Für das häufig verwendete Borsilikatglas lässt sich der kritische Winkel mit Gl. 2-3 abschätzen:

$$\theta_{krit} [mrad] = \frac{30}{E [keV]} \quad 2-3$$

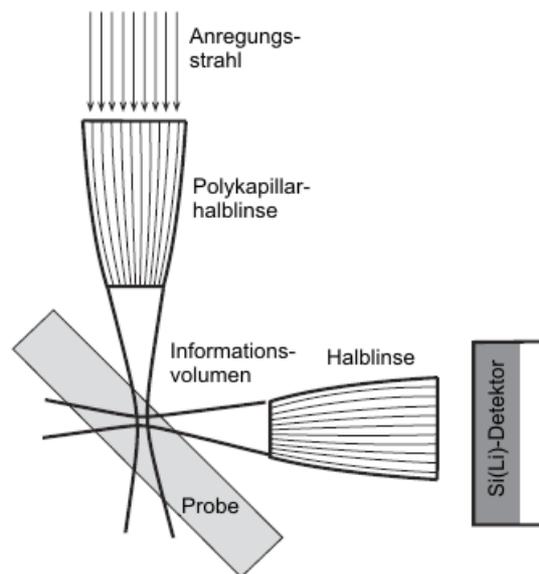
$\theta_{krit}$  liegt somit für Röntgenstrahlung im Energiebereich von 1 - 40 keV etwa zwischen  $1,7^\circ$  -  $0,04^\circ$ . Diese Energieabhängigkeit des kritischen Winkels führt dazu, dass der Durchmesser des Messflecks mit steigender Strahlungsenergie abnimmt, daher ist die

räumliche Auflösung auch von der Wellenlänge der untersuchten Strahlung abhängig. Neben der höheren räumlichen Auflösung führt die Verwendung einer Polykapillarroptik auf Grund ihres großen Einfangquerschnitts zu einer Erhöhung der Intensität am Fokuspunkt um bis zu drei Größenordnungen. Die absoluten Nachweisempfindlichkeiten liegen dabei für Laborgeräte im Picogramm-Bereich <sup>[1]</sup>.

### 2.1.6 Dreidimensionale - Mikro-RFA

Die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse für dreidimensionale Messungen (3D-Mikro-RFA) ist noch eine sehr junge Technik und wurde zum ersten Mal im Jahre 2003 von der Arbeitsgruppe um Birgit Kanngießer vorgestellt <sup>[12]</sup>. Sie ermöglicht durch einen konfokalen Aufbau die Analyse eines definierten Probenvolumens in der Tiefe einer Probe und ist damit vor allem für die Untersuchung von Schichtsystemen interessant.

Der Aufbau entspricht dem der herkömmlichen Mikro-RFA, mit Ausnahme einer zusätzlichen Röntgenoptik, die direkt vor dem Detektor angebracht ist (Abb. 2-6).



**Abb. 2-6:** Schema der 3D-Mikro-RFA <sup>[13]</sup>.

Durch Überlappung der Foki der Anregungs- und der Detektionsoptik wird ein Untersuchungsvolumen definiert, welches die Form eines Ellipsoids besitzt. Das räumliche Auflösungsvermögen wird durch das Volumen des Ellipsoids bestimmt, es ist unter anderem von den verwendeten Kapillarroptiken und der Anregungsquelle abhängig. Idealerweise erfolgt die Anregung durch Synchrotronstrahlung, die wegen ihrer hohen Brillanz und geringen Divergenz Halbwertsbreiten des Informationsvolumens von wenigen 10  $\mu\text{m}$  ermöglicht. Bei der Verwendung von Röhrenstrahlung werden auf Grund der

kugelförmigen Strahlausbreitung Untersuchungsvolumina mit Halbwertsbreiten von derzeit knapp unter 100  $\mu\text{m}$  erreicht. Außerdem sind die Empfindlichkeiten wegen der geringeren Brillanz der Quelle etwa zwei Größenordnungen niedriger. Bei der Verwendung von Synchrotronstrahlung können auf Grund der hohen Parallelität der Strahlung Halblinsen als Anregungsoptiken verwendet werden, die eine höhere Strahlausbeute ermöglichen. Bei Röhrenanregung werden auf Grund der quasi-isotropen Strahlung Vollinseln verwendet. Es ist wichtig zu bemerken, dass das Untersuchungsvolumen außerdem von der Energie der emittierten Strahlung abhängt. Da der kritische Winkel mit zunehmender Energie immer kleiner wird, erfasst die Detektoroptik energiereichere Strahlung aus einem kleineren Bereich als energieärmere, weshalb energiereichere Strahlung eine bessere Ortsauflösung ermöglicht.

Die Ausdehnung des Untersuchungsvolumens kann auf zwei Arten bestimmt werden. Eine dünne Metallfolie wird durch das Untersuchungsvolumen gefahren und die Fluoreszenzintensität gemessen. Aus dem Zählratenverlauf lässt sich die Halbwertsbreite direkt ablesen. Nachteilig an dieser Methode ist, dass sich damit das Anregungsvolumen nur für das Element messen lässt, aus dem die Folie besteht. Aus diesem Grund ist die Messung eines Multielementstandards, z.B. einer Glasprobe, für die Bestimmung der Ausdehnung vorteilhafter. Auch hierbei wird die Probe durch das Volumen gefahren und die Zählratenverläufe der verschiedenen Elemente aufgezeichnet. Dies bietet die Möglichkeit, die Halbwertsbreiten für alle im Standard enthaltenen Elemente simultan zu bestimmen.

Die Informationstiefe wird wie bei der herkömmlichen RFA in erster Linie von der Schwächung der Fluoreszenzstrahlung durch die Matrix bestimmt. Da die Informationstiefe logarithmisch mit der Intensität der Ausgangsstrahlung zunimmt (Gl. 2-1), erhöht sich bei Verwendung von Synchrotronstrahlung nicht nur die Empfindlichkeit, sondern auch die erreichbare Informationstiefe. Die Messungen werden bislang an Luft durchgeführt, daher werden wegen der starken Absorption der Fluoreszenzstrahlung erst für Elemente ab Calcium Informationstiefen von mehreren 10  $\mu\text{m}$  erreicht.

Mittlerweile gibt es weitere Gruppen, die einen konfokalen Aufbau für die Mikro-RFA realisiert haben <sup>[14-16]</sup>. Die Anwendungen dieser Technik liegen bisher vor allem in der zerstörungsfreien Analyse von archäometrischen Proben <sup>[12, 17]</sup>, wo sie z.B. Informationen über den Aufbau von Farbschichten auf Gemälden liefert. Die Ausweitung auf die Lösung quantitativer Fragestellungen erfordert die Entwicklung geeigneter Auswertalgorithmen, die anhand von gut charakterisierten Standardproben die beteiligten Parameter wie das Untersuchungsvolumen, Empfindlichkeit, Detektoreffizienz usw. berücksichtigen können. Die in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffzellen sind Systeme mit einer konkreten

Anwendung und stellen auf Grund der unterschiedlichen Zusammensetzungen, Dicken und Strukturen ihrer Schichten die Technik der 3D-Mikro-RFA vor besondere Herausforderungen. Sie eignen sich daher vor allem für eine Einschätzung der Möglichkeiten dieser Analysenmethode für die Charakterisierung von Schichten, insbesondere im Hinblick auf eine Rekonstruktion der Dicke der Schichten sowie deren Zusammensetzungen.

## 2.2 Laserablations-ICP-MS

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: *inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) in Verbindung mit der Laser-Ablation (LA) kombiniert die Multi-Elementfähigkeit und hohe Nachweisempfindlichkeit der ICP-MS mit einer Probenzufuhr, die eine direkte Analyse von Feststoffen mit hoher räumlicher Auflösung ermöglicht.

Bei der LA-ICP-MS wird durch einen intensiven Laserimpuls Probenmaterial ablatiert und über einen Trägergasstrom in das Massenspektrometer überführt. In Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lasers, seiner Energiedichte und den Eigenschaften der Probe wird dabei Material bis zu einer Tiefe von typischerweise 0,02-5  $\mu\text{m}$  pro Schuss abgetragen <sup>[18]</sup>, insbesondere bei porösen Materialien können die Abtragsraten jedoch auch erheblich höher sein (Kap. 5.2.3).

Der Probeneintrag durch die Laser-Ablation hat verschiedene Vorteile <sup>[19]</sup>:

- Feststoffe können in den meisten Fällen direkt untersucht werden, was das Risiko einer chemischen Kontamination oder eines Verlustes von Probenmaterial deutlich verringert
- Es werden nur geringe Probenmengen benötigt, je nach analytischer Fragestellung reichen z.T. Massen im Pico- bis Femtogramm-Bereich für eine Charakterisierung aus
- Der begrenzte Probenabtrag ermöglicht eine Analyse mit hoher räumlicher Auflösung, typischerweise im Mikrometerbereich. Dadurch können sowohl laterale als auch vertikale Charakterisierungen durchgeführt werden
- Über 80 % der Elemente des Periodensystems sind mit Nachweisgrenzen von z.T. unterhalb des  $\mu\text{g} / \text{g}$  - Bereichs zugänglich
- Im Vergleich zur Analyse von Lösungen treten im Massenspektrum auf Grund der Abwesenheit von Lösungsmitteln weniger Interferenzen durch Molekül-Ionen auf

Details hinsichtlich der Ablationsprozesse, des Aufbaus und der Gerätecharakteristiken verschiedener LA-ICP-MS-Systeme werden in verschiedenen Artikeln beschrieben <sup>[18-20]</sup>.

Die analytischen Möglichkeiten werden bei der Verwendung von Quadrupol-Massenspektrometern durch deren vergleichsweise geringe spektrale Auflösung eingeschränkt. Obwohl isobare Interferenzen im Gegensatz zur Untersuchung von

flüssigen Proben bei der LA-ICP-MS eine geringere Rolle spielen, kann vor allem das Trägergas (in diesem Fall Argon) durch Bildung von Molekül-Ionen die Analysen beeinträchtigen. Dies zeigt sich z.B. bei der Messung von Selenisotopen, deren quantitative Bestimmung auf Grund der Bildung von  $(\text{ArAr})^+$ -Dimeren beeinträchtigt werden. Ein weiteres Problem besteht wie bei allen festkörperspektroskopischen Methoden in der mangelnden Verfügbarkeit geeigneter Standards, die eine quantitative Elementanalytik erheblich einschränkt.

### 2.2.1 Tiefenprofil-Analysen mit LA-ICP-MS

Durch den sukzessiven Abtrag des Probenmaterials ergibt sich die Möglichkeit, die LA-ICP-MS für die Erstellung von Tiefenprofilen zu nutzen. Der Laser arbeitet sich dabei in die Probe hinein, während die transienten Signale tiefenabhängige Informationen über die Probe liefern. Dies lässt sich insbesondere für die Analyse von Schichtsystemen nutzen, jedoch ist die Anzahl veröffentlichter Arbeiten auf diesem Gebiet noch relativ gering<sup>[21-28]</sup>. Dabei stellt sich neben der grundsätzlichen Schwierigkeit, quantitative Elementanalysen mit der LA-ICP-MS durchzuführen außerdem das Problem, die transienten Signale den zugehörigen Informationstiefen zuordnen zu können. Idealerweise sollte jeder einzelne Laserpuls eine reproduzierbare Menge an Probenmaterial ablatieren, so dass sich zwischen der Kratertiefe und der Anzahl der Impulse eine lineare Beziehung ergibt. Die tatsächliche Abtragsrate hängt jedoch vom Material und einer Reihe von Parametern ab, die außerdem die Geometrie des entstehenden Kraters und die transienten Signale beeinflussen. Unter anderem sind dies die eingebrachte Energie pro Fläche (Energiedichte), die Laserwellenlänge, das Verhältnis von Kratertiefe zum Kraterdurchmesser (das sog. Aspektverhältnis) und die Pulsfrequenz<sup>[29]</sup>. Modelle zur Reproduktion der Schichtprofile müssen von diversen Ausgangsvoraussetzungen und Materialeigenschaften ausgehen, die bei realen Systemen naturgemäß nicht immer bekannt sind<sup>[28]</sup>.

Im Folgenden soll auf die Parameter eingegangen werden, die bei den in dieser Arbeit durchgeführten Tiefenprofil-Analysen einer Optimierung bedurften: Die Laserenergiedichte, die Pulsfrequenz und der Durchmesser des Laserstrahls.

Die Energiedichte wirkt sich vor allem auf die Menge des ablatierten Materials aus. Für jedes Material gibt es eine erforderliche Mindestenergiedichte, unterhalb der kein Material abgetragen wird, die sog. Abtragsschwelle. Diese ist vor allem von den Schmelz- und Verdampfungstemperaturen des Materials, von seiner Dichte und Struktur sowie seiner Fähigkeit, das Laserlicht effektiv einzukoppeln, abhängig. Oberhalb der Abtragsschwelle führt eine Steigerung der Energie zu einem erhöhten Materialabtrag. Für eine

Tiefenprofilierung ist es wichtig, dass das Material repräsentativ für das Schichtsystem ablatiert wird, das ablatierte Material muss also die Zusammensetzung der Probe widerspiegeln, ohne dass bestimmte Komponenten bevorzugt abgetragen werden. Die Energiedichte muss somit ausreichen, alle Komponenten innerhalb der Schichten gleichmäßig abzutragen, während sie andererseits auch nicht zu hoch sein darf, da ansonsten pro Laserimpuls zuviel Material verdampft und sich die Tiefenauflösung verschlechtert.

Die Spotgröße bestimmt vor allem das Volumen des ablatierten Materials und in der räumlich aufgelösten Analyse die maximal erreichbare laterale Auflösung. Laserspots bis etwa vier Mikrometer erlauben hohe laterale Auflösungen, reduzieren jedoch auf Grund der geringen ablatierten Probenmenge die Nachweisempfindlichkeit. In der Tiefenprofilierung ergibt sich bei kleinen Spotgrößen zusätzlich das Problem, dass das Aspektverhältnis sehr schnell ungünstig wird. Wird die Kratertiefe im Vergleich zu seinem Durchmesser zu groß, nimmt der Krater auf Grund der gaussförmigen Intensitätsverteilung des Laserstrahls nach und nach eine trichterförmige Geometrie an<sup>[29]</sup>. Bei zu schmalen und tiefen Krater kann das ablatierte Material zudem nicht mehr effizient aus diesem abtransportiert werden, weshalb die ablatierte Menge pro Schuss immer mehr abnimmt. Generell sollte das Aspektverhältnis stets unterhalb von 1,5 sein, um Tiefenprofile zu erstellen<sup>[29]</sup>.

Die Pulsfrequenz beeinflusst in der Tiefenprofilanalyse sowohl die Güte des Signals als auch die Tiefenauflösung. Bei einer hohen Schussfrequenz gelangt sehr schnell und kontinuierlich viel Probenmaterial in das Massenspektrometer, daher steigt die Signalintensität und das detektierte Signal wird rauschfreier. Da jedoch innerhalb einer kurzen Zeit große Kratertiefen erreicht werden, können die einzelnen Signale immer schlechter einer bestimmten Tiefe zugeordnet werden. Außerdem ergibt sich die Gefahr einer Vermischung des Materials aus unterschiedlichen Tiefen innerhalb der Transportschläuche, wodurch die Tiefenauflösung sinkt<sup>[30]</sup>. Bei niedrigen Schussfrequenzen hingegen kann theoretisch sehr genau bestimmt werden, ab wann welche Schicht ablatiert wird; das Signal wird jedoch zunehmend verrauschter und kann bei sehr niedrigen Frequenzen sogar die einzelnen Schüsse im transienten Signal wiedergeben.

## 2.3 Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie (engl.: *optical emission spectroscopy*, OES) ist eine leistungsfähige Methode zur Elementanalyse. In Verbindung mit dem induktivgekoppelten Plasma ermöglicht sie die Bestimmung von Elementgehalten im ppm- bis ppb-Bereich. Sie basiert auf der Anregung von Valenzelektronen durch elektromagnetische Strahlung im sichtbaren bis ultravioletten Spektrum. Die Elektronen werden durch einen Energieeintrag aus dem Grundzustand in höher liegende Orbitale angeregt und die Atome dadurch in einen instabilen Zustand versetzt. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Zuständen wird nach kurzer Zeit durch die Emission eines Photons mit diskreter Wellenlänge wieder abgegeben. Die Energie des Photons hängt von der Elektronenkonfiguration des Atoms ab und ist daher für eine Element- oder Ionensorte spezifisch. Die Intensität der Linien hängt unter anderem von der Konzentration des Analyten in Lösung und vom Besetzungsunterschied zwischen Grund- und angeregtem Zustand ab. Der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Besetzungszustände, der Temperatur  $T$  und der Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den beiden Zuständen im thermischen Gleichgewicht wird durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben (Gl. 2-4).

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \cdot \exp \frac{-\Delta E}{kT} \quad 2-4$$

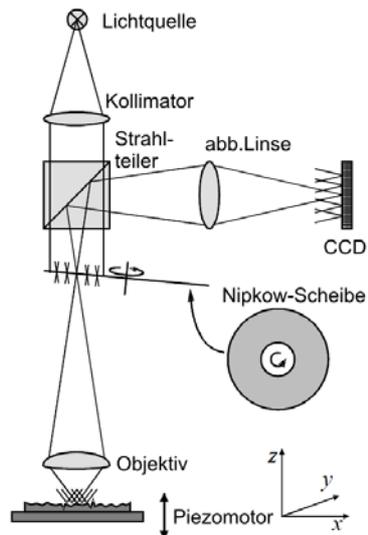
Dabei geben  $g_0$  und  $g_1$  die Entartungen der beteiligten Energieniveaus an. Die Linienbreiten sind mit etwa 0,001 nm sehr schmal und erlauben die simultane Messung von meist mehr als 60 Elementen. Da die Emissionsintensität bei einer charakteristischen Wellenlänge proportional zur Konzentration dieses Elementes in der Probe ist, ergibt sich die Möglichkeit für quantitative Bestimmungen; der lineare Kalibrationsbereich reicht dabei über etwa fünf Größenordnungen. Die Verwendung eines Plasmas zeigt gegenüber konventionellen Anregungsquellen verschiedene Vorteile. Auf Grund der hohen Temperaturen von etwa 4000 K bis 8000 K ist die Empfindlichkeit der Methode bei Verwendung eines ICP erheblich gesteigert. Die Plasmabedingungen zeichnen sich durch eine hohe Reproduzierbarkeit aus, so dass chemische Störungen wie die Bildung von Analytoxyden und -hydroxyden sowie Matrixeffekte erheblich reduziert werden. Die Nachweisgrenzen für ICP-OES liegen dadurch für die meisten Elemente zwischen 500-1000 ppb <sup>[6, 31, 32]</sup>.

## 2.4 Konfokale Weißlicht-Mikroskopie

Bei der konfokalen Mikroskopie wird der Kontrast mikroskopischer Aufnahmen erhöht, indem das Informationsvolumen auf einen sehr kleinen Bereich begrenzt wird. Durch die konfokale Anordnung werden Signale, die nicht im Fokusbereich liegen, unterdrückt, so dass Untergrundsignale durch Streulicht vermindert werden.

Bei einem herkömmlichen Mikroskop wird die Abbildung aus der fokussierten Ebene durch Signale überlagert, die außerhalb dieser Fokalebene liegen. Dadurch ergibt sich ein Kontrastverlust, der die Abbildungsqualität verringert. Bei einem konfokalen Mikroskop wird Licht durch ein Mikroskopobjektiv auf einen kleinen Bereich der Probe fokussiert, an deren Oberfläche reflektiert und durch das gleiche Objektiv auf eine Lochblende abgebildet, von der aus es auf einen Detektor gelangt. Die Foki von Anregung und Detektion überlagern sich, sie liegen „konfokal“. Signale von außerhalb der Fokalebene werden somit zum einen nicht effektiv beleuchtet und zum anderen nicht detektiert, da sie nicht auf die Blende fokussiert werden.

Dieser tiefendiskriminierende Effekt kann genutzt werden, um aus einer sehr kleinen Umgebung der Schärfenebene des Mikroskop-Objektivs die Koordinaten eines Oberflächenpunktes zu ermitteln. Durch Vergleich der Fokalebenen können Höhenunterschiede auf der Probenoberfläche mit sehr hoher Tiefenauflösung im nm-Bereich vermessen werden. Da jedoch in dieser Anordnung immer nur ein Punkt gemessen werden kann, kann ein Bild der gesamten Oberfläche nur durch Erstellen eines Messrasters über die Probe erstellt werden, was sehr lange Messzeiten zur Folge hat. Eine wesentliche Erweiterung des Verfahrens stellt daher die sog. Nipkow-Scheibe dar, in der mehrere tausend Löcher spiralförmig angeordnet sind. Diese Löcher wirken bei einer Beleuchtung mit Weißlicht wie viele tausend Punktlichtquellen und konfokale Blenden. Durch Rotation der Scheibe entfällt das laterale Scannen der Probe, für topographische Messungen ist nur noch ein axialer Scan notwendig. In Abb. 2-7 ist der Aufbau des verwendeten Weißlicht-Mikroskops skizziert:

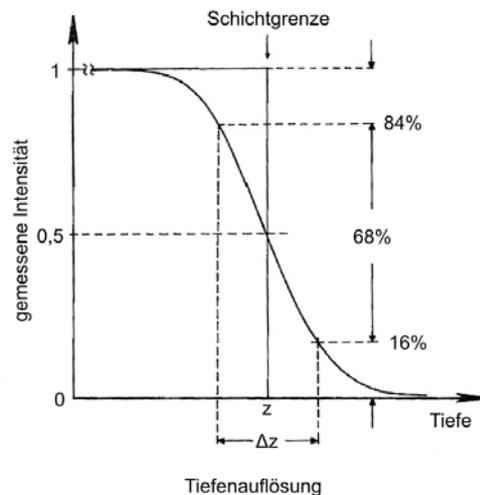


**Abb. 2-7:** Schematischer Aufbau eines konfokalen Weißlicht-Mikroskops <sup>[33]</sup>

Die Strahlung der Lichtquelle wird durch einen Kollimator parallelisiert und durch einen halbdurchlässigen Spiegel auf die Nipkow-Scheibe geleitet. Durch die Rotation der Scheibe wird die Öffnung und damit der Strahlengang gewechselt, was in Abb. 2-1 an den skizzierten Kreuzen auf der Scheibe, der Probe und dem Detektor erkennbar ist. Ein Objektiv fokussiert das Licht auf einen Punkt in der Fokalebene, die Probe reflektiert die Strahlung, die wieder durch das Objektiv und anschließend durch dieselbe Blendenöffnung auf der Nipkow-Scheibe geht. Nur Punkte, die in der Fokalebene liegen, werden effektiv beleuchtet, und nur deren Licht kann die Blende passieren. Der Strahlteiler leitet das Licht durch eine abbildende Linse auf den CCD-Detektor. Eine entsprechende Datenverarbeitung liefert eine topographische Abbildung der Oberflächenstruktur.

## 2.5 Definition der räumlichen Auflösung

Die räumliche Auflösung ist ein Maß für die Fähigkeit eines Messverfahrens, zwischen zwei unterschiedlichen und voneinander scharf abgegrenzten Gebieten zu unterscheiden. Wird z.B. mittels Mikro-RFA ein Linienscan über einen scharfen Übergang zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichen elementaren Zusammensetzungen durchgeführt, so sollte die Auftragung der charakteristischen Röntgensignale gegen die Meßstrecke theoretisch ein Stufenprofil ergeben. In der Praxis erhält man jedoch ein mehr oder weniger stark „verschmiertes“ Signal, welches die Form einer Fehlerfunktion annimmt <sup>[34]</sup>. Dies hat je nach verwendeter Technik verschiedene Ursachen, z.B. bei der Mikro-RFA in der nicht vernachlässigbaren Ausdehnung des Messflecks oder in einer Vermischung der Signalträger auf dem Weg zum Detektor, wie in den Transportschläuchen der LA-ICP-MS. Nach einer Empfehlung der IUPAC <sup>[35]</sup> wird die Tiefenauflösung  $\Delta z$  als die Strecke auf der x-Achse definiert, die zwischen 16 % und 84 % der gaussförmig verlaufenden Signalintensität liegt:



**Abb. 2-8:** Definition der räumlichen Auflösung <sup>[35]</sup>.

Dieses Verfahren wird auch als „ $2\sigma$ “-Verfahren bezeichnet ( $\Delta z \approx 2\sigma$ ) und ist sowohl für laterale Profilmessungen als auch für Tiefenprofilanalysen verwendbar.

Der Parameter  $\Delta z$  entspricht nicht den ebenfalls gebräuchlichen „Geräteauflösungen“, die meist nur für bestimmte Geräteparameter und z.T. bestimmte Proben gelten. So wird die Spotgröße eines Mikro-RFA-Gerätes standardgemäß über den Intensitätsverlauf der  $MnK_{\alpha}$ -Linie bestimmt, der sich aus einem Scan über die scharfe Kante eines manganhaltigen Bleches ergibt. Da der kritische Winkel der innerhalb der Kapillaroptik

stattfindenden Totalreflektion von der Energie der detektierten Röntgenstrahlung abhängt, wird sich die auf diese Weise bestimmte Spotgröße jedoch von der für andere Linien unterscheiden, was in dieser Arbeit vor allem für die Messungen mit der dreidimensionalen Mikro-RFA in Kapitel 5.2.4 wichtig wird. Im Gegensatz dazu kann die räumliche Auflösung  $\Delta z$  direkt aus den vorgenommenen Messungen für jedes Signal getrennt bestimmt werden. Sie enthält daher sowohl Informationen über die verwendete Analysetechnik als auch über die Probe selbst, etwa dass der Phasenübergang eben nicht ideal scharf verläuft, sondern dass an der Grenze ein Konzentrationsgradient oder Ähnliches auftritt.

Diese rein phänomenologische Definition der Ortsauflösung dient in erster Linie zum Vergleich von Ergebnissen verschiedener Arbeiten und Autoren. Als relatives Maß ist  $\Delta z$  ein geeignetes quantitatives Entscheidungskriterium, um z.B. bei Lateralscans aus verschiedenen Intensitätsverläufen die bestmöglichen Bedingungen zur Bestimmung von Schichtdicken zu wählen.

Eine alternative Definition der Ortsauflösung ergibt sich aus der sog. Tangentenmethode, bei der der Abstand auf der Ortsachse zwischen dem Schnittpunkt der steilsten Tangente zu Beginn des Signalabfalls mit der Tangente auf dem oberen Plateau und dem Schnittpunkt der steilsten Tangente mit der Tangente des unteren Plateaus die Ortsauflösung angibt<sup>[36]</sup>. Da das  $2\sigma$ -Verfahren jedoch von der IUPAC empfohlen wird und gerade bei stark verrauschten Signalen einfacher anzuwenden ist, wird in dieser Arbeit auf dieses Verfahren zurückgegriffen.



## 3 Magnetoresistive Silberselenidschichten

### 3.1 Theoretische Grundlagen

Seit 1997 ein ungewöhnlich hoher und linearer Magnetwiderstandseffekt in silberreichem Silberselenid entdeckt wurde <sup>[37]</sup>, gilt dieses Material als eines der vielversprechendsten Materialien für die Entwicklung einer neuen Generation von Magnetfeldsensoren. Insbesondere in miniaturisierter Form könnten Silberselenid-Sensoren große Bedeutung in der Forschung, aber auch als Festplatten-Leseköpfe in Magnetspeichermedien oder Positionsmesser z.B. in der Automobil-Industrie erlangen, wenn es gelingt, die erforderlichen dünnen Schichten im Hinblick auf die Stöchiometrie und die Schichtdicke präzise und reproduzierbar herzustellen.

Im Folgenden werden zunächst die verschiedenen bekannten Magnetwiderstandseffekte beschrieben, um dann das magnetoresistive Verhalten von Silberselenid und dessen mögliche Anwendungen zu diskutieren. Zum Schluss soll auf die Notwendigkeit einer geeigneten Analytik eingegangen werden, um das technische und wissenschaftliche Potential nutzen zu können.

#### 3.1.1 Magnetwiderstandseffekte

Als Magnetwiderstandseffekt oder Magnetoresistenzeffekt (MR-Effekt) wird die durch ein äußeres Magnetfeld hervorgerufene Änderung des elektrischen Widerstandes  $\omega$  bezeichnet. Diese wird zumeist auf den feldfreien Widerstand normiert und dann als Magnetwiderstand MR, (engl.: *magnetoresistance*) angegeben <sup>[38]</sup>.

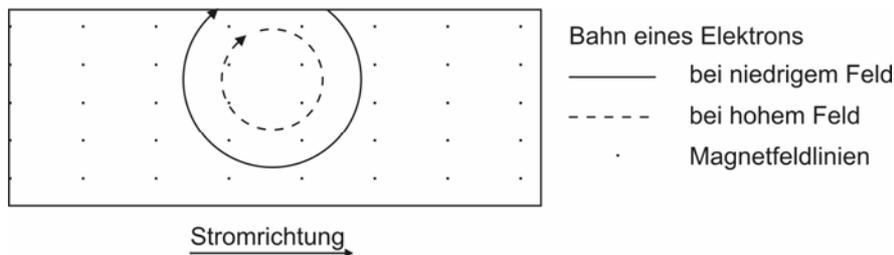
$$MR = \frac{\Delta\omega}{\omega_{B=0}} = \frac{\omega - \omega_{B=0}}{\omega_{B=0}} \quad \mathbf{3-1}$$

Liegt das äußere Magnetfeld senkrecht zur Stromrichtung, spricht man vom transversalen, bei paralleler Orientierung vom longitudinalen MR-Effekt. Während sich bei nicht-magnetischen Leitern der Einfluss eines äußeren Magnetfeldes auf den elektrischen Widerstand durch den klassischen Hall-Effekt beschreiben lässt, gibt es in magnetischen Materialien auf Grund der Wechselwirkungen der starken inneren Magnetfelder mit mobilen Elektronen zusätzliche MR-Effekte, die auf sehr unterschiedlichen Mechanismen beruhen. Um das magnetoresistive Verhalten von Silberselenid einordnen zu können,

sollen hier zunächst die verschiedenen MR-Effekte im Überblick beschrieben werden und anschließend der MR von Silberselenid diskutiert werden.

### 3.1.1.1 Normaler MR-Effekt (OMR)

In nichtmagnetischen Leitern tritt der vergleichsweise kleine „normale“ MR (engl.: *ordinary magnetoresistance*, OMR) auf, der auf dem klassischen Hall-Effekt beruht. Durch Anlegen eines transversalen Magnetfeldes wirkt auf bewegte Ladungsträger die Lorentz-Kraft senkrecht zur Stromrichtung, die sie auf gekrümmte Bahnen, die sog. Landaubahnen, zwingt. Infolgedessen muss das geladene Teilchen eine größere Strecke zurücklegen, um den Leiter zu durchqueren, die Anzahl der Stöße mit dem Gitter nimmt zu und der elektrische Widerstand erhöht sich. Der OMR wird in sog. Hall-Sensoren zur Bestimmung der Magnetfeldstärke ausgenutzt. Bei Leitern mit kleinen Dimensionen wie Drähten mit geringen Durchmessern oder dünnen Schichten muss in die Betrachtung des OMR-Effektes die vermehrte Streuung an den Oberflächen einbezogen werden. Dieser sog. „size-effect“ führt dazu, dass der Widerstand im Vergleich zu Bulk-Proben mit der Magnetfeldstärke zunächst ansteigt<sup>[39]</sup>, bei größeren Feldstärken jedoch wieder abnimmt, da die Landaubahnen dann so klein werden, dass sich die Anzahl der Stöße mit der Oberfläche wieder reduziert (Abb. 3-1).



**Abb. 3-1:** Vereinfachtes Bild des „size-effects“ in einer dünnen Schicht bei hohem und niedrigem Magnetfeld. Das Magnetfeld steht senkrecht auf der Papierebene. Bei hohen Feldstärken reduziert sich der Radius der Landaubahnen und die Anzahl der Stöße nimmt wieder ab, weshalb die Leitfähigkeit ansteigt.

### 3.1.1.2 Anisotroper Magnetwiderstand (AMR)

In einem ferromagnetischen Material hängt der Magnetwiderstand von der relativen Orientierung der Magnetisierung und der Stromrichtung ab, er verhält sich also anisotrop. Die inneren magnetischen Momente richten sich nach der relativen Orientierung des

angelegten Magnetfeldes aus und beeinflussen dadurch die Streuquerschnitte der Rumpfelektronen. Dadurch kann der Widerstand des Leiters erhöht oder erniedrigt werden, der AMR-Effekt kann also positiv oder negativ sein. Der AMR-Effekt wird seit etwa 1990 in Festplatten-Leseköpfen eingesetzt, da er jedoch in diesen Anwendungen mit etwa 2,5 % recht klein ist, basieren moderne Magnetspeicher mittlerweile fast ausschließlich auf dem GMR- und TMR-Effekt<sup>[40]</sup>.

### 3.1.1.3 Riesen-Magnetwiderstand (GMR)

An Systemen, bei denen zwei ferromagnetische Schichten durch ein nichtmagnetisches Metall getrennt werden, ist dem AMR ein zusätzlicher, viel größerer Effekt überlagert. Der Mechanismus beruht auf der Ausrichtung der zunächst ungerichteten Magnetisierung der ferromagnetischen Komponente, wodurch die Gesamtmagnetisierung in die parallele Ausrichtung mit geringerem elektrischen Widerstand übergeht. Damit kann der Widerstand bei tiefen Temperaturen um bis zu 45 % abnehmen, was zu der Bezeichnung „Riesen“-Magnetwiderstand (engl.: *giant-magnetoresistance*, GMR) führte<sup>[41, 42]</sup>. Seit 1998 lösen GMR-Leseköpfe die älteren AMR-Köpfe in Festplattensystemen ab, da ihre höhere Empfindlichkeit und geringe Größe das Auslesen von sehr viel kleineren und dichteren Bitmustern ermöglicht. In sog. „spin-valve“-Strukturen werden dabei Widerstandsänderungen von etwa 5 – 20 % erreicht<sup>[40]</sup>.

### 3.1.1.4 Tunnel-Magnetwiderstand (TMR)

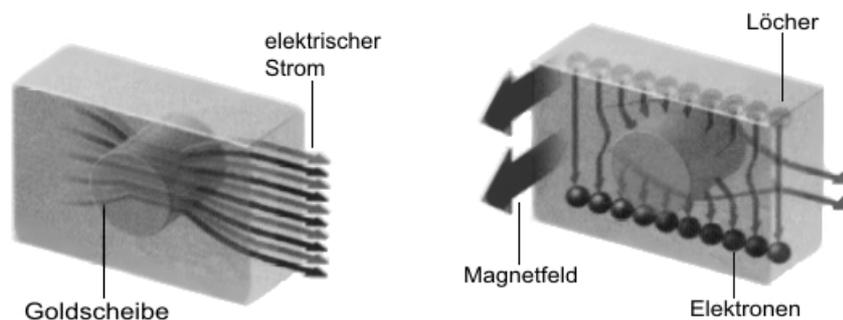
TMR-Systeme sind ebenfalls aus ferromagnetischen Schichten aufgebaut, zwischen denen sich hier jedoch eine nur 1-2 nm dünne Isolatorschicht aus z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  befindet. Bei Anlegen einer Spannung senkrecht zur Schichtebene können Elektronen aus dem Leitungsband des einen Ferromagnetikums in das Leitungsband des zweiten tunneln. Der Stromfluss hängt von der Höhe der Potentialbarriere ab, die im Wesentlichen von Material und Dicke der Isolatorschicht bestimmt wird. Elektronen können nur in freie Energiezustände nahe der Fermi-Kante der zweiten Elektrode übergehen. Die Anzahl der freien Plätze ist wesentlich größer, wenn beide Schichten durch ein äußeres Magnetfeld parallel magnetisiert werden, da sich andernfalls die relative Lage der Energiebänder verschiebt und die Übergangswahrscheinlichkeit sinkt<sup>[40, 43]</sup>. Der Effekt ist positiv und kann bei kleinen Magnetfeldern von etwa  $10^{-2}$  T bis zu 40 % betragen, er ist damit also etwa doppelt so groß wie der GMR-Effekt<sup>[44]</sup>.

### 3.1.1.5 Kolossaler Magnetwiderstand (CMR)

An oxidischen Perowskiten, die sich von  $\text{LaMnO}_3$  ableiten lassen, wurde der sog. „Kolossale Magnetwiderstandseffekt (engl.: *colossal magnetoresistance*, CMR) gefunden <sup>[45-47]</sup>. Durch Ersatz des dreiwertigen Lanthans durch zweiwertiges Calcium oder Strontium lässt sich das Ausgangsmaterial p-dotieren und geht dabei von einem Hochtemperatur-Isolator zu einem ferromagnetischen Material über. Nahe der Übergangstemperatur wird ein sehr hoher Magnetwiderstandseffekt beobachtet, der je nach Material mehrere hundert Prozent betragen kann. Noch ist nicht abschließend geklärt, worauf dieser Effekt beruht, die Ursache wird in der Wechselwirkung der bewegten Leitungselektronen mit komplizierten magnetischen Strukturen, sog. „spin helices“, gesucht. Die große Widerstandsänderung soll auf eine durch das äußere Magnetfeld verursachte Materialänderung vom Isolator zum elektrischen Leiter zurückzuführen sein. Dieser MR-Effekt ist somit ein negativer Effekt und tritt bei den meisten Materialien erst bei Feldstärken ab etwa 1-5 Tesla auf. Charakteristisch für den CMR ist seine starke Temperaturabhängigkeit, er tritt nur innerhalb eines sehr begrenzten Temperaturintervalls und meist erst weit unter Raumtemperatur auf. Daher gibt es bisher noch keine konkreten Anwendungen dieses Effektes.

### 3.1.1.6 Aussergewöhnlicher Magnetwiderstand (EMR)

Der außergewöhnliche Magnetwiderstand (engl.: *extraordinary magnetoresistance*, EMR) wurde in mit Tellur dotierten InSb-Schichten gefunden, in die lithographisch Scheiben aus Gold eingebettet wurden (Abb. 2-1) <sup>[48]</sup>.



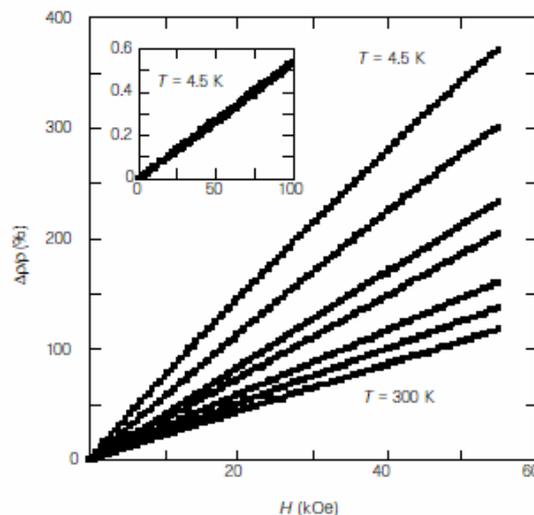
**Abb. 3-2:** Prinzip des EMR-Effekt in InSb. Das Magnetfeld erzeugt ein zusätzliches Feld senkrecht zur Stromrichtung. Die Ladungsträger werden auf Bahnen um die eingelagerte Goldscheibe gezwungen, woraufhin der Widerstand zunimmt <sup>[49]</sup>.

Die Metallscheibe im Halbleiter stört die elektrischen Feldlinien, die nahezu senkrecht zu ihrer Oberfläche austreten. Dadurch werden diese gebündelt, so dass mehr Elektronen

durch die Scheibe wandern (Abb. 3-2, links). Die Folge ist eine erhöhte Leitfähigkeit im Vergleich zum „scheibenlosen“ Material. Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes kommt es zu einer teilweisen Ladungstrennung im Halbleitermaterial. Die Folge ist die Ausbildung eines vertikalen elektrischen Feldes, das die horizontalen Feldlinien aus der Goldscheibe verdrängt (Abb. 3-2, rechts); der elektrische Widerstand erhöht sich von nahezu Kurzschluss-Niveau hin zu einem Widerstand, der dem des Halbleiters entspricht <sup>[48]</sup>. Der EMR-Effekt kann dabei Werte von über  $10^6$  % annehmen <sup>[49]</sup>.

### 3.1.2 Magnetwiderstand im System Silberselenid

Unterhalb von 400K sind die Silberchalkogenide nichtmagnetische Halbleiter, die keinen nennenswerten Magnetwiderstand zeigen <sup>[50]</sup>. 1997 entdeckten Xu et al <sup>[37]</sup>, dass sich durch einen sehr geringen Silberüberschuss der elektrische Widerstand von Silberselenid deutlich reduzieren lässt. Gleichzeitig reagiert dieses Material sehr empfindlich auf angelegte Magnetfelder, der Magnetwiderstand beträgt bei 4 K und 55 Tesla 370 %, bei Raumtemperatur noch 120 %. Das erstaunlichste Phänomen jedoch, und die Eigenschaft, die Silberselenid insbesondere als Magnetfeldsensor interessant macht, ist der lineare Verlauf zwischen dem angelegten Magnetfeld und dem gemessenen Magnetwiderstand; ein Verhalten, das bei keinem anderen MR-Effekt auftritt. Diese Linearität erstreckt sich über ein großes Temperaturintervall (1,5 K-300 K) und von sehr geringen Feldstärken von 1 mT bis zu den höchsten bislang verfügbaren Feldern von 55 T, ohne Anzeichen von Sättigung zu zeigen (Abb. 3-3).



**Abb. 3-3:** Magnetwiderstand für  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  bei Magnetfeldstärken bis 55 Tesla und verschiedenen Temperaturen <sup>[37]</sup>. Das eingeschobene kleine Diagramm zeigt den MR-Verlauf bei kleinen Feldern von 1 mT bis 0,1 T (1 kOe = 1 T).

Dieses ungewöhnliche Verhalten führte dazu, dass sich viele Forschergruppen mit diesem Phänomen auseinandersetzten. Die Ergebnisse weichen jedoch z.T. stark voneinander ab: Ogorelec et al. fanden wesentlich geringere MR-Werte von maximal 32 % bei 4,2 K und 5,5 Tesla <sup>[51]</sup>, sowie einen weniger deutlich ausgeprägten linearen Verlauf, während Manoharan et al. <sup>[52]</sup> einen MR Effekt von 250 % bei 4,2 K beobachteten, wobei jedoch lineares Verhalten erst ab Feldstärken von mehr als 3 Tesla auftrat. Beck <sup>[44]</sup> ist es zwar gelungen, einen von der Stöchiometrie der Proben abhängigen linearen MR-Effekt in  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  bei 303 K und Feldstärken von weniger als 100 mT zu messen, allerdings findet sie hier einen insgesamt niedrigeren Magnetowiderstand von ca. 35 % bei 8 T. Diese unterschiedlichen Ergebnisse weisen darauf hin, dass die jeweiligen Forschergruppen Material unterschiedlicher Zusammensetzung bzw. Struktur verwendeten. Beck und Janek konnten schließlich durch sehr genaue Einstellung der stöchiometrischen Zusammensetzung zeigen, dass das magnetische Verhalten vom Silbergehalt abhängt <sup>[53]</sup>.

Bisher gibt es noch kein allgemein akzeptiertes theoretisches Modell, welches das ungewöhnliche MR-Verhalten der Silberchalkogenide erklärt. Da diese keine permanenten magnetischen Momente besitzen, können sie auch keine kooperativen magnetischen Strukturen bilden, wie sie für GMR, TMR und CMR erforderlich wären. Das magnetische Verhalten scheint vielmehr dem von InSb zu ähneln, welches EMR zeigt, wenn metallische Verunreinigungen eingebracht werden (Kap. 3.1.1.6). Erste Erklärungsansätze gehen davon aus, dass das überstöchiometrische Silber metallische Cluster bildet, während das übrige Material nur eine sehr geringe Konzentration an mobilen Elektronen besitzt <sup>[52]</sup>. Diese metallischen Cluster ähneln den metallischen Strukturen, die den EMR-Effekt in InSb verursachen. Auch dort steigt der Widerstand nahezu linear mit dem Magnetfeld an <sup>[48]</sup>, in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem Verhalten von Silberselenid <sup>[54]</sup>.

Beck zeigte den Einfluss, den eine thermische Behandlung des Silberselenids auf dessen Magnetwiderstand hat und führte das auf eine unterschiedliche Verteilung des überstöchiometrischen Silbers zurück. Während übersättigte Lösungen von Silberatomen einen anisotropen negativen MR zeigten, beobachteten sie bei der Anwesenheit kleiner Silbercluster einen linearen und positiven Effekt. Von Kreuzbruck et al. wiesen eine treppenartige Abhängigkeit sowohl des elektrischen Widerstandes als auch der Magnetoresistenz von der Silberkonzentration nach und erklärten die Ergebnisse durch die Bildung von Silberclustern, deren Konzentration mit dem Metallgehalt ansteigt <sup>[55]</sup>.

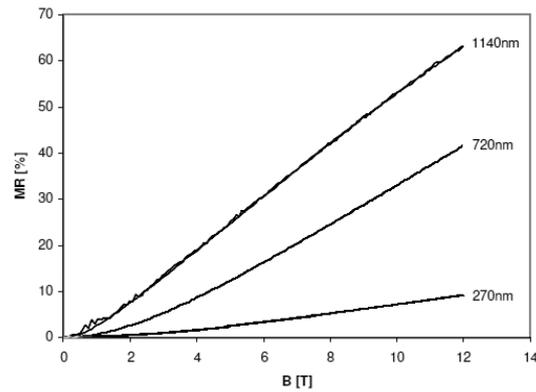
Janek und Mogwitz <sup>[56]</sup> zeigen, dass bereits sehr geringe Mengen überschüssigen Silbers in  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$  ( $\delta$  zwischen  $1 \cdot 10^{-4}$  und  $1 \cdot 10^{-2}$ ) ausreichen, um einen großen und linearen MR-

Effekt zu verursachen. Aus dem Phasendiagramm geht hervor, dass sich die  $\alpha$ -Phase bis  $\text{Ag}_{2,000079}$  erstreckt. Darüber dispergiert Silbermetall als zweite Phase oder bildet eine thermodynamisch instabile übersättigte Lösung. Die Ergebnisse stimmen nicht mit denen von Xu überein, was die Autoren durch unterschiedliche Mikrostrukturen erklären.

Die voneinander differierenden Ergebnisse u.a. von Xu, Ogorelec, Manorahan, Beck und Janek zeigen, wie sehr der MR-Effekt in Silberselenid von dessen Zusammensetzung und Struktur abhängen. Die genannten Untersuchungen fanden jeweils an bulk-Proben statt, die meist durch direkte Reaktion von Silber und Selen in einer Schmelze synthetisiert wurden. Diese Form der Präparation macht die präzise Einstellung der Struktur und Stöchiometrie der Proben offenbar sehr schwierig, wenn nicht durch eine zusätzliche und verhältnismäßig aufwendige Nachbehandlung wie die coulometrische Titration der Silbergehalt exakt eingestellt wird <sup>[57]</sup>.

### 3.1.3 Silberselenidschichten

Die Abscheidung von Silberselenid als dünne Schicht ist eine Möglichkeit, die offensichtlich problematische Reproduzierbarkeit von bulk-Proben zu vermeiden. Da eine eventuelle Anwendung als Sensormaterial aller Voraussicht nach ebenfalls in Form dünner Schichten erfolgen würde, wären die gewonnenen Erkenntnisse auch für die spätere Anwendung sehr wertvoll. Aus diesem Grund beschäftigt sich die Arbeitsgruppe von Prof. Janek an der Universität Giessen mit der Produktion dünner Silberselenidschichten und der Untersuchung ihrer Eigenschaften. Dabei muss unter anderem geklärt werden, wie sich die Stöchiometrie und die Schichtdicke auf das magnetische und elektrische Verhalten des Silberselenids auswirken. Bisherige Untersuchungen von Mogwitz <sup>[58]</sup> und Gruhl <sup>[59]</sup> zeigten, dass sowohl der elektrische Widerstand als auch die Magnetoresistenz von der Dicke der Schicht abhängen (Abb. 3-4).

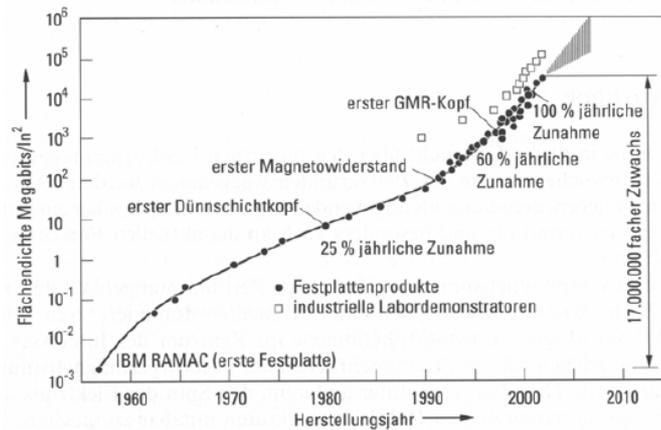


**Abb. 3-4:** Vergleich des Magnetwiderstands dreier  $\text{Ag}_{2,22\pm 0,02}\text{Se}$ -Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken. Der Magnetwiderstand nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab und ähnelt ab 1140 nm dem Verhalten von bulk-Proben <sup>[59]</sup>.

Es macht sich also offensichtlich ein dem vom OMR bekanntes „size effect“ analoges Verhalten bemerkbar. Die Stöchiometrie des abgeschiedenen Silberselenids wurde mittels EDX-Analysen bestimmt. Dabei wurden keine Änderungen der Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Schichtdicke gemessen. Da diese Methode jedoch die Bestimmung der Stöchiometrie nur mit einer Genauigkeit von etwa 5 % erlaubt, und zudem die Analyse von Schichten mit Dicken von weniger als 100 nm wegen des dominanten Substratsignals nicht zuließ, muss die Aussage, dass sich die Stöchiometrie mit der Schichtdicke nicht ändert, mit anderen, empfindlicheren Methoden verifiziert werden. Auch eine Untersuchung der lateralen Homogenität der Schichten fand bisher nicht statt. Da das MR-Verhalten abhängig von der Schichtdicke ist, würde dessen Variation zu unterschiedlichem magnetoresistiven Verhalten innerhalb der Schichten führen, was die Leistungsfähigkeit eines entsprechenden Sensors empfindlich beeinträchtigen würde.

### 3.1.4 Anwendungen für Magnetfeldsensoren

Das wichtigste Einsatzgebiet von Magnetfeldsensoren ist ihre Verwendung als Leseköpfe in magnetischen Festplattenspeichern. Bis 1990 nahm die Speicherdichte infolge von Miniaturisierungen um etwa 30 % pro Jahr zu. Durch die Anwendung des AMR stieg diese Rate auf etwa 60 % pro Jahr, und seit den ersten GMR-Leseköpfen, die seit 1998 auf dem Markt sind, verdoppelt sich die Speicherdichte jedes Jahr (Abb. 3-5).



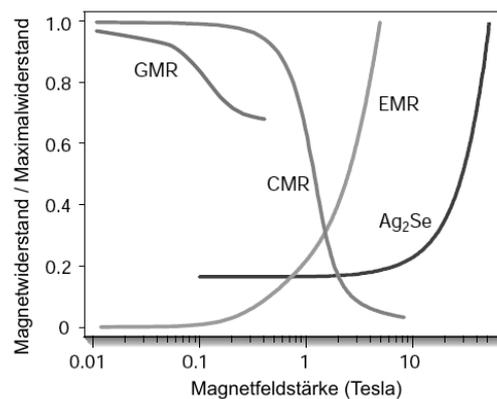
**Abb. 3-5:** Entwicklung der Speicherdichte von magnetischen Festplatten <sup>[38]</sup>.

Die wirtschaftliche Bedeutung dieser Technologie lässt sich ermessen, wenn man sich vor Augen führt, dass nach Schätzungen von Marktforschern allein in den ersten drei Monaten des Jahres 2006 weltweit über 100 Millionen Festplatten verkauft wurden <sup>[60]</sup>.

Magnetfeldsensoren finden darüber hinaus im großen Maßstab Verwendung als Positionsmesser in der Automobilindustrie, wo sie Informationen über Lenkraddrehung, Pedalstellung, Drehzahl oder Sitzposition liefern. In der Wissenschaft haben sich durch die Entwicklung immer stärkerer Magnetfelder ganz neue Forschungsgebiete eröffnet. In vielen Labors sind heute statische Felder bis 20 Tesla und gepulste Felder bis 40 Tesla im Routinebetrieb erreichbar, während Speziallabore Felder bis etwa 60 Tesla erreichen können; dies ist etwa eine Million mal größer als das Erdmagnetfeld. Diese Entwicklung machte die Entwicklung tomographischer Bildgebungsverfahren, Hochfeld-NMR oder die Röntgenspektroskopie mit Synchrotronanregung möglich. Um jedoch die sich bietenden Möglichkeiten nutzen zu können, werden Magnetfeldsensoren benötigt, die eine präzise Überwachung der Felder gewährleisten. Sie müssen über einen großen dynamischen Bereich verfügen, bei hochfrequenten Feldern schnell auf Änderungen der Stärke und Orientierung der Magnetfeldlinien reagieren und möglichst klein dimensioniert sein, um Inhomogenitäten der Felder mit hoher lateraler Auflösung messen zu können. Vorteilhaft sind außerdem ein lineares Ansprechverhalten und die damit verbundene einfachere Kalibrierung sowie die Möglichkeit, über weite Temperaturbereiche messen zu können.

Der enorm große und nahezu lineare Magnetwiderstand der Silberchalkogenide, der einzigartig unter den bislang bekannten Materialien ist, macht sie zu attraktiven Kandidaten für den Einsatz als Magnetfeldsensoren. Besonders in Systemen, in denen kleine Magnete Hochfrequenzfelder mit Feldstärken von mehreren Tesla erzeugen, könnten sie sich den herkömmlichen, nur schwer zu kalibrierenden Sensoren überlegen

zeigen. Stand der Technik sind dort Hall-Sensoren, die jedoch auf Grund ihrer hohen Innenwiderstände große Energieverluste mit sich bringen und wegen ihrer hohen RC-Zeitkonstanten (R: Widerstand, C: Kapazität) nicht für Hochfrequenzfelder geeignet sind. Die Silberchalkogenide sind für Gleich- und Wechselstrom gleichermaßen geeignet, Hochfrequenz-tauglich, und können ohne Signalverlust auf winzige Größen gebracht und damit nahe an die Probe gebracht werden; ein Vorteil insbesondere bei kleinen oder inhomogenen Magnetfeldern. Der erste auf überstöchiometrischem Silberselenid basierende Sensor wurde 2002 entwickelt <sup>[61]</sup>. Dieser zeigte einen linearen MR bis mindestens 55 T in einem Temperaturbereich von 1,5-290 K. Der Vergleich mit anderen Magnetfeldsensoren, die auf jeweils unterschiedlichen MR-Effekten basieren, zeigt, welches großes Potential dieses Material vor allem im Bereich großer Feldstärken besitzt (Abb. 3-6).



**Abb. 3-6:** Vergleich des magneto-resistiven Verhaltens von auf unterschiedlichen MR-Effekten basierenden Sensoren in Abhängigkeit der angelegten Magnetfeldstärke. Insbesondere bei sehr hohen Feldstärken ( $> 10$  T) ist der Silberselenidsensor hinsichtlich der Größe des magneto-resistiven Effektes konkurrenzlos <sup>[54]</sup>.

Ob Silberselenid in Magnetspeicher-Leseköpfen eingesetzt werden kann, ist zurzeit noch unklar. Entscheidend für die Eignung eines Materials ist weniger die Größe seines Magnetwiderstandes, sondern vielmehr das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Lesekopfes. Eine der Hauptquellen für das Untergrundrauschen von MR-Sensoren ist das magnetische Rauschen der magnetisierten Materialien auf Grund der Fluktuationen der atomaren magnetischen Momente. Dieses Rauschen steigt mit dem Miniaturisierungsgrad des Sensors und könnte daher die Speicherdichte der auf magnetischen Leseköpfen basierenden Festplatten auf einige hundert Gigabyte /  $\text{cm}^2$  begrenzen <sup>[49]</sup>. Daher könnte

Silberselenid als nichtmagnetisches Material ähnlich wie die EMR-Materialien eine Möglichkeit zur Entwicklung von Festplatten im Terabyte / cm<sup>2</sup> bieten. Untersuchungen zum Rauschverhalten von bulk-Silbertellurid, das ein ähnliches MR-Verhalten wie Silberselenid aufweist, zeigten ein um vier Größenordnungen höheres Rauschen als Sensoren, die auf dem GMR oder TMR-Effekt basieren <sup>[62]</sup>. Dies führen die Autoren auf die Inhomogenitäten im Material zurück, die zu Fluktuationen der Leitfähigkeit führen. Da jedoch dünne Schichten ein völlig anderes Rauschverhalten zeigen können, sind gerade bei diesen Systemen weitere Untersuchungen und insbesondere präzise Informationen über deren Eigenschaften wichtig.

Auch wenn die Ursache für das außergewöhnliche Verhalten des Silberselenids noch nicht abschließend geklärt ist, so zeigen die unterschiedlichen Ergebnisse doch deutlich, wie stark die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von der Stöchiometrie und der mikroskopischen Struktur, aber auch von den makroskopischen Dimensionen abhängen. Eine mögliche Verwendung als Sensormaterial wird also davon abhängen, diese Parameter exakt und reproduzierbar einzustellen. Die bisher verwendeten Methoden zur Charakterisierung der Schichtproben waren nicht empfindlich genug, um die Zusammensetzung mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

### 3.1.5 Zielsetzung der Analysen

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die chemische Zusammensetzung von Silberselenidschichten mit Schichtdicken von 27 - 2000 nm mit nasschemischen, sowie deren laterale Homogenität mittels der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse zu untersuchen. Diese Ergebnisse sollen Rückschlüsse über die während der Beschichtung ablaufenden Prozesse zulassen, und dadurch eine Optimierung der Schichtherstellung ermöglichen. Die genaue Kenntnis der Stöchiometrien und der Verteilung der Schichtbestandteile könnte dazu beitragen, ein weitergehendes Verständnis für die physikalischen Vorgänge zu entwickeln und offene Fragen hinsichtlich der z.T. stark voneinander abweichenden bisher veröffentlichten Ergebnisse zu klären.

## 3.2 Analysen der Silberselenidschichten

In dieser Arbeit wurden Silberselenid-Schichten, die mittels gepulster Laserabscheidung (engl.: *Pulsed Laser Deposition*, PLD) auf Magnesiumoxid-Substrate aufgebracht wurden, hinsichtlich ihrer mittleren Schichtdicke, ihrer lateralen Homogenität und ihrer Stöchiometrie charakterisiert. Dazu wurde zunächst eine Strategie zur zerstörungsfreien Schichtdickenbestimmung mittels Mikro-RFA entwickelt, um darauf aufbauend die laterale Verteilung der Schichtkomponenten zu untersuchen. Die mittleren stöchiometrischen Zusammensetzungen der Schichten wurden nasschemisch mit ICP-OES untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse führten zu der erweiterten Fragestellung, inwiefern sich die Positionierung der Substrate auf die Schichtverteilung auswirkt und ob Alterungseffekte des PLD-Targets in der Abscheidekammer einen Einfluss auf die Schichtqualität haben. Beides konnte durch die Erstellung von Verteilungsbildern mit Mikro-RFA untersucht werden. Die vorgestellten Messungen bauen dabei z.T. auf den Ergebnissen der Masterarbeit von Mohamed Azeroual auf<sup>[63]</sup>.

Die untersuchten Proben wurden von Boris Mogwitz aus dem Arbeitskreis Janek des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Gießen hergestellt. Die Beschichtung erfolgte mittels gepulster Laserabscheidung, bei der eine rotierende Silberselenidscheibe, das sog. Target, mit einem Krypton-Fluorid-Excimer-Laser (Compex 201, Lambda-Physik,  $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) beschossen wurde. Infolge des hohen Energieeintrags verdampft das Targetmaterial und breitet sich in Form einer Wolke innerhalb der Beschichtungskammer aus, um sich schließlich auf etwa 1 mm dicken und etwa 1 cm<sup>2</sup> großen Magnesiumoxid-Substraten abzuscheiden. Über die Anzahl der Laserimpulse ließ sich die Schichtdicke mit einer Genauigkeit von etwa 10 % einstellen. Während des Beschichtungsprozesses wurde das Substrat auf eine konstante Temperatur von 393 K temperiert, um unterhalb der Phasenübergangstemperatur von 406 K zu bleiben, über der das  $\alpha$ -Silberselenid in seine  $\beta$ -Phase übergeht<sup>[56]</sup>. Die Beschichtungsbedingungen wurden in einer vorhergehenden Arbeit optimiert, in der auch detailliertere Angaben zur verwendeten Technik zu finden sind<sup>[56]</sup>.

### 3.2.1 Übersicht über die Analysen

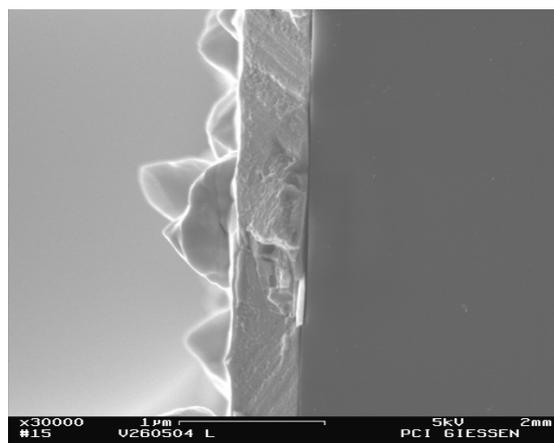
Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden 26 Proben mit Schichtdicken zwischen 27 – 1800 nm hergestellt und in zwei unterschiedliche Gruppen eingeteilt. Für die Proben der ersten Gruppe wurden die Schichtdicken durch

Querschnittsmessungen im REM bestimmt, weshalb diese als Standards für eine Schichtdickenkalibration mittels Mikro-RFA verwendet werden konnten. Anschließend wurden die Schichten dieser Proben abgelöst und nasschemisch auf ihr Silber / Selen-Verhältnis untersucht. Eine zweite Probengruppe wurde durch Erstellung von RFA-Verteilungsbildern auf ihre laterale Homogenität untersucht und die erhaltenen Röntgenintensitäten mittels der aufgenommenen Kalibrationskurven in die entsprechenden Schichtdicken umgerechnet. Daraus konnten Informationen über die Verteilung der Schichtkomponenten in Abhängigkeit von der Schichtdicke gewonnen werden.

### 3.2.2 Untersuchungen der Schichtdicken und lateralen Homogenität mit Mikro-RFA

#### 3.2.2.1 Erstellung von Kalibrationskurven für die Bestimmung der Schichtdicken mit Röntgenfluoreszenzanalyse

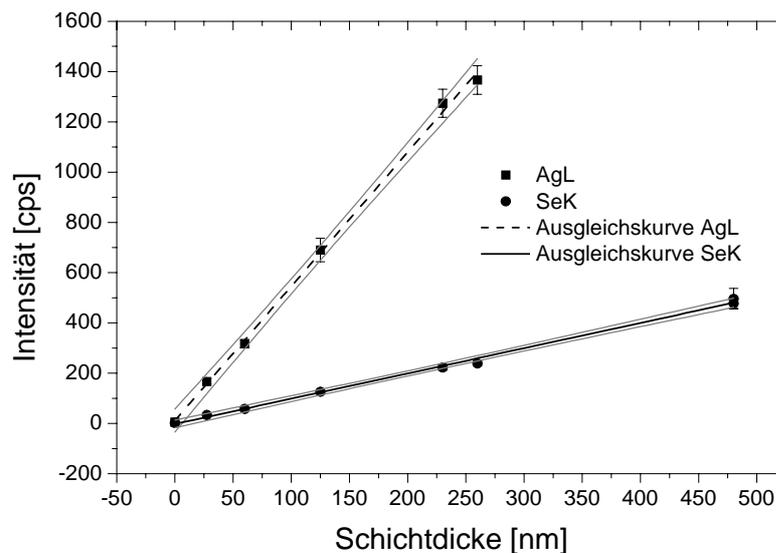
Um die Intensität des Röntgenfluoreszenzsignals mit der Schichtdicke der Silberselenidschichten korrelieren zu können, wurden zunächst die Schichtdicken der Kalibrationsproben durch Querschnittsmessungen im Rasterelektronenmikroskop bestimmt (Abb. 3-7). Dafür wurden die Proben in der Mitte gespalten und die Schichtdicken an jeweils 3-5 verschiedenen Stellen des Querschnitts gemessen, dabei lagen die relativen Standardabweichungen im Bereich von 1-3 %. Die Dicke der Schichten konnte daher als über den Querschnitt konstant angesehen werden.



**Abb. 3-7:** Sekundärelektronen-Aufnahme einer Silberselenidschicht mit einer mittleren Schichtdicke von 480 nm. Auf der Schicht sind Erhebungen zu erkennen, die auf den Abscheidprozess zurückzuführen sind (mit freundlicher Genehmigung durch Boris Mogwitz).

Für die Erstellung einer Schichtdickenkalibration wurden 10 Proben mit Schichtdicken zwischen 0 - 1800 nm verwendet. Auf den Schichten wurden jeweils fünf Punkte im Quincunx-Muster gemessen und die mittleren Nettointensitäten der AgL, SeK und MgK-Linien gegen die Schichtdicken der Proben aufgetragen.

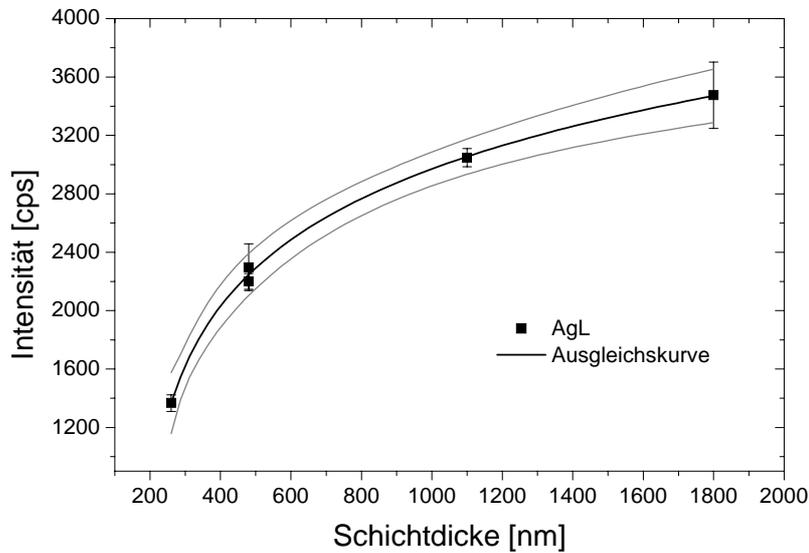
Es stellte sich heraus, dass sich für die Emissionssignale von Silber und Selen in Abhängigkeit von den Schichtdicken jeweils zwei verschiedene Kalibrationsbereiche ergeben (Abb. 3-8 bis Abb. 3-10).



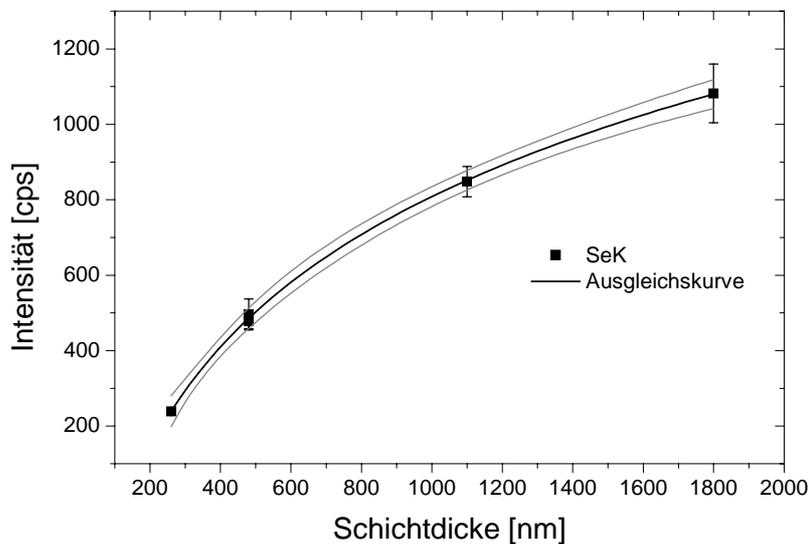
**Abb. 3-8:** Auftragung der Silber- und Selenintensitäten gegen die Dicken der Silberselenidschichten im Bereich von 0 - 230 nm (AgL-Signal) bzw. von 0 - 480 nm (SeK-Signal). Die Prognoseintervalle wurden auf der Basis eines Konfidenzniveaus von 95 % erstellt. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der fünf Punktmessungen wider (40 kV; 1000  $\mu$ A; 1000 s, live; 35  $\mu$ s).

Der Verlauf der Silbersignale lässt sich bis 230 nm, der der Selensignale bis 480 nm durch eine Gerade beschreiben. Der im Vergleich zum Selen kleinere lineare Bereich des Silbersignals ist darauf zurückzuführen, dass die Energien der AgL-Linien ( $\text{AgL}_\alpha = 2,984$  keV) im Vergleich zu den SeK-Linien ( $\text{SeK}_\alpha = 9,874$  keV) niedriger sind, weshalb die Selbstabsorption beim Silber bereits bei geringeren Schichtdicken bedeutsam wird als beim Selen. Die Bestimmtheitsmaße sind mit 0,9984 (AgL) bzw. 0,9969 (SeK) für eine Kalibration ausreichend. Die Kalibrationskurve für das Silbersignal hat den deutlich steileren Anstieg, daher erlaubt sie eine Schichtdickenbestimmung mit höherer Empfindlichkeit. Nach diesen linearen Verläufen gehen die Kalibrationskurven für beide

Elemente in gekrümmte Verläufe über, die sich jeweils durch logarithmische Funktionen der Form  $y = a - b \ln(x + c)$  beschreiben lassen (Abb. 3-9 und Abb. 3-10).



**Abb. 3-9:** Auftragung der Intensität der AgL-Linie für  $\text{Ag}_x\text{Se}_y$ -Schichten zwischen 260 - 1800 nm (40 kV; 1000  $\mu\text{A}$ ; 1000 s, live; 35  $\mu\text{s}$ ).

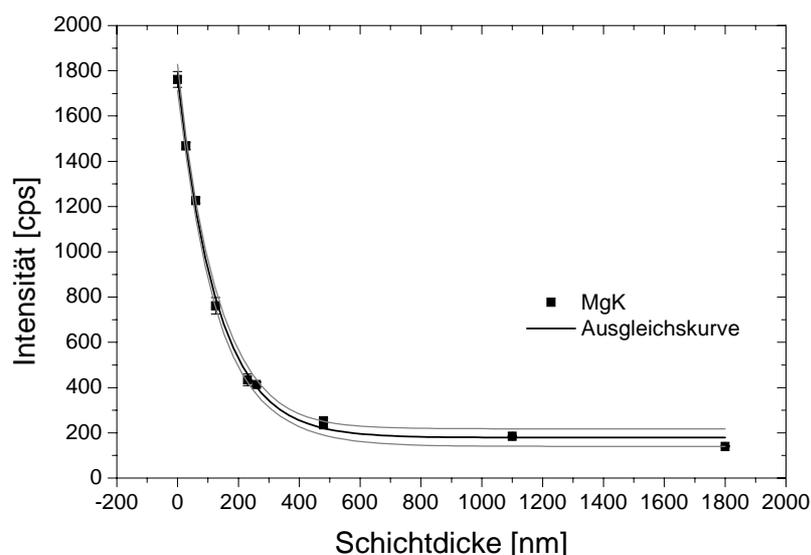


**Abb. 3-10:** Auftragung der Intensität der SeK-Linie für  $\text{Ag}_x\text{Se}_y$ -Schichten zwischen 260 - 1800 nm (40 kV; 1000  $\mu\text{A}$ ; 1000 s, live; 35  $\mu\text{s}$ ).

Beim Selensignal gehen die Kalibrationsbereiche für dünne und dicke Schichten zwischen 260 nm und 480 nm ineinander über, daher kann der Bereich dazwischen sowohl mit der linearen als auch mit der logarithmischen Kurve beschrieben werden. Da der

logarithmische Verlauf des Selensignals bei nur drei Werten nicht sichtbar geworden wäre, wurde in Abb. 3-10 wie beim Silbersignal ab 260 nm kalibriert. Die nachfolgenden Umrechnungen der Intensitäten zur Erstellung von Verteilungsbildern wurden jedoch bei Schichtdicken bis 480 nm mit der linearen Kalibration durchgeführt. Es ist wichtig zu bemerken, dass die verwendete Funktion nicht die wahren physikalischen Verhältnisse widerspiegeln kann, da eine logarithmische Funktion über alle Grenzen wachsen würde. Das Emissionssignal muss jedoch gegen einen Wert konvergieren, der als Grenzschichtdicke bezeichnet werden kann. Diese Konvergenz beruht darauf, dass die Primärstrahlung ab einer bestimmten Schichtdicke innerhalb der oberen Schicht derart geschwächt wird, dass dickere Schichten effektiv keine weitere Intensitätssteigerung verursachen. Die verwendete Funktion erlaubte jedoch innerhalb dieses Schichtdickenbereiches die beste Beschreibung der Intensitätsverläufe, so dass diese für die quantitative Schichtdickenbestimmung verwendet wurde. Aus den Verläufen der Kurven lassen sich die Grenzschichtdicken abschätzen, die für die AgL-Linie bei etwa 10  $\mu\text{m}$  liegt, während die SeK-Linie auf Grund ihres höheren Durchdringungsvermögens noch für Schichten bis mindestens 15  $\mu\text{m}$  geeignet ist.

Als Alternative zu den Signalen der schichtbildenden Elemente im Emissionsmodus können auch die Signale der Substratkomponenten für eine Schichtdickenkalibration verwendet werden, also im Absorptionsmodus gemessen werden. Dies ist in Abb. 3-11 gezeigt, in der die Signale des im Substrat enthaltenen Magnesiums gegen die Schichtdicke aufgetragen sind.

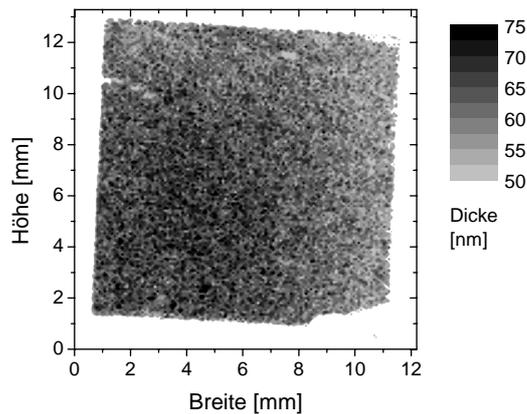


**Abb. 3-11:** Auftragung der Intensität der MgK-Linie für  $\text{Ag}_x\text{Se}_y$ -Schichten zwischen 0 - 1800 nm mit exponentieller Ausgleichskurve (40 kV; 1000  $\mu\text{A}$ ; 1000 s, live; 35  $\mu\text{s}$ ).

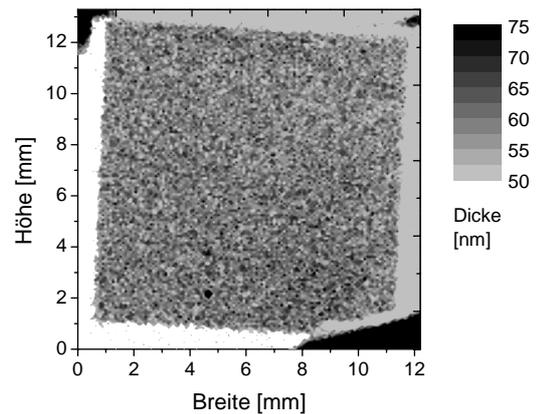
Der Intensitätsverlauf folgt dabei gemäß dem Lambert-Beerschen-Gesetz (Gl. 2-1) einer Exponentialfunktion. Da die verwendete MgK-Linie mit 1,253 keV eine verhältnismäßig niedrige Energie besitzt, nimmt die Röntgenintensität infolge der starken Selbstabsorption sehr schnell ab. Bis etwa 260 nm lassen sich daher durch Verwendung des Substratsignals Schichtdicken sehr empfindlich bestimmen, bei dickeren Schichten jedoch verändert sich das Signal kaum noch. Im Gegensatz zu den Emissionskurven gibt es bei der Magnesiumkurve keinen Bereich mit linearem Verlauf; selbst bei den drei dünnsten Schichten beschreibt eine Ausgleichskurve mit exponentiellem Abfall den Intensitätsverlauf deutlich besser ( $R^2 = 1,0000$ ) als eine Gerade ( $R^2 = 0,9937$ ).

### 3.2.2.2 Bestimmung der lateralen Homogenität der Silberselenidschichten

Da die Schichtdicke einen entscheidenden Einfluss auf die magnetoresistiven Eigenschaften von Silberselenidschichten hat, wurden die Proben auf eventuell vorhandene laterale Inhomogenitäten geprüft. Dazu wurden auf den Proben Punktmessungen in Form eines Flächenrasters durchgeführt und die Netto-Intensitäten als Funktion des Ortes dargestellt. Um die erhaltenen Signale quantitativ auswerten zu können, wurden die erhaltenen Röntgenintensitäten mit Hilfe der Kalibrationskurven aus den Abbildungen Abb. 3-8 bis Abb. 3-10 in Schichtdicken umgerechnet. Hierbei stellt sich das Problem, dass für eine Schichtdickenbestimmung von einer einheitlichen Stöchiometrie ausgegangen werden muss, da sich im Röntgensignal Änderungen der Stöchiometrie und Variationen der Schichtdicke nicht voneinander unterscheiden lassen. Die berechneten Schichtdicken können somit nicht als Absolutwerte verstanden werden, sondern dienen als Maß für den Gehalt des jeweiligen Elementes innerhalb der Schicht. Nur unter dieser Voraussetzung ist es daher möglich, für Silber und Selen zwei unterschiedliche Schichtdicken anzugeben, obwohl beide dieselbe Schicht beschreiben. Die Röntgenintensitäten alleine können keine derartigen quantitativen Informationen liefern, da diese auf Grund der wechselnden Umgebung stark matrixabhängig sind. So nimmt bei dickeren Schichten der Einfluss der Selbstabsorption für die AgL-Linie auf Grund ihrer niedrigeren Energie stärker zu als beim Selen, was zu einer Unterschätzung des Silbers führen würde. Durch die Kalibration werden diese Effekte bereits berücksichtigt. Bei allen folgenden Verteilungsbildern wurden dieselben Messbedingungen angewendet wie bei den Kalibrationsmessungen, der Abstand der Messpunkte betrug jeweils etwa 90  $\mu\text{m}$ . Als Beispiel für eine Probe mit einer der dünnsten Schichten sind in Abb. 3-12 und Abb. 3-13 die auf der Basis der AgL- bzw. SeK-Linien berechneten Schichtdickenverteilungen für eine Probe mit einer mittleren Schichtdicke von 60 nm gezeigt.



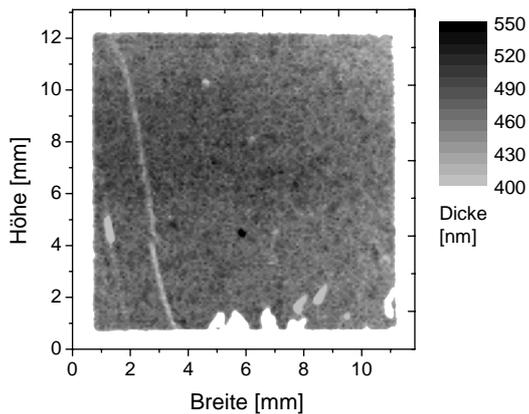
**Abb. 3-12:** Bestimmung der Schichtdicke auf der Basis des AgL-Signals für eine Probe mit einer mittleren Schichtdicke von 60 nm.



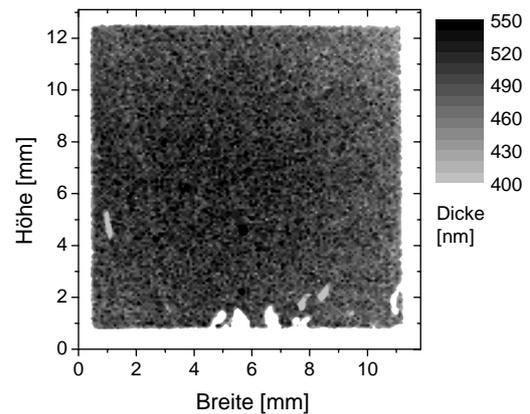
**Abb. 3-13:** Bestimmung der Schichtdicke auf der Basis des SeK-Signals für eine Probe mit einer mittleren Schichtdicke von 60 nm.

Abb. 3-12 zeigt eine Silberanreicherung in Form einer kreisförmigen Verteilung etwas links unterhalb der Mitte, während das Selenignal in Abb. 3-13 eine über die Gesamtfläche homogenere Verteilung zeigt. Es wird deutlich, dass sich bei dieser Probe das Silber im Vergleich zum Selen innerhalb der Schicht angereichert hat. Die über das Silbersignal ermittelte Schichtdicke beträgt  $64 \text{ nm} \pm 5,9 \text{ nm}$ , was einer relativen Standardabweichung von 9,3 % entspricht. Im Gegensatz zum Silber ist das Selen offensichtlich in geringerem Maße abgeschieden worden. Nach dem optischen Eindruck erscheint die Beschichtung außerdem homogener, da keine vergleichbare lokale Anreicherung auftritt. Die mittlere Schichtdicke beträgt für das Selen  $60 \text{ nm} \pm 5,7 \text{ nm}$ , damit ist die Schichtdicke tatsächlich geringer als die des Silbers. Die relative Standardabweichung entspricht mit 9,5 % fast genau der des Silbers. Offensichtlich ist das Selen über die Probe insgesamt homogener verteilt, weist aber stärkere Schwankungen im Mikrometer-Bereich auf.

Zum Vergleich mit der erwähnten dünnen Schicht sind in Abb. 3-14 und Abb. 3-15 die über die Silber- bzw. Selen signale berechneten Schichtverteilungen einer Probe mit einer mittleren Schichtdicke von 480 nm gezeigt.



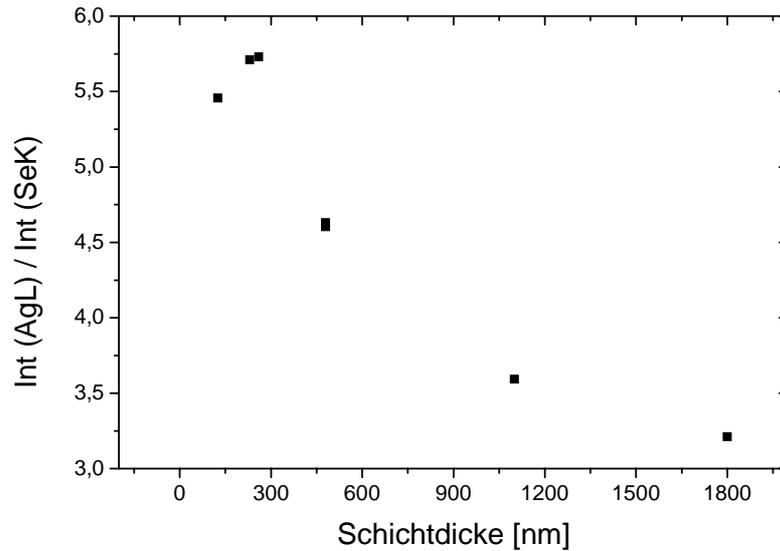
**Abb. 3-14:** Bestimmung der Schichtdicke auf der Basis des AgL-Signals für eine Probe mit einer mittleren Schichtdicke von 480 nm.



**Abb. 3-15:** Bestimmung der Schichtdicke auf der Basis des SeK-Signals für eine Probe mit einer Schichtdicke von 480 nm.

Bei dieser Probe zeigt sich ein völlig anderes Bild als bei der Probe mit 60 nm Schichtdicke. In beiden Abbildungen erscheint ein Bereich maximaler Schichtdicke etwas links von der Mitte, beim Selen ist dies etwas ausgeprägter als beim Silber. Die über das Silbersignal ermittelte mittlere Schichtdicke beträgt  $472 \text{ nm} \pm 20,3 \text{ nm}$ . Die relative Standardabweichung von 4,3 % weist auf eine im Vergleich zur dünneren Schicht in Abb. 3-12 homogenere Abscheidung hin. Selen bildet demgegenüber offensichtlich eine deutlich dickere Schicht, die mittlere Schichtdicke beträgt  $502 \text{ nm} \pm 32,9 \text{ nm}$ . Die scheinbare Schichtdicke ist also fast 30 nm höher als beim Silber; mit einer relativen Standardabweichung von 6,6 % ist das Selen außerdem inhomogener verteilt.

Aus den Abbildungen Abb. 3-12 bis Abb. 3-15 kann daher auf eine Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Schichtdicke geschlossen werden: Bei dünneren Schichten gibt es einen Silberüberschuss, während sich bei dickeren Schichten zunehmend Selen in die Schicht einbaut. Dies geht auch aus Abb. 3-16 hervor, bei der das Verhältnis aus den AgL- und SeK-Intensitäten der Kalibrationsmessungen gegen die jeweilige Schichtdicke aufgetragen ist.



**Abb. 3-16:** Verhältnis der Röntgenintensitäten für die Proben, die für die Schichtdickenkalibration verwendet wurden.

Mit zunehmender Schichtdicke nimmt das Verhältnis zwischen der Silber- und der Selenintensität ab. Dies bestätigt die Ergebnisse der Mikro-RFA-Verteilungsbilder.

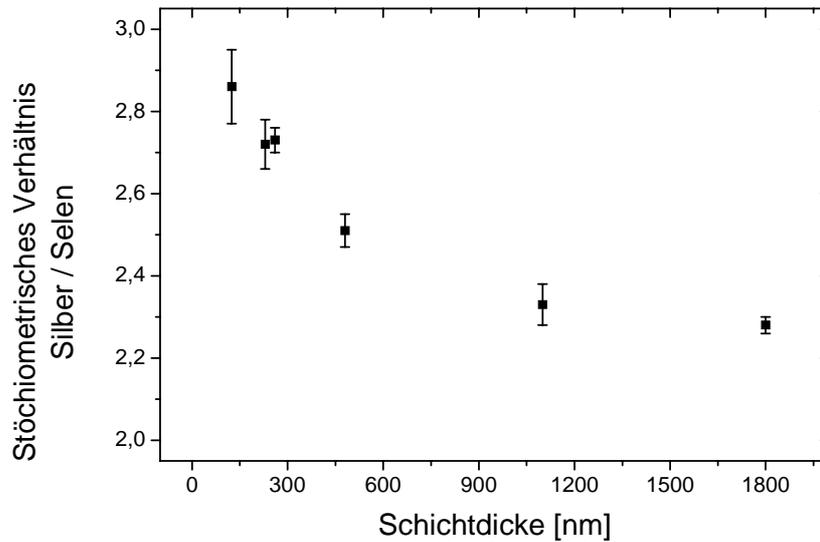
### 3.2.3 Untersuchungen zur Schichtzusammensetzung

#### 3.2.3.1 Bestimmung der Stöchiometrie des Silberselenids mit ICP-OES

Um die These einer Abhängigkeit der Stöchiometrie von der Schichtdicke zu überprüfen, wurden die Schichten, die für die Erstellung der RFA-Kalibrationskurven verwendet wurden, aufgelöst und mittels ICP-OES auf ihren Silber- und Selengehalt untersucht.

Die Schichten wurden zu diesem Zweck in geschlossenen Gefäßen mit konzentrierter Salpetersäure (68 %ig) überschichtet und für drei Stunden in einem Ultraschallbad bei 300 K aufgelöst. Das Ende des Lösungsvorgangs war durch das vollständige Ablösen der goldfarbenen Silberselenidschicht erkennbar, während das farblose und transparente MgO-Substrat in der Lösung verblieb. Nach dem Lösen wurden die klaren Lösungen mit jeweils 25 g bidestilliertem Wasser verdünnt. Anhand einer Kalibration im Bereich zwischen 0,8 mg / kg und 40 mg / kg wurden die jeweiligen Silber- und Selen-Konzentrationen der Lösungen bestimmt und anschließend das stöchiometrische Verhältnis von Silber und Selen über die molaren Massen berechnet. In Abb. 3-17 sind die Verhältnisse der molaren Konzentrationen gegen die jeweiligen Schichtdicken aufgetragen. Nähere Angaben zu den

Messbedingungen und weitere Untersuchungen zur Stöchiometrie der Schichten finden sich in der Masterarbeit von Mohamed Azeroual <sup>[63]</sup>.



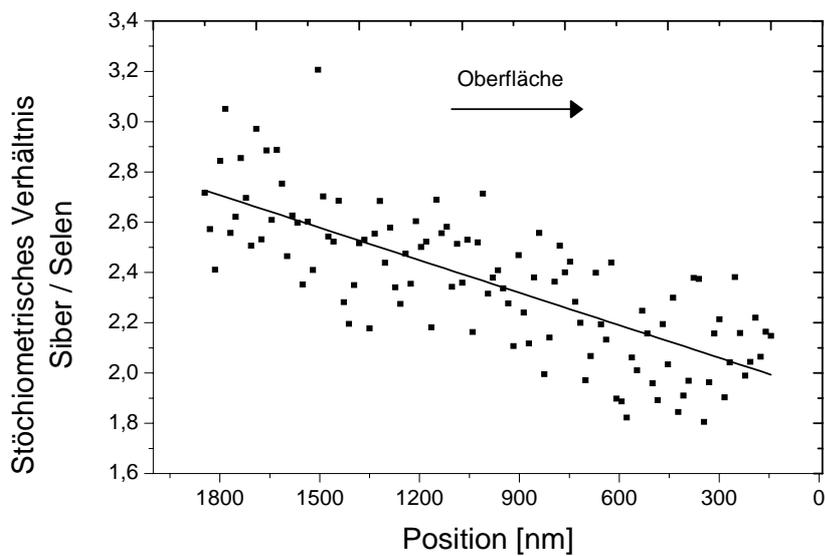
**Abb. 3-17:** Bestimmung der stöchiometrischen Verhältnisse von Silber und Selen innerhalb der Silberselenidschichten mit ICP-OES in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der dreifachen Wiederholungsmessungen wider.

Die nasschemische Untersuchung mit ICP-OES bestätigt die Ergebnisse der Mikro-RFA-Messungen. Der Silbergehalt ist bei dünnen Schichten am höchsten und nimmt mit steigender Schichtdicke kontinuierlich ab; er bleibt jedoch immer oberhalb der Zusammensetzung von stöchiometrischem  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Eine nasschemische Untersuchung der dünnsten Schichten konnte nicht durchgeführt werden, da die Gehalte der Lösungen unterhalb der Nachweisgrenzen lagen, die für Selen bei  $0,85 \text{ mg / kg}$  erreicht war. In seiner Masterarbeit untersuchte Azeroual die Schichten außerdem mit ICP-MS, jedoch konnten die Ergebnisse auf Grund von isobaren Interferenzen auf den Selenisotopen, in erster Linie durch Bildung von  $(\text{ArAr})^+$ -Dimeren, nicht für eine verlässliche Quantifizierung herangezogen werden. Der Trend zu einem mit zunehmender Schichtdicke abnehmenden Silbergehalt war jedoch auch dort erkennbar <sup>[63]</sup>.

### 3.2.3.2 Querschnittsmessungen der Schichten mit PIXE

Um die durch die nasschemischen und röntgenspektroskopischen Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse zu verifizieren, wurde ein Querschnitt einer Probe mit einer Schichtdicke von  $1880 \text{ nm}$  mittels PIXE untersucht. Dazu wurde ein Linienscan quer über die Schicht gelegt und die ermittelten Röntgenintensitäten über ein

Fundamentalparametermodell in Konzentrationen umgerechnet. Diese Ergebnisse sind jedoch wegen der erwähnten Grenzen dieser Quantifizierungsmethode (Kap. 2.1.1) nur als semiquantitativ anzusehen. Entscheidend ist das Verhältnis zwischen dem Silber- und der Selenkonzentration, welches nach den bisherigen Untersuchungen vom Substrat zur Oberfläche abnehmen sollte. Daher wurden die ermittelten Massenkonzentrationen zunächst in die entsprechenden molaren Konzentrationen umgerechnet und daraus das stöchiometrische Verhältnis von Silber und Selen gebildet, welches in Abb. 3-18 gegen die Messposition aufgetragen ist.



**Abb. 3-18:** Verhältnis der über die AgK- und die SeK-Linien ermittelten molaren Konzentrationen der Silberselenidschicht gegen die Messposition.

Trotz der stark streuenden Werte lässt sich in Abb. 3-18 eine zur Oberfläche abnehmende Silberkonzentration erkennen. Um entscheiden zu können, ob die stark streuenden Werte eine statistisch signifikante Tendenz zeigen, wurde ein Trendtest nach Neumann durchgeführt<sup>[64]</sup>. Dabei wurde mit einer Wahrscheinlichkeit von 99 % ein fallender Trend nachgewiesen. Die in Abb. 3-18 eingezeichnete Trendlinie kann wegen der hohen Unsicherheit nur eine optische Hilfe sein, dennoch stimmen die Ergebnisse mit denen der ICP-OES-Messungen recht gut überein (Abb. 3-17). An der Grenzfläche zum Substrat beträgt das stöchiometrische Verhältnis etwa 2,7 und nimmt bis zur Oberfläche auf etwa 2 ab. Diese Abnahme des Silbergehaltes bestätigt die Ergebnisse, die zuvor mit Mikro-RFA und ICP-OES ermittelt wurden.

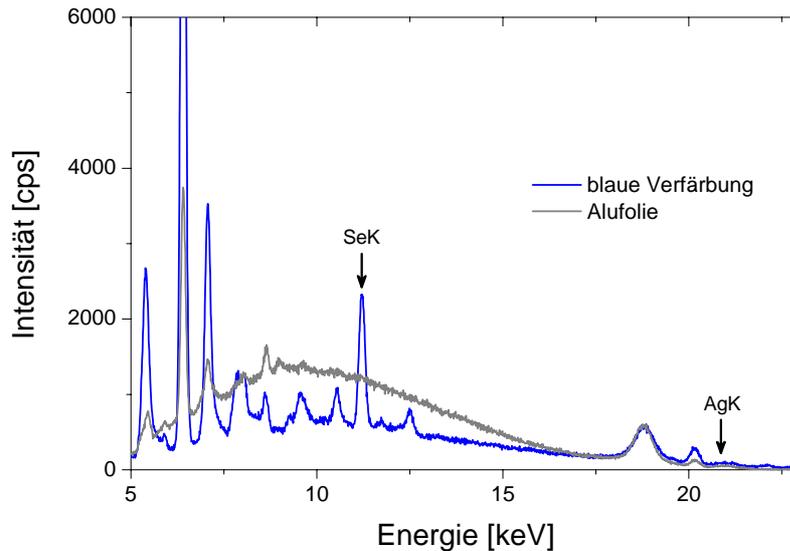
### 3.2.3.3 Erklärungsansatz für die Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von der Schichtdicke

Eine mögliche Erklärung für den mit steigender Schichtdicke sinkenden Silbergehalt könnten die unterschiedlichen Flüchtigkeiten der Komponenten liefern. Das schwerer flüchtige Silber scheidet sich nach dem Verdampfen sofort auf dem Substrat ab und kann sich innerhalb der Bedampfungsapparatur nicht weiter ausbreiten. Das flüchtigere Selen hingegen verbleibt länger in der Gasphase und wird daher möglicherweise zunächst zu einem gewissen Teil an den Wänden der Kammer abgeschieden oder in die Vakuumpumpe gesaugt. Dieser Anteil wäre somit für den Aufbau der Schicht verloren, wodurch deren Silberanteil anstiege. Erst nachdem sich innerhalb der Kammer eine gleichmäßige Selenatmosphäre eingestellt hat, könnte sich ein Gleichgewicht zwischen dem ablatierten und dem abgesaugten Selen einstellen, woraufhin dieses wieder verstärkt in die Schicht eingebaut werden kann. Falls diese These zutrifft, sollte sich Selen daher in der Nähe oder in der Pumpe anreichern. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde auf dem Flansch, der die Vakuumpumpe mit dem Pumpenzulauf verbindet, eine Aluminiumfolie aufgebracht, die nach mehreren Beschichtungsvorgängen eine deutliche bläuliche bis bräunliche Färbung annahm (Abb. 3-19).



**Abb. 3-19:** Videobild der in der Pumpe angebrachten Folie. Erkennbar ist eine bläuliche Verfärbung im unteren Bereich.

Diese Verfärbungen wurden durch Punktmessungen mit Mikro-RFA auf ihre Zusammensetzung untersucht. Zum Vergleich ist in Abb. 3-20 außerdem ein Spektrum der reinen Aluminiumfolie gezeigt.



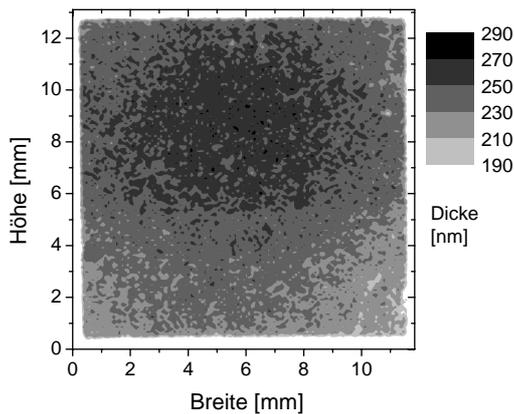
**Abb. 3-20:** Röntgenfluoreszenzspektren der unterschiedlichen Gebiete auf der Aluminiumfolie. Das Spektrum der verfärbten Stelle zeigt neben einigen nicht eindeutig zuzuordnenden Peaks ein deutliches Selensignal, welches sich auf der unverfärbten Folie nicht finden lässt. Silber lässt sich an keinem der beiden Messpunkte nachweisen (40 kV; 200  $\mu$ A, 1800 sec, live; 35  $\mu$ s).

Im Röntgenspektrum der blauen Verfärbung ist kein Silberpeak sichtbar, es zeigt sich jedoch ein deutliches Selensignal. Selen hat sich also im Gegensatz zum Silber auch in größerer Entfernung des Substrates abgeschieden. Diese Beobachtung stützt daher die Erklärung des unterstöchiometrischen Selengehaltes der Schichten durch Abscheidungsverluste an den Kammerwänden.

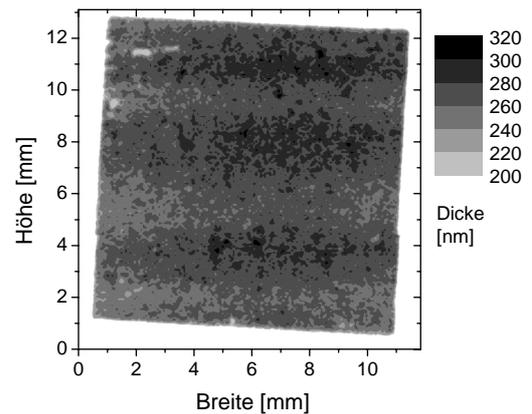
### 3.2.4 Untersuchungen zum Einfluss der Beschichtungsbedingungen auf die Schichtdickenverteilung

#### 3.2.4.1 Untersuchung des Einflusses der Degradation des PLD-Targets auf die laterale Homogenität

Die erstellten Verteilungsbilder zeigen in der Mehrzahl der Fälle eine Verteilung der Schichtkomponenten, bei der die Schichtdicke in der Mitte der Probe am größten ist und nach außen hin radial abnimmt (Abb. 3-21). In einigen Fällen jedoch traten sowohl im Silber- als auch im Selenverteilungsbild Streifenmuster auf (Abb. 3-22).

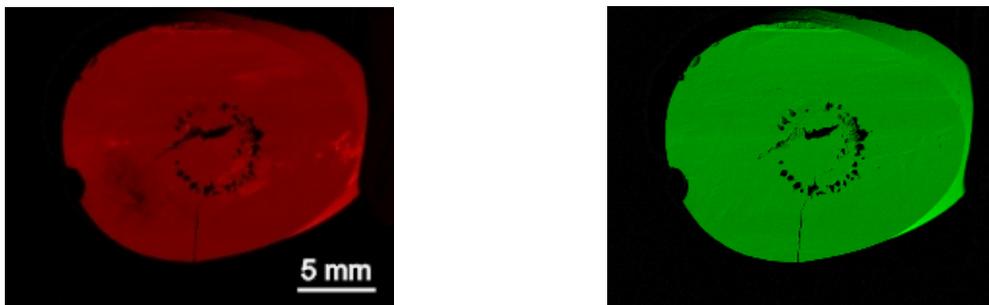


**Abb. 3-21:** Verteilungsbild auf der Basis des AgL-Signals für eine Probe mit 230 nm Schichtdicke. Erkennbar ist eine radiale Schichtdickenverteilung.



**Abb. 3-22:** Verteilungsbild auf der Basis des AgL-Signals für eine Probe mit 260 nm Schichtdicke. Erkennbar ist eine streifenförmige Schichtdickenverteilung

Die Ursache der Streifenbildung konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Zunächst wurde angenommen, dass sich durch den Laser-Beschuss die Zusammensetzung des Silberselenid-Targets geändert haben könnte. Um diese These zu überprüfen, musste zunächst die Homogenität eines Targets vor der Lasereinwirkung bestimmt werden. Dazu wurde mit Mikro-RFA ein Verteilungsbild der Rückseite eines benutzten Targets erstellt, da dadurch ein Vergleich der dem Laser abgewandten Seite mit einer beschossenen Seite unmittelbar möglich war. Abb. 3-23 zeigt Verteilungsbilder für die AgK- und SeK-Intensitäten für die Rückseite des Targets.

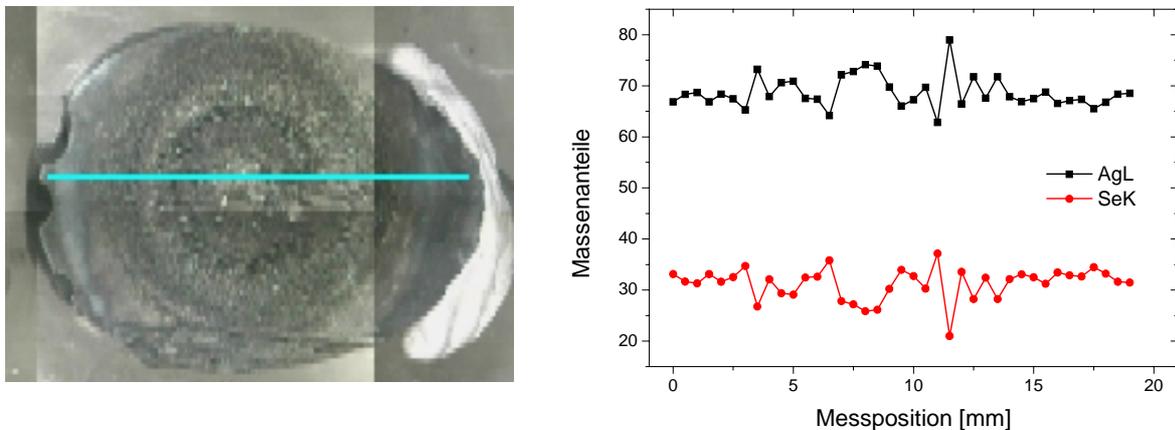


**Abb. 3-23:** Verteilungsbilder für die dem Laser abgewandte Seite eines gebrauchten Targets unter Verwendung der Netto-Intensitäten der AgL-Linie (links, rot) und der SeK-Linie (rechts, grün). In der Mitte sind die kreisförmig angeordneten Spuren des Lasers sichtbar, der das etwa 3 mm starke Target von der Vorderseite durchschossen hat (40 kV, 6  $\mu$ s; 600  $\mu$ A; 1000 ms, live; Abstand der Punkte etwa 93  $\mu$ m).

Die Verteilungsbilder zeigen eine homogene Zusammensetzung des Targets über die gesamte Oberfläche. Die kreisförmig angeordneten Löcher in der Mitte des Targets sind Beschädigungen durch den Laser, der dort das Target in dessen gesamter Dicke durchgeschossen hat.

Im Verteilungsbild des Silbers sind in der linken unteren Ecke dunkle Flecken erkennbar, während das Selen über die gesamte Oberfläche homogen erscheint. Es sind keine systematischen Konzentrationsunterschiede sichtbar.

Durch die Einwirkung des Lasers weist die Vorderseite des Targets starke Höhenunterschiede in Form eines ringförmigen Grabens auf, dessen Tiefe z.T. mehr als einen Millimeter beträgt. Um eventuelle mit fortschreitendem Gebrauch verursachte Veränderungen der Zusammensetzung des Targets nachzuweisen, wurde auf der dem Laser-Beschuss ausgesetzten Oberfläche eine Mehrpunktmessung in Form eines Linienscans durchgeführt. Abb. 3-24 zeigt auf der linken Seite ein Videobild des Targets mit der Position des Linienscans, während auf der rechten Seite die über die standardfreie Gerätequantifizierung berechneten Massenanteile der gemessenen Punkte gegen die Messpositionen aufgetragen sind.



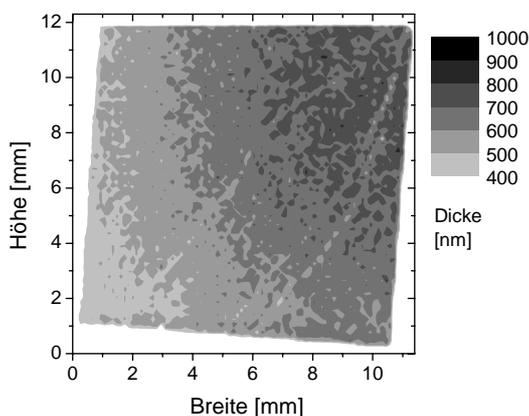
**Abb. 3-24:** Links ist ein Videobild des Targets mit dem von links nach rechts verlaufenden Linienscan dargestellt, dessen Ergebnisse auf der rechten Seite gezeigt sind. Auf der benutzten Seite des Targets wurden 39 Punkte von links nach rechts im Abstand von 500  $\mu\text{m}$  gemessen. Die Konzentrationen von Silber und Selen zeigen keine systematischen Variationen, wie sie bei einer Anreicherung durch den Laserbeschuss zu erwarten gewesen wären (40 kV; 150  $\mu\text{A}$ ; 600 s, live; 35  $\mu\text{s}$ ).

In Abb. 3-24 ist keine systematische Veränderung der Zusammensetzung erkennbar. Die z.T. starken Schwankungen sind auf die starke Strukturierung des Materials

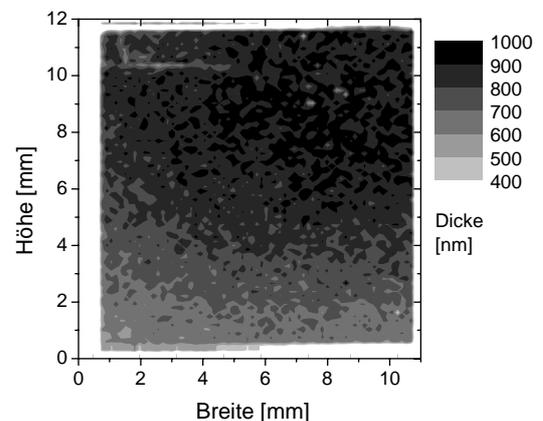
zurückzuführen. Auf Grund dieser Ergebnisse scheidet daher eine Degradation des Targets als Erklärung für die beobachteten Streifenmuster aus. Möglicherweise liegt die Erklärung in den voneinander unabhängigen Bewegungen von Target und dem Laser. Beim Beschichtungsvorgang wird das Target um seine eigene Achse gedreht, um einen möglichst einheitlichen Abtrag zu gewährleisten. Zusätzlich beschreibt der Laserstrahl auf dem Target eine leicht elliptische Bewegung, so dass durch den Abtrag ein breiter, ringförmiger Graben entsteht (Abb. 3-24). Die Überlagerung dieser beiden Bewegungen könnte die Ursache für die Streifenmuster sein. Gegen diese These spricht allerdings, dass Proben, die im Anschluss an Proben mit Streifenmuster beschichtet wurden, keine derartigen Verteilungen zeigten.

### 3.2.4.2 Untersuchung des Einflusses der Substratposition auf die laterale Verteilung des Silberselenids

Um einen möglichen Einfluss der Substratposition relativ zum PLD-Target auf die Schichtverteilung zu untersuchen, wurden Verteilungsbilder von Proben aufgenommen, die sich nicht wie bei den bisher untersuchten Proben direkt vor dem Silberselenidtarget, sondern jeweils leicht nach rechts und links versetzt positioniert wurden (Abb. 3-25 und Abb. 3-26).



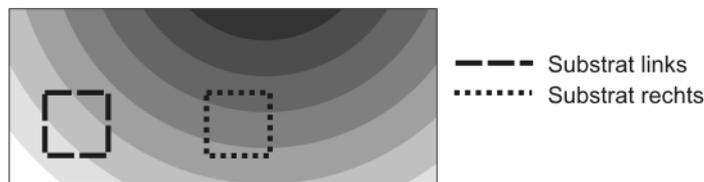
**Abb. 3-25:** Verteilungsbild auf der Basis des AgL-Signals für ein Substrat, das links vor dem Target positioniert war.



**Abb. 3-26:** Verteilungsbild auf der Basis des AgL-Signals für ein Substrat, das rechts vor dem Target positioniert war.

Beim links positionierten Substrat (Abb. 3-25) hat sich die Schicht vornehmlich in der rechten oberen Ecke abgeschieden, während die Schichtdicke beim rechts positionierten Substrat von oben nach unten abnimmt (Abb. 3-26). Die maximale Schichtdicke ist beim

rechts positionierten Substrat mit 1000 nm deutlich größer als beim links positionierten mit maximal 800 nm. Eine derartige Verteilung des abgeschiedenen Materials erscheint plausibel, wenn angenommen wird, dass sich das ablatierte Material in einer Weise vom Target ausbreitet, dass sich in der Mitte der Wolke die höchste Teilchenkonzentration befindet, die nach außen radialsymmetrisch abnimmt. In Abb. 3-27 ist eine derartige Ausbreitung aus der Sicht des Targets schematisch dargestellt, wobei die dunklen Graustufen hohe Materialkonzentrationen innerhalb der Wolke darstellen. Wenn angenommen wird, dass sich die Substrate nicht im Zentrum der Wolke, sondern nach links unten versetzt positioniert wurden (Abb. 3-27), ergeben sich Schichtverteilungen, wie sie in den Abb. 3-25 und Abb. 3-26 gemessen wurden.



**Abb. 3-27:** Position des linken und rechten Substrates relativ zur Ausbreitung der Silberselepidwolke. Das linke Substrat zeigt eine Verteilung wie in Abb. 3-25 gezeigt ist, während das rechte Substrat der Situation in Abb. 3-26 entspricht.

Auch für dieses Phänomen steht eine abschließende Erklärung noch aus. Denkbar wäre ein Einfluss der in der Kammer herrschenden Gasströme, etwa durch die Sogwirkung der Vakuumpumpe. Da diese Strömung jedoch über die Zeit konstant bleibt, müssten auch die entstehenden Schichtdickenverteilungen der Proben gleich bleibende Muster zeigen. Vermutlich liegt der Haupteinfluss in der Strukturbildung auf dem Target. Da der Laser nicht orthogonal, sondern leicht schräg auf das Target trifft, entstehen innerhalb der Ablationsspur Rillen (Abb. 3-24). Wird durch erneuten Beschuss innerhalb einer solchen Rille Material verdampft, wird die Plasmawolke in eine bestimmte Richtung abgelenkt. Da dieser Effekt mit zunehmender Alterung des Targets zunehmen sollte, ließe sich diese These experimentell überprüfen, indem die Schichtdickenverteilungen von Proben untersucht werden, die mit demselben Target hergestellt wurden. Ist die angenommene Erklärung zutreffend, wäre eine Drift der Position der Schichtdickenmaxima mit zunehmender Degradation des Targets zu erwarten.

### 3.2.5 Zusammenfassung der Messungen an den Silberselenidschichten

Eine quantitative und lateral hoch aufgelöste Bestimmung der Schichtdicken von Silberselenidschichten mittels Mikro-RFA ist möglich, wenn geeignete Standards zur Erstellung von Kalibrationskurven zur Verfügung stehen. Der messbare Bereich erstreckt sich dabei beim Emissionsverfahren von mindestens 20 nm bis etwa 15  $\mu\text{m}$ , beim Absorptionsverfahren lassen sich Schichten von wenigen Nanometern bis etwa 1-2  $\mu\text{m}$  messen. Die Untersuchungen durch Mikro-RFA und ICP-OES zeigen einen Zusammenhang zwischen der Dauer der Beschichtung und der Zusammensetzung der Schichten. Die Röntgenfluoreszenz erlaubt eine semiquantitative Bestimmung der Verhältnisse von Silber und Selen bis zu den dünnsten Schichten von etwa 28 nm, während die ICP-OES eine quantitative Analyse von Schichten ab einer Masse von etwa 5 mg erlaubt, was bei den untersuchten Proben einer Schichtdicke von etwa 100 nm entspricht. Bei dünnen Schichten werden die höchsten Silberkonzentrationen erhalten, während mit zunehmender Schichtdicke der Silbergehalt abnimmt, ohne jedoch die Zusammensetzung von reinem Silberselenid zu erreichen. Dies lässt sich vermutlich auf die verzögerte Einstellung eines Gleichgewichts der Selenatmosphäre erklären, worauf vor allem die Abscheidung einer Selenschicht in einiger Entfernung vom Substrat hindeutet. Die Verteilung des Silbers zeigt bei dünnen Schichten lokale Anreicherungen, während das Selen dort vor allem auf mikroskopischer Ebene Schwankungen aufweist. Bei dickeren Schichten zeigen sowohl das Silber wie auch das Selen eine radialsymmetrische Verteilung innerhalb der Schicht. Dies lässt sich durch die Ausbreitung und Gestalt der Ablationswolke erklären.



## 4 CIGS-Solarzellen

### 4.1 Theoretische Grundlagen

Die Photovoltaik ist eine der bedeutendsten Technologien zur Energiegewinnung aus regenerativen Ressourcen. Innerhalb des letzten Jahrzehnts stieg der Markt für Solarzellen durchschnittlich um 30 % pro Jahr, und im Jahre 2004 produzierte die Solarindustrie photovoltaische Zellen mit einem Potential zur Erzeugung von jährlich mehr als einem Gigawatt pro Jahr <sup>[65]</sup>. Über 85 % der gefertigten Solarzellen werden heutzutage aus Silizium hergestellt, welches bisher vor allem als Abfallprodukt aus der Elektronikindustrie stammt. Auf Grund der steigenden Nachfrage reicht dieses jedoch nicht mehr aus, um den Bedarf zu decken. Da die Produktion von Silizium sehr kosten- und energieintensiv ist, erlangen alternative Materialien für die Solarzellenproduktion zunehmende Bedeutung. Insbesondere die sog. Dünnschicht-Solarzellen haben sich auf Grund ihres geringen Materialbedarfs und ihrer flexiblen Einsatzmöglichkeiten in den letzten Jahren als ernsthafte Alternative zur bestehenden Siliziumtechnologie empfohlen.

In der vorliegenden Arbeit wurden Solarzellen untersucht, deren Absorberschicht aus einer Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>-Legierung bestehen und daher auch als „CIGS“-Zellen bezeichnet werden. Sie basieren auf einem Substrat aus Glasfasergewebe, das auf Grund seiner Flexibilität neue Anwendungs- und Produktionsmöglichkeiten eröffnen könnte, wegen seiner unebenen Oberfläche jedoch auch die Herstellung verkompliziert. Dadurch erhöht sich die Gefahr zusätzlicher effizienzmindender Faktoren, deren Einflüsse nur mit Hilfe moderner Analysetechniken untersucht werden können.

Im Folgenden soll zunächst die Funktionsweise von Solarzellen erläutert werden, um anschließend auf den Aufbau der untersuchten CIGS-Dünnschicht-Solarzellen einzugehen. Dabei werden insbesondere die Faktoren diskutiert, die die Leistungsfähigkeit der Solarzelle beeinflussen, um darauf aufbauend schließlich die Zielsetzungen der durchgeführten Analysen zu formulieren.

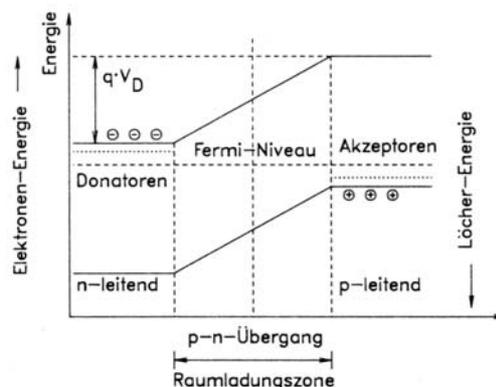
#### 4.1.1 Funktionsweise von Solarzellen

In Solarzellen wird durch den photovoltaischen Effekt die solare Strahlungsenergie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Durch die Wechselwirkung der einfallenden Photonen mit dem Halbleitermaterial der Solarzelle wird in deren Inneren ein Elektronen-Loch-Paar erzeugt. Die unterschiedlichen Ladungen werden auf Grund einer Halbleiterstruktur

inhärenten elektrischen Feldes voneinander getrennt und können durch einen externen Stromkreislauf geleitet werden, bis sich ihre Ladungen schließlich kompensieren. Der entstehende elektrische Strom kann in einem zwischengeschalteten Verbraucher nutzbar gemacht werden.

Eine Solarzelle basiert auf der Errichtung eines p/n-Übergangs. Dies kann entweder wie bei der Silizium-Solarzelle durch die Verwendung desselben Ausgangsmaterials mit unterschiedlichen Dotierungen geschehen, oder mittels zweier unterschiedlicher Materialien, die gegensätzliche Halbleitereigenschaften besitzen. Im ersten Fall wird von homogenen Übergängen („*homo-junctions*“), im zweiten von heterogenen Übergängen („*hetero-junctions*“) gesprochen. In den untersuchten Solarzellen bildet die p-leitende CIGS-Absorberschicht einen Heteroübergang mit einer n-leitenden CdS-Pufferschicht.

In einem n-Halbleiter sind sehr viele freibewegliche Elektronen, in einem p-Halbleiter viele Elektronen-„Löcher“ vorhanden. Wird ein n-Gebiet in Kontakt mit einem p-Gebiet gebracht, setzen auf Grund der unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen Diffusionsströme ein. Durch die Wanderung der negativen und positiven Ladungen baut sich über die Kontaktfläche ein elektrisches Feld auf, das den Diffusionsströmen entgegenwirkt, bis sich zwischen den beiden Effekten ein Gleichgewicht eingestellt hat. Die dem elektrischen Feld entsprechende Potentialdifferenz ist die Diffusionsspannung  $V_D$ , die in der Solarzelle die Trennung der durch Licht erzeugten Ladungsträger bewirkt. An der p/n-Kontaktfläche kompensieren sich die Ladungen und bilden die elektroneutrale Raumladungszone. Im Bändermodell für Festkörper lässt sich ein p/n-Übergang wie folgt betrachten:



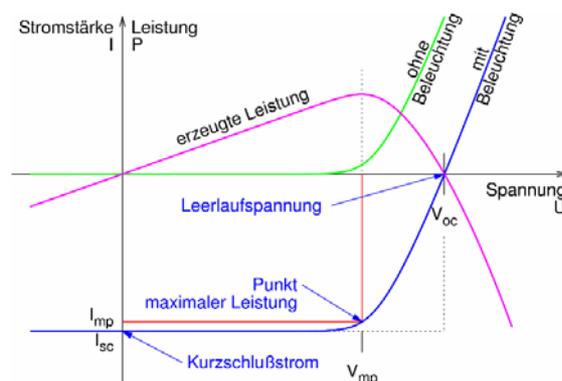
**Abb. 4-1:** Bändermodell eines p/n-Überganges <sup>[66]</sup>.

Da in einem Festkörper im thermischen Gleichgewicht das Fermi-Niveau überall gleich sein muss, kommt es am Schichtübergang zu einer Bandverbiegung. Das Leitungsband

eines p-Halbleiters liegt um  $V_D$  höher als das Leitungsband eines n-Halbleiters, d.h. ein Elektron nimmt bei einem Übergang die Energie  $q \cdot V_D$  auf.

Die Absorption eines Photons mit einer höheren Energie als die der Bandlücke führt zur Bildung von Elektronen-Loch-Paaren. Dabei wird ein Elektron in das Leitungsband angehoben und hinterlässt ein Loch im Valenzband. Bis zu ihrer erneuten Rekombination haben die Ladungsträger eine begrenzte Lebensdauer, während der sie durch den Halbleiter diffundieren können. Ein Maß für die Lebensdauer eines Ladungsträgers ist seine Diffusionslänge, die mittlere Wegstrecke zwischen dem Ort seiner Entstehung und dem Ort seiner Rekombination. Ist die Diffusionslänge groß genug, kann das Elektron in die Nähe der Raumladungszone diffundieren, wo es durch das elektrische Feld zur n-Seite beschleunigt wird. Dasselbe gilt umgekehrt auch für das entstandene Loch; es kommt zu einer Trennung der Ladungsträger. Dadurch ergibt sich eine erhöhte Elektronenkonzentration auf der n-Seite und eine erhöhte Konzentration der Löcher auf der p-Seite. Werden beide Seiten über einen ohmschen Widerstand miteinander verbunden, können die Elektronen unter Leistungsabgabe in das p-Gebiet wandern und dort mit dem generierten Loch rekombinieren; es fließt ein elektrischer Strom. Der Stromfluss hält während der Lichteinstrahlung an und ist proportional zum absorbierten Photonenfluss<sup>[67]</sup>.

Eine Solarzelle lässt sich durch die Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kurve charakterisieren:



**Abb. 4-2:** Strom-Spannungskurve einer Solarzelle mit Hell- und Dunkelkennlinien<sup>[68]</sup>.

Im Dunkeln verhält sich die Solarzelle wie eine Diode. Unter Beleuchtung beginnt die Produktion des Photostroms, der zur Leistungsabgabe in einem Verbraucher genutzt werden kann. Die maximale Spannung baut sich bei offenem Stromkreis auf, man spricht von der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  (engl.: *open circuit voltage*). Der Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  (engl.: *short-circuit-current*) fließt bei einem Kurzschluss der Zelle. Zwischen diesen

Extremen befindet sich der Punkt der maximalen Leistung  $P_{mp}$ , dem die Spannung  $V_{mp}$  und der Strom  $I_{mp}$  zugeordnet sind. Der Füllfaktor  $FF$  verknüpft die leichter messbaren Größen  $I_{sc}$  und  $V_{oc}$  mit  $V_{mp}$  und  $I_{mp}$  und gibt an, inwieweit die Strom-Spannungs-Kurve einem Rechteck angenähert ist:

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad 4-1$$

Die maximale Leistung einer Zelle ist dann gegeben durch

$$P_{mp} = V_{mp} \cdot I_{mp} = V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF \quad 4-2$$

Der Wirkungsgrad  $\eta$  der Zelle ergibt sich als Quotient der Maximalleistung und der eingestrahelten solaren Leistung  $P_{in}$ :

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot I_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad 4-3$$

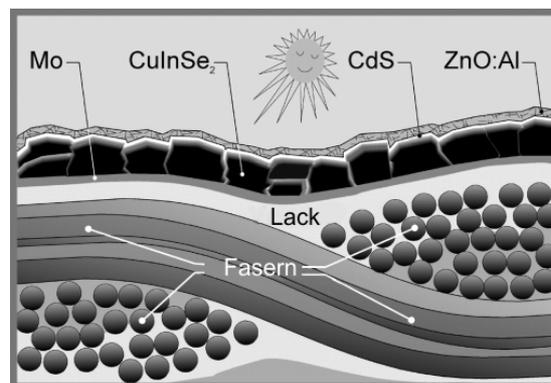
Obwohl die Solarzelle als direkter Energiekonverter nicht dem Carnot-Wirkungsgrad unterliegt, ist der Wirkungsgrad begrenzt. In erster Linie liegt dies daran, dass dem polychromatischen Sonnenspektrum die monoenergetische Bandlücke gegenübersteht. Photonen mit einer kleineren Energie als der Bandlücke können keine Elektronen in das Leitungsband anheben und somit keine Ladungsträgerpaare erzeugen. Strahlung mit deutlich höherer Energie trennt zwar die Ladungsträger, die überschüssige Energie wird jedoch ungenutzt als thermische Energie an das Kristallgitter abgegeben. Auch die Größe der Bandlücke wirkt sich auf den Wirkungsgrad aus: Eine kleine Bandlücke führt zu hohen Strömen, da viele Ladungsträger erzeugt werden, die erzeugte Spannung ist jedoch klein. Bei einer großen Bandlücke ist zwar die auf die Elektronen übertragene Energie hoch, was zu hohen Spannungen führt, jedoch können nur wenige Photonen zur Erzeugung von Ladungsträgern genutzt werden. Der Wirkungsgrad durchläuft daher in Abhängigkeit der Energie der Bandlücke ein Maximum.

Ob ein Ladungsträger zur Stromerzeugung beitragen kann, hängt von seiner Diffusionslänge ab. Sie muss ausreichend groß sein, um das Elektron in die Nähe der Raumladungszone zu transportieren, bevor es mit einem Loch rekombiniert. Fremdatome

oder Kristalldefekte führen zu zusätzlichen Energieniveaus im verbotenen Band, die eine stufenweise Energieabgabe des Elektrons ermöglichen. Sie sind die Basis für effektive Rekombinationsprozesse, durch die Elektronen aus dem Leitungsband über diese Zwischenstufen zum Valenzband rekombinieren können. Metallische Verunreinigungen bilden bevorzugt solche in der Bandmitte liegenden Rekombinationszentren und können bereits in sehr geringen Konzentrationen den Wirkungsgrad der Zelle merklich verringern <sup>[66]</sup>.

#### 4.1.2 Aufbau einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle

Die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen wurden in der sog. „Substrat“-Anordnung aufgebaut, bei der die funktionellen Schichten auf einem Träger aufgebracht werden. Der Aufbau ist in Abb. 4-3 schematisch dargestellt:



**Abb. 4-3:** Schematischer Aufbau der untersuchten CIGS-Solarzellen <sup>[69]</sup>.

Im Folgenden sollen die Zusammensetzungen und Aufgaben der einzelnen Schichten erläutert werden.

##### 4.1.2.1 Das Substrat

Das Substrat ist das tragende Element der Solarzelle und sorgt in erster Linie für deren Stabilität. Obwohl es also keine funktionelle Schicht, sondern eine im Betrieb passive Komponente ist, muss die Auswahl des Materials sorgfältig erfolgen. Der Einfluss, den das Substrat auf Grund seiner Morphologie und chemischen Zusammensetzung auf die angrenzenden Schichten, und damit die Leistung der fertigen Zelle hat, ist gravierend und bisher nur teilweise verstanden. Die Anforderungen an ein geeignetes Substratmaterial für die CIGS-Technologie sind vielfältig <sup>[70]</sup>:

- Ausreichende Stabilität gegenüber Vakuumbedingungen und thermischer Belastung, da die Beschichtungsprozesse z.T. im Vakuum stattfinden und zumindest für kurze Zeit Temperaturen von mindestens 350°C (optimal für CIGS sind 530-550°C) erreichen
- Chemische Inertheit während der Beschichtungsvorgänge; auch während des Betriebes darf es keine Komponenten freisetzen, die die Absorberschicht verunreinigen könnten
- Ein zu Molybdän und CIGS passender thermischer Ausdehnungskoeffizient ist die Voraussetzung für gute Adhäsion und Vermeidung von Brüchen
- Die Oberfläche sollte so glatt wie möglich sein, da jegliche Inhomogenität die Bildung einer geschlossenen Schicht erschwert und die Gefahr von Kurzschlüssen zwischen Front- und Rückkontakt erhöht. Dabei ist die maximale Rauigkeit entscheidender als die durchschnittliche <sup>[71]</sup>. Außerdem kann sich eine Strukturierung des Substrates über die dünne Schicht des Rückkontaktes auf die Absorberschicht übertragen. Da die Grenzflächen des Absorbers bevorzugte Stellen für Rekombinationen der erzeugten Ladungsträger darstellen, beeinflusst eine raue Substratoberfläche unmittelbar die Effizienz der Solarzelle
- Schließlich ist für den Langzeitgebrauch eine hohe Korrosionsbeständigkeit erforderlich, da das Substrat als Schutz für die empfindlichen funktionellen Schichten dient. Insbesondere muss es undurchlässig gegen Wasserdampf sein

Das meistverwendete Substratmaterial ist Natronkalkglas, da es die genannten Anforderungen hervorragend erfüllt. Auf Grund seiner Zusammensetzung ist es eine geeignete Quelle für Natrium, welches durch Diffusion in die CIGS-Schicht gelangt und dessen Eigenschaften wesentlich verbessert (Kap. 4.1.2.3). Ein entscheidender Nachteil bei der Verwendung von Glassubstraten ist jedoch die hohe Zerbrechlichkeit und das vergleichsweise hohe Gewicht, die deren Einsatzmöglichkeiten erheblich einschränken.

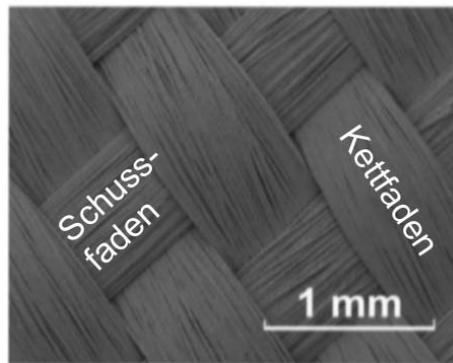
Die Verwendung von flexiblen Substraten bietet neue Möglichkeiten für den Einsatz von photovoltaischen Zellen. Die Bestückung kleiner unebener Oberflächen, wie z.B. Dachziegeln oder Litfasssäulen, ist dadurch ebenso möglich wie die Anbringung an geschwungene Häuserfassaden. Flexible Zellen sind naturgemäß sehr dünn und bieten damit ein hervorragendes Verhältnis von Oberfläche und Gewicht. Damit wird nicht nur die Montage wesentlich vereinfacht, da weniger stabile Halterungen erforderlich sind, sondern es werden bestimmte Anwendungen überhaupt erst möglich, wie z.B. der Einsatz auf Zeltkonstruktionen oder Blechdächern. Auch für die Raumfahrt, in der jedes zusätzlich

transportierte Gewicht enorme Kosten mit sich bringt, sind leichte und flexible Zellen sehr interessant <sup>[72, 73]</sup>. Der Hauptvorteil derartiger Zellen liegt jedoch in der Produktion. Während Zellen mit starren Substraten nur stückweise gefertigt werden können, ermöglichen flexible Substrate eine kontinuierliche Produktion „von-Rolle-zu-Rolle“. Dies wäre ein wesentlicher Schritt hin zu einer Massenproduktion, in der die Dünnschichtszelle ihr großes Potential als Material und Kosten sparende Alternative zur bestehenden Siliziumtechnologie entfalten könnte <sup>[74, 75]</sup>.

Die meisten Ansätze zur Entwicklung flexibler Substrate gehen von Metallfolien oder Polymerschichten aus. Die Vorzüge von Metallfolien z.B. aus Chromstahl oder Titan liegen in erster Linie in ihrer hohen mechanischen und thermischen Stabilität; sie erfordern jedoch zusätzliche Barrierschichten gegen die Diffusion von Metallionen, sowie die Aufbringung eines gegen den Rückkontakt isolierenden Materials. Polyimide sind die einzigen kommerziell erhältlichen Polymere mit annähernd hinreichender Temperaturstabilität. Dennoch müssen auf Polymersubstraten basierende Zellen bei Temperaturen unterhalb von 450°C gefertigt werden, was zu einer verminderten Qualität des Absorbers führt. Die höchsten erzielten Effizienzen liegen daher mit 14,1 % <sup>[76]</sup> deutlich unter denen von Titanfolien (16,7 %) <sup>[77]</sup> oder Stahlfolien (17,5 %) <sup>[78]</sup>. Weitere Probleme ergeben sich auf Grund der thermischen Ausdehnung des Kunststoffes, die eine verringerte Haftung der Folgeschichten mit sich bringt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Solarzellen basieren auf einem Glasfasersubstrat, welches trotz seiner Flexibilität hohen Belastungen standhalten kann und chemisch nahezu inert ist. Bei gleicher Oberfläche ist es deutlich leichter als normale Glassubstrate. Da Glassubstrat, Glasverkapselung und -abdeckung bei Kleinanlagen etwa 39 % und bei Großanlagen sogar 58 % der Materialkosten ausmachen <sup>[74]</sup>, ist dadurch eine erhebliche Material- und Kostenersparnis erzielbar. Auf Grund der Isolationseigenschaften wird keine zusätzliche Abschirmung des Rückkontaktes benötigt. Die Fasern sind bis 800°C stabil und daher für Beschichtungsprozesse bei hohen Temperaturen geeignet.

Der Nachteil bei der Verwendung von Fasermaterialien liegt in ihrer hohen Rauigkeit auf Grund der gewebten Struktur (Abb. 4-4).



**Abb. 4-4:** Glasfasersubstrat der untersuchten CIGS-Solarzellen. Zu erkennen sind Kett- und Schussfaden der Webstruktur <sup>[69]</sup>. Die maximalen Rauigkeiten finden sich an den Kreuzungspunkten der Fäden.

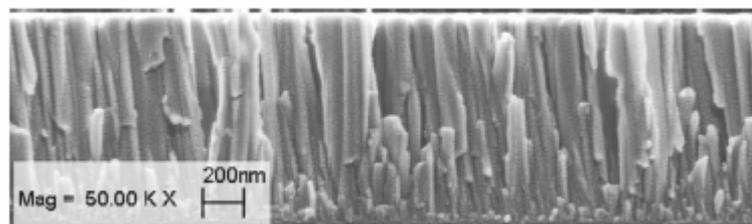
Das Gewebe weist eine mikrostrukturelle Rauigkeit von 5-15  $\mu\text{m}$  zwischen den einzelnen Fasern auf, die an den Kreuzungspunkten der Fäden bis auf etwa 100  $\mu\text{m}$  ansteigen kann. Hinzu kommt eine makroskopische Welligkeit von 500  $\mu\text{m}$  zwischen den Bergen und den Tälern <sup>[79]</sup>. Um Kurzschlüsse zu vermeiden wird daher zur Glättung der Oberfläche eine zusätzliche Lackschicht auf der Ober- und Unterseite aufgebracht. Diese füllt die Täler aus und reduziert dadurch vor allem die maximalen Rauigkeiten (Abb. 4-3). Die Lackierung der Unterseite macht die Zelle außerdem resistenter gegen den Eintritt von Wasserdampf und verhindert ein Verbiegen der Zelle auf Grund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Gewebe und Lack. Verwendet wird ein handelsüblicher Auspufflack (Handelsname: „Motip Duplo“), der eine Temperaturstabilität bis 510°C aufweist <sup>[79]</sup>. Die Zusammensetzung des enthaltenen Füllstoffes ist jedoch komplex; er enthält neben Siliziumdioxid und Bariumsulfat zahlreiche weitere Neben- und Spurenbestandteile. Es stellt sich daher die Frage, ob diese Komponenten durch den Molybdän-Rückkontakt in die CIGS-Schicht diffundieren und diese dadurch verunreinigen können. Dies ist einer der zentralen Punkte, die in dieser Arbeit untersucht werden soll.

Da sich jedoch eine völlige Einebnung der Oberfläche durch die Lackierung nicht erzielen lässt, ist auch bei einer vollständigen Zelle die Webstruktur deutlich zu erkennen. Die Produktion von Schichten mit einheitlicher Schichtdicke stellt daher eine erhebliche technische Herausforderung dar. Die erzielten Zelleffizienzen sind bei Verwendung des Fasersubstrates mit bis zu 8 % niedriger als bei simultan hergestellten Zellen mit Glassubstraten, die bis zu 10 % Effizienz erreichen, was sich zum einen auf Kurzschlussbildungen <sup>[80]</sup>, möglicherweise aber auch auf die Zusammensetzung der Absorberschicht zurückführen lässt. Die Strukturierung erschwert außerdem die Analyse

der Schichten, da viele der verwendeten Analysetechniken wie die Röntgenfluoreszenz oder die Laserablations-Massenspektrometrie zur Erzielung verlässlicher Ergebnisse von parallelen Oberflächen ausgehen. Dies muss bei der Analyse berücksichtigt werden.

#### 4.1.2.2 Der Rückkontakt

Der Rückkontakt ist einer der beiden Ableitkontakte der Zelle. Seine Aufgabe ist es, mit der Absorberschicht einen ohmschen Kontakt herzustellen und dadurch die Elektronen effizient in den äußeren Stromkreis abzuleiten. Für CIGS-Solarzellen wird hauptsächlich Molybdän verwendet, da es an der Kontaktfläche zur Absorberschicht einen sehr geringen spezifischen elektrischen Widerstand aufweist<sup>[81]</sup>. Einer der wichtigsten Effekte ist dabei die Bildung einer intermediären Molybdänselenidschicht mit wenigen 10 nm Dicke<sup>[81-84]</sup>. MoSe<sub>2</sub> ist ein p-leitendes Material mit einer größeren Bandlücke als Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>, so dass es als „elektronischer Spiegel“ für generierte Elektronen wirkt und gleichzeitig einen sehr geringen Widerstand für Lochleitung aufweist<sup>[67]</sup>. Gleichzeitig verbessert es die Adhäsion des Kontaktes an die CIGS-Schicht. Molybdän ist chemisch inert gegenüber dem Absorbermaterial und diffundiert auch nicht in dieses hinein. Die Diffusion von Natrium aus dem Substrat durch das Molybdän ist hingegen möglich und eine wichtige Voraussetzung für eine hohe Effizienz (Kap. 4.1.2.3). Die Dicke der üblicherweise durch Sputterprozesse aufgetragenen Schicht beträgt typischerweise ein bis zwei Mikrometer. Gesputtertes Molybdän wächst säulenartig auf dem Substrat auf (Abb. 4-5).



**Abb. 4-5:** Sekundärelektronen-Aufnahme einer gesputterten Molybdänschicht<sup>[85]</sup>. Die Säulenstruktur des Molybdäns ermöglicht eine effiziente Diffusion von Natrium, jedoch eventuell auch von weiteren, unerwünschten Substanzen.

Entlang dieser Säulen können Ionenwanderungen stattfinden, worauf vermutlich die in Kap. 4.1.2.3 erwähnte Diffusion von Natrium aus dem Substrat in die Absorberschicht beruht. Während dies im Fall von Natrium einen positiven Einfluss auf das Schichtwachstum und den Wirkungsgrad hat, können sich andere Ionen nachteilig auf die Effizienz der Zelle auswirken.

### 4.1.2.3 Die Absorberschicht

Die Absorberschicht ist die eigentliche Funktionsschicht der Dünnschichtsolarzelle. In ihr wird das einfallende Licht absorbiert und der photoelektrische Effekt ausgelöst<sup>[86]</sup>. Diese zentrale Rolle bringt eine Reihe von Anforderungen an das Material mit sich, da es die Leistungsfähigkeit der gesamten Zelle entscheidend bestimmt. Ein geeignetes Absorbermaterial besitzt einen möglichst hohen optischen Absorptionskoeffizienten, um den Sammlungsbereich für die einfallenden Photonen und damit die notwendige Schichtdicke klein halten zu können. Die Bandlücke muss dem solaren Spektrum angepasst sein, damit Photonen möglichst effizient zur Stromerzeugung genutzt werden können. Der maximale Wirkungsgrad würde für eine Bandlücke von etwa 1,4 eV erreicht werden<sup>[66]</sup>.

CIGS lässt sich als mit Gallium dotiertes  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) auffassen. Die Eignung von CIS als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen basiert auf dessen direkter Bandlücke, welche eine im Vergleich zu z.B. Silizium wesentlich effizientere Lichtabsorption ermöglicht. Im Gegensatz zu direkten Bandlücken befinden sich bei indirekten Bandlücken das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes nicht beim gleichen Wellenvektor, daher muss sich der Impuls des Elektrons bei einem Übergang ändern. Da Photonen keinen Impuls besitzen, wird die Impulsübertragung üblicherweise durch ein Phonon ermöglicht, welches seinen Impuls im Moment der Anregung auf das Elektron überträgt, so dass der Gesamtimpuls erhalten bleibt. Dieser Vorgang kann nur dann stattfinden, wenn Phononen mit passendem Impuls in ausreichender Anzahl zur Verfügung stehen. Die optische Absorption ist daher für Halbleiter mit indirekter Bandlücke schwächer als bei Halbleitern mit direkter Bandlücke<sup>[87]</sup>.

Mit einem Absorptionskoeffizienten von über  $10^5 / \text{cm}$ <sup>[86]</sup> für sichtbares Licht ist  $\text{CuInSe}_2$  eines der am höchsten absorbierenden Halbleitermaterialien, daher reichen wenige Mikrometer Schichtdicke aus, um das einfallende Licht nahezu vollständig zu absorbieren. Die Vielzahl struktureller Defekte in polykristallinem CIS wirkt sich im Gegensatz zu Silizium verhältnismäßig wenig auf die elektrischen Eigenschaften aus, so dass kein einkristallines Material erforderlich ist. Damit sind die elektronischen Eigenschaften von CIS weniger empfindlich gegenüber Kristallfehlern und produktionsbedingten Korngrößenunterschieden<sup>[86]</sup>. Durch den Einbau von Gallium kann die Bandlücke von CIS im Bereich von 1,04 eV ( $\text{CuInSe}_2$ ) bis 1,68 eV ( $\text{CuGaSe}_2$ )<sup>[88]</sup> variiert und dadurch an das solare Spektrum angepasst werden. Die Verwendung der auf diese Weise erhaltenen  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$ -Legierung führte zur Entwicklung der mit einem Wirkungsgrad von 19,5 % bislang

effizientesten Dünnschicht-Solarzelle <sup>[89, 90]</sup>. Die momentanen Hochleistungszellen werden mit Bandlücken zwischen 1,20 - 1,25 eV hergestellt, was einem Ga / (Ga+In) Verhältnis von 25-30 At% entspricht <sup>[91]</sup>. Die Absorption lässt sich weiter optimieren, indem der Galliumgehalt innerhalb der CIGS-Schicht variiert wird; eine Methode, die als „Gallium-grading“ bezeichnet wird. Dabei wird ein Effekt ausgenutzt, der in ähnlicher Weise in so genannten „multi-junction-cells“, also etwa Multi-Übergangszellen, Verwendung findet. Die photovoltaische Energieumwandlung erfolgt am effizientesten, wenn monochromatisches Licht mit einer Energie knapp oberhalb der Bandlücke des Halbleiters eingestrahlt wird. Zum einen werden dabei alle Photonen absorbiert, zum anderen wird keine überschüssige Photoenergie in kinetische Energie umgewandelt <sup>[87]</sup>. Da eine Aufteilung des kontinuierlichen Sonnenspektrums technisch schwierig ist, werden stattdessen in solchen Multizellen Systeme mit unterschiedlichen Bandlücken so übereinander gestapelt, dass die Bandlückenenergie zur Oberfläche ansteigt. Infolgedessen werden zunächst Photonen mit hoher Energie herausgefiltert, während die niedrigeren Energien im Inneren absorbiert werden. Dadurch lässt sich die im Spektrum enthaltene Energie wesentlich effizienter nutzen, wie die Rekord-Effizienz für eine GaInP / GaInAs / Ge-Zelle von momentan 38,8 % zeigt <sup>[89, 92]</sup>. Das beschriebene Gallium-grading führt zu einem ähnlichen Effekt und hat den Vorteil, dass sich die Bandlücke innerhalb einer einzigen Schicht ändert. Durch eine Variation des Galliumgehaltes lassen sich unterschiedliche Bandlücken in verschiedenen Tiefen des Absorbers erreichen, allerdings ist dieser Effekt komplexer als bei den Tandemzellen, da sich die Energielücke kontinuierlich ändert. So berichten Lundberg et. al. von Effizienzsteigerungen von 0,4 % durch einen zum Rückkontakt steigenden Galliumgehalt <sup>[93]</sup>, was einer im Gegensatz zu den Tandemzellen zum Rückkontakt anwachsenden Bandlücke entspricht. Obwohl dies auch Simulationsrechnungen widerspricht, gibt es bislang keine Berichte über Effizienzsteigerungen durch einen zum Rückkontakt sinkenden Galliumgehalt.

Untersuchungen von CIGS-Absorberschichten auf Metallsubstraten mit Sekundärionen-Massenspektrometrie zeigten, dass Ni, Fe, Al und Mn als Verunreinigungen die Leistungsfähigkeit der Zelle deutlich verringern, bei sehr hohen Gehalten sogar zerstören. Nickel und Eisen können bereits in geringen Konzentrationen (Fe: 16 ppm, Ni: < 1 ppm) die Effizienz mindern, während Vanadium, Titan und Chrom keinen Einfluss zeigten <sup>[94]</sup>. Es ist daher für die Qualität der Zelle essentiell, möglichst kontaminationsfreie Funktionsschichten zu gewährleisten. Während sich die Anwesenheit von Verunreinigungen innerhalb der CIGS-Schicht also im Allgemeinen negativ auf die

Effizienz auswirkt, führt der Einbau von Natrium zu einer Reihe positiver Effekte, deren Ursachen z.T. noch nicht abschließend geklärt sind. Dies sind vor allem eine bessere Oberflächenmorphologie und höhere Leitfähigkeit des Absorbers, außerdem ergibt sich durch den Einbau eine günstigere Verteilung der Kristalldefekte. Die ideale Na-Konzentration liegt bei etwa 0,1 At%. Bei der Verwendung von Glassubstraten diffundiert Natrium aus dem Substrat durch den Rückkontakt in die CIGS-Schicht und sorgt für eine Konzentration, die fast genau der idealen Na-Konzentration von etwa 0,1 At% entspricht <sup>[67]</sup>. Bei Polymer- oder Metallsubstraten muss hingegen beim Beschichtungsprozess Natrium hinzugefügt werden <sup>[76, 95]</sup>.

Die Darstellung von CIGS-Schichten geschieht durch Ko-Verdampfung der verschiedenen Elemente, die sich auf dem geheizten Substrat abscheiden. Dabei werden Temperaturen von etwa 550°C erreicht. Die Zusammensetzung des abgeschiedenen Materials wird dabei über die Verdampfungsraten gesteuert, wobei Selen immer im Überschuss eingesetzt wird. Für die Photovoltaik geeignetes CIGS ist leicht Indiumreich, die erlaubten Abweichungen von der idealen Stöchiometrie sind dabei erstaunlich groß. So werden noch mit (In+Ga) / (In+Ga+Cu)-Verhältnissen zwischen 52-64 % Effizienzen von über 14 % erreicht <sup>[96]</sup>. Kupferreiches CIGS zeigt die Bildung einer oberflächlichen  $\text{Cu}_y\text{Se}$ -Phase, deren metallische Eigenschaften keine Bildung eines effizienten Heteroübergangs erlaubt. Daher ist CIGS-Material mit den besten elektronischen Eigenschaften kupferarm. Dieses Defizit im Kristallgitter führt zu Potentialschwankungen, die die Effizienz erheblich verringern können. Das verwendete CIGS ist außerdem auf Grund seiner Polykristallinität unweigerlich strukturell inhomogen, weshalb es zu Verschiebungen im Gitter, Korngrenzenbildung und Punktdefekten kommt. Fluktuationen der Bandlücke und des elektrostatischen Potentials sind die Folgen, die die Effizienz der Solarzelle begrenzen. „Die Vermeidung von Inhomogenitäten auf der gesamten Längenskala, vom nm-Bereich bis hin zur fertigen Zelle, ist der Schlüssel zur Erhöhung der Effizienz von CIGS-Solarzellen“ <sup>[97]</sup>.

#### 4.1.2.4 Fensterschicht und Frontkontakt

Zur Ausbildung des p/n-Überganges wird auf der Absorberschicht ein n-Halbleiter aufgebracht. Da in dieser Schicht selbst kein Photostrom erzeugt wird, muss sie eine möglichst hohe Durchlässigkeit für die einfallende Strahlung besitzen, daher die Bezeichnung als „Fensterschicht“. Das hierfür am häufigsten eingesetzte Material ist Cadmiumsulfid, das in einer weniger als 100 nm dicken Schicht durch chemische Tauchabscheidung aufgebracht wird.

Der Frontkontakt stellt die zweite Elektrode der Zelle dar. Wichtig ist daher neben hinreichender chemischer, thermischer und mechanischer Stabilität vor allem ein geringer elektrischer Widerstand. Al-dotiertes Zinkoxid ist mit einer Bandlücke von 3,2 eV für den größten Teil des solaren Spektrums transparent und das meistverwendete Material für die Herstellung der Frontelektrode <sup>[96]</sup>.

### 4.1.3 Zielsetzungen der Analysen

Aus dem zuvor Gesagten ergibt sich die Notwendigkeit, die Qualität der Schichten im Hinblick auf verschiedene Gesichtspunkte zu überwachen:

- Die Zusammensetzung der Absorberschicht soll möglichst genau bestimmt werden, da deren Stöchiometrie über die Größe der Bandlücke entscheidenden Einfluss auf die Effizienz der Zelle nimmt
- Die Absorberschicht muss auf etwaige Verunreinigungen, die durch Diffusion aus der Lackschicht eingebracht worden sein könnten, untersucht werden, da diese Ursache von effizienzmindernden Rekombinationszentren sein können
- Die Homogenität der Schicht muss geprüft werden, da Löcher im Schichtaufbau zu Kurzschlüssen führen können

Diese Anforderungen können nur durch die komplementären Informationen mehrerer Analysemethoden bewältigt werden. Zur Untersuchung der Homogenität der Schicht eignen sich vor allem festkörperspektroskopische Methoden mit hoher lateraler Auflösung, während für die Spurenbestimmung hohe Nachweisempfindlichkeiten und die Möglichkeit zur Differenzierung der einzelnen Schichten erforderlich sind. Für die Bestimmung der Stöchiometrie eignen sich sowohl die röntgenspektroskopischen Methoden als auch nasschemische Untersuchungen, wobei letztere auf Grund der einfacheren Kalibrationsmöglichkeiten die höheren Genauigkeiten erwarten lassen.

## 4.2 Analysen der CIGS-Solarzellen

Das Ziel der Untersuchungen an den Solarzellen war zum einen, die Stöchiometrie der CIGS-Absorberschicht möglichst genau zu bestimmen sowie eventuelle Schwankungen der Zusammensetzung sowohl lateral als auch in die Tiefe aufzuzeigen. Zum anderen sollte die Absorberschicht auf die Anwesenheit von Verunreinigungen untersucht werden, die vor allem aus der Lackschicht stammen können.

Die Anforderungen an eine Analytik bestanden daher zum einen darin, eine hinreichend hohe Ortsauflösung zu gewährleisten, um mit Hilfe von Verteilungsbildern die laterale und vertikale Homogenität untersuchen zu können, zum anderen sollten eine ausreichende Nachweisempfindlichkeit für die Spurenanalyse sowie eine möglichst hohe Genauigkeit bei der Quantifizierung der Zusammensetzung zur Verfügung stehen. Da keine der verwendeten Methoden diese Voraussetzungen alleine erfüllt, konnte nur durch das Zusammenspiel unterschiedlicher Analysenmethoden die gewünschten Informationen erbracht werden.

Untersucht wurden zwei Proben auf der Basis von Glasfasersubstraten (*DTNW242* und *DTNW309-3*), wobei *DTNW242* in erster Linie für Optimierungsexperimente z.B. für die LA-ICP-MS verwendet wurde, und *DTNW309-3* zur Quantifizierung und für die Spurenanalyse herangezogen wurde. Als Vergleich stand die Probe *Glas2910* auf der Basis eines massiven Glassubstrates zur Verfügung, die simultan mit *DTNW309-3* ihre Molybdän- und CIGS-Beschichtung erhalten hatte. Dadurch konnten strukturelle und kompositorische Unterschiede zwischen diesen beiden Proben unmittelbar auf die unterschiedlichen Substrate zurückgeführt werden. Sämtliche Proben wurden vom Institut für Solarforschung in Hameln (ISFH) zur Verfügung gestellt.

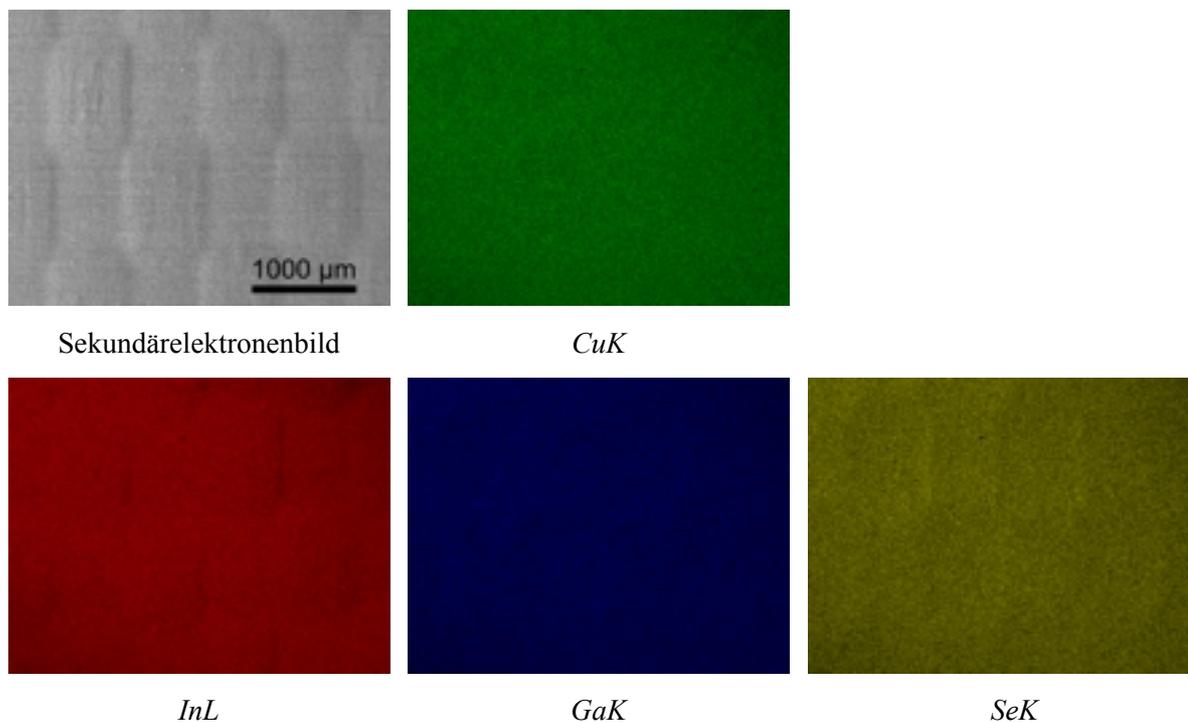
### 4.2.1 Analysen mittels EDX, REM und Mikro-RFA

EDX und Mikro-RFA sind geeignete Methoden, um sowohl die laterale Homogenität der Schichten zu untersuchen, als auch qualitative Informationen über die Zusammensetzung der Schichten zu erhalten. Mit ihrer hohen Ortsauflösung erlaubt die EDX in Verbindung mit der Rasterelektronenmikroskopie eine Bestimmung der Schichtdicken an Querschnitten. Für eine zuverlässige Bestimmung der Elementkonzentrationen reicht die Genauigkeit der geräteinternen Quantifizierungsroutinen meist nicht aus, daher wurde hierfür bei den EDX-Messungen auf Referenzsubstanzen zurückgegriffen. Eine Spurenbestimmung ist mit keiner der beiden Methoden möglich, da die Empfindlichkeit

bei EDX-Messungen zu gering ist und die RFA mit ihrer hohen Eindringtiefe keine Unterscheidung zwischen den Signalen der einzelnen Schichten zulässt.

#### 4.2.1.1 Untersuchungen der lateralen Homogenität der CIGS-Schicht mit EDX

Um die laterale Homogenität der Absorberschicht von *DTNW309-3* zu untersuchen, wurden auf einem repräsentativen Bereich ihrer Oberfläche Verteilungsbilder auf der Basis der Netto-Röntgenintensitäten der CIGS-Elemente angefertigt, um eventuelle Verletzungen der Schicht oder örtliche Konzentrationsunterschiede sichtbar zu machen (Abb. 4-6). Verwendet wurden hierfür die K-Linien von Kupfer ( $\text{CuK}_\alpha = 8,040 \text{ keV}$ ), Gallium ( $\text{GaK}_\alpha = 9,241 \text{ keV}$ ) und Selen ( $\text{SeK}_\alpha = 11,207 \text{ keV}$ ) sowie die L-Linien des Indiums ( $\text{InL}_\alpha = 3,286 \text{ keV}$ ).



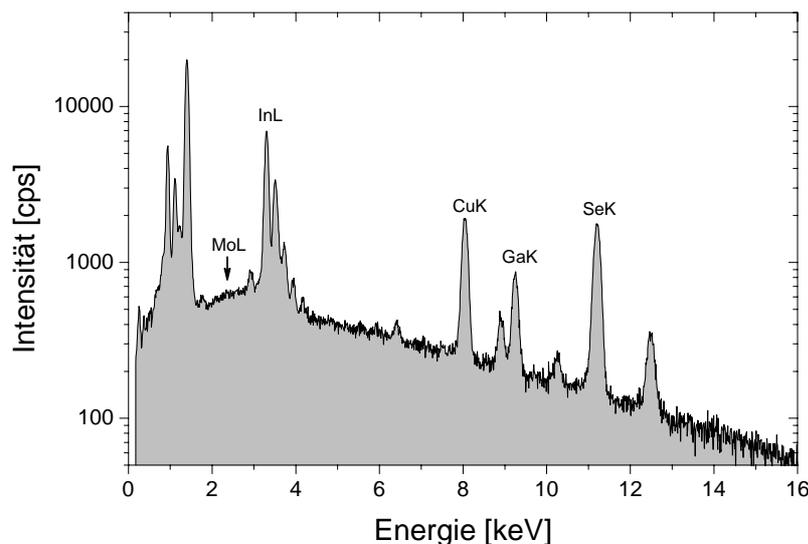
**Abb. 4-6:** EDX-Verteilungsbilder der Oberfläche von *DTNW309-3* auf der Basis der Netto-Röntgenintensitäten der CIGS-Komponenten (20 kV; 500 s, live; 10 µs; 40x Vergrößerung; Matrix 512x400; Punktabstand 7,146 µm).

In der elektronenmikroskopischen Aufnahme ist die Strukturierung des Gewebes mit den erhöhten Kett- und den tiefer gelegenen Schussfäden deutlich sichtbar. Die Elementverteilung innerhalb der CIGS-Schicht erscheint homogen, es zeigen sich weder

Schäden im Absorber noch lokale Anreicherungen. Lediglich an den Flanken der Kettfäden sind bei den Indium- und Selen-Signalen Abschwächungen zu erkennen, die jedoch nicht auf Schwankungen der Zusammensetzung, sondern auf Abschattungseffekte gegenüber dem Detektor auf Grund der strukturierten Oberfläche zurückzuführen sind. Für quantitative Messungen zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung ist es daher wichtig, Messpositionen zu wählen, an denen das emittierte Röntgensignal ungehindert zum Detektor gelangen kann.

#### 4.2.1.2 EDX-Analysen der Zusammensetzung der Absorberschicht

Um die Stöchiometrie der Absorberschicht zu ermitteln, wurden auf der Oberfläche von *DTNW309-3* jeweils 15 Punktmessungen auf den Kett- und auf den Schussfäden durchgeführt und durch die Auswertesoftware quantifiziert. Um die Richtigkeit der Ergebnisse zu erhöhen, wurde vorher ein vom ISFH zur Verfügung gestellter CuInSe<sub>2</sub>-Kristall mit bekannter Zusammensetzung (Kupfer: 17,59 Gew%, Indium: 35,24 Gew%, Selen: 47,17 Gew%) gemessen und das erhaltene Spektrum in den Auswertalgorithmus implementiert. Damit die Quantifizierung der CIGS-Komponenten nicht durch Signale der tiefer gelegenen Schichten beeinflusst werden konnte, wurde die Informationstiefe der Messung über die Anregungsspannung von 20 kV so gewählt, dass sich im Spektrum keine Molybdänpeaks zeigen, während die energiereichste Linie (SeK<sub>α</sub>, 11,207 keV) noch effektiv angeregt werden konnte (Abb. 4-7).



**Abb. 4-7:** EDX-Spektrum der Absorberschicht von *DTNW309-3*. Erkennbar sind die CIGS-Elemente sowie das Fehlen des MoL-Signals. (20 kV; 200 s, live; 35  $\mu$ s).

Im Spektrum der Absorberschicht von *DTNW309-3* (Abb. 4-7) lassen sich ausschließlich die Signale der CIGS-Elemente identifizieren; es zeigen sich weder Signale der Rückkontaktschicht noch irgendwelche Verunreinigungen. Im Rahmen der Empfindlichkeit dieser Technik von etwa 0,1 Gew% können daher keine zusätzlichen Elemente in der Absorberschicht nachgewiesen werden.

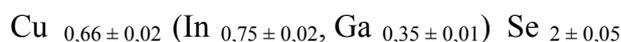
In Tabelle 4-1 sind die Mittelwerte der durch die Punktmessungen ermittelten Massenkonzentrationen aufgeführt. Die angegebenen Fehler entsprechen den Standardabweichungen der Messungen.

**Tabelle 4-1:** Ermittelte Gewichtsanteile auf Grundlage der Punktmessungen auf der Oberfläche von *DTNW309-3* (20 kV; 200 s, live; 35  $\mu$ s)

|             | Kupfer | $\pm$ | Indium | $\pm$ | Gallium | $\pm$ | Selen  | $\pm$ |
|-------------|--------|-------|--------|-------|---------|-------|--------|-------|
| Kettfäden   | 13,6 % | 0,79  | 26,6 % | 1,87  | 8,0 %   | 0,31  | 51,8 % | 1,39  |
| Schussfäden | 13,5 % | 0,76  | 27,6 % | 1,25  | 7,9 %   | 0,24  | 50,9 % | 1,22  |

Die Ergebnisse der Messungen auf den Kett- und Schussfäden weichen um maximal 3,8 % beim Indium voneinander ab, was die durch die Verteilungsbilder festgestellte laterale Homogenität der Absorberschicht bestätigt. Die Reproduzierbarkeit ist bei den Messungen auf den Schussfäden besser, was aus den niedrigeren Standardabweichungen hervorgeht. Dies könnte seine Ursache in der geringeren Oberflächenwölbung an diesen Positionen haben, die dadurch die EDX-Signale weniger beeinflusst.

Unter der Annahme, das das Selenanion innerhalb des CIGS-Materials einen stöchiometrischen Koeffizienten von 2 besitzt, ergibt sich aus den Messungen der Schussfäden die mittlere Stöchiometrie der Absorberschicht zu:



Die Berechnung erfolgt analog zu der Berechnung der stöchiometrischen Koeffizienten der ICP-OES-Messungen (Kap. 4.2.3.3). Die Standardabweichungen der stöchiometrischen Koeffizienten ergeben sich aus dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz, wobei für die Berechnung der Unsicherheit der molaren Konzentrationen die Standardabweichungen der 15 Punktmessungen verwendet wurden. (Einzelheiten zur Berechnungsmethode s. Kap. 4.2.3.3). Nach diesen Ergebnissen ist das CIGS-Material daher relativ kupferarm, was sich vorteilhaft auf die elektronischen Eigenschaften der Zelle auswirkt (Kap. 4.1.2.3).

Wie unerlässlich die Einbeziehung eines Referenzmaterials für eine verlässliche Quantifizierung mittels EDX ist, wird aus Tabelle 4-2 ersichtlich, in der die Zusammensetzung der Absorberschicht der Probe *Glas2910* aufgeführt ist. Auch hier wurden auf der CIGS-Schicht 15 Punkte gemessen und die Spektren zunächst ohne und dann mit Berücksichtigung des Referenzkristalls quantifiziert.

**Tabelle 4-2:** Ermittelte Gewichtsanteile der EDX-Punktmessungen auf der Oberfläche von *Glas2910* mit und ohne Standard (20 kV; 200 sec, live; 35  $\mu$ s).

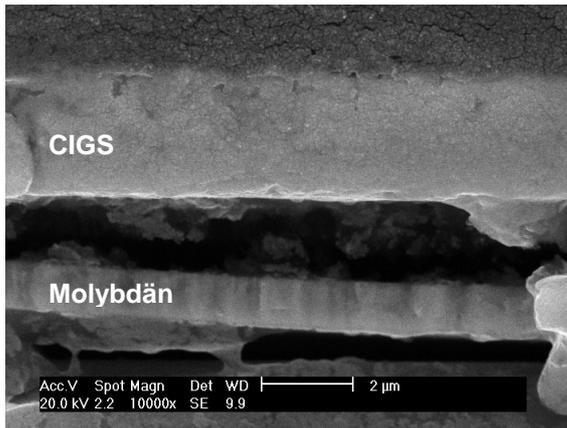
|               | Kupfer | $\pm$ | Indium | $\pm$ | Gallium | $\pm$ | Selen  | $\pm$ |
|---------------|--------|-------|--------|-------|---------|-------|--------|-------|
| ohne Standard | 14,8 % | 0,18  | 33,1 % | 0,48  | 7,7 %   | 0,23  | 44,4 % | 0,44  |
| mit Standard  | 19,0 % | 0,26  | 23,4 % | 0,36  | 9,0 %   | 0,24  | 48,6 % | 0,50  |

Die Ergebnisse der beiden Quantifizierungen unterscheiden sich erheblich, insbesondere die Berechnungen der Indiumkonzentration unterscheiden sich um mehr als 40 %.

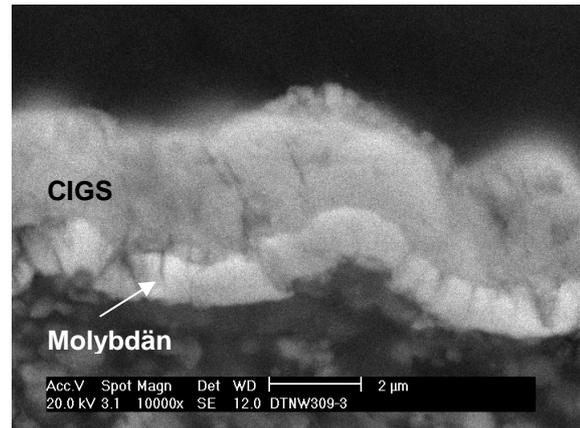
Aus der Quantifizierung mit Standard ergibt sich eine Stöchiometrie der CIGS-Absorberschicht von  $\text{Cu}_{0,78 \pm 0,02} (\text{In}_{0,97 \pm 0,02}, \text{Ga}_{0,37 \pm 0,004}) \text{Se}_2 \pm 0,02$ . Im Vergleich zur Zelle mit dem Glasfasersubstrat zeigt sich hier ein höherer Kupfer- und Indiumgehalt. Ob diese Unterschiede tatsächlich auf unterschiedliche Zusammensetzungen zurückführbar sind oder ihren Ursprung in der unterschiedlichen Beschaffenheit der Oberflächen haben, soll anhand von nasschemischen Untersuchungen mit ICP-OES im Kapitel 4.2.3 untersucht werden.

#### 4.2.1.3 Bestimmung der Dicken von Absorber- und Rückkontaktschicht

Eine Bestimmung der Schichtdicken wurde zunächst durch die Aufnahme von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen versucht. Dazu wurden die Proben *DTNW309-3* und *Glas2910* senkrecht in ein Epoxidharz eingebettet, geschliffen, poliert und als Querschnitte im REM untersucht (Abb. 4-8 und Abb. 4-9).



**Abb. 4-8:** SE-Aufnahme der eingebetteten Probe *Glas2910*. Die CIGS-Schicht (oben) hat sich von der Molybdänschicht abgelöst.



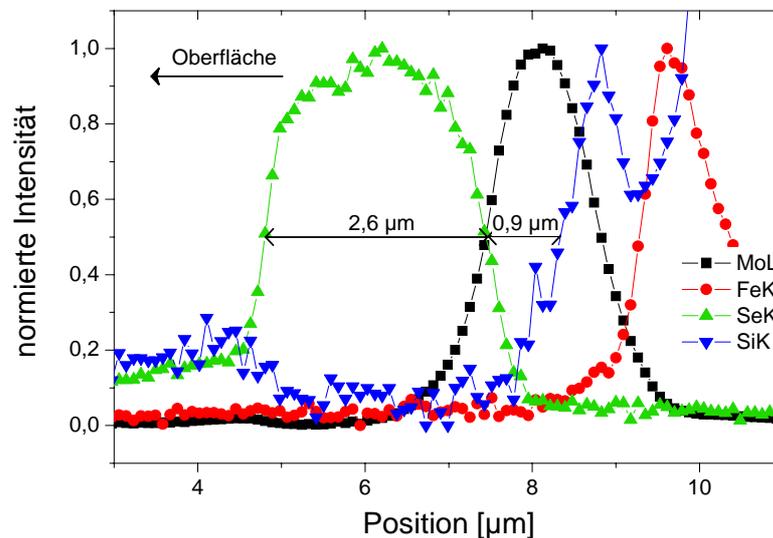
**Abb. 4-9:** SE-Aufnahme der eingebetteten Probe *DTNW309-3*. Erkennbar sind die im Vergleich zu *Glas2910* unregelmäßigeren Schichten.

Die Schichten der beiden Proben unterscheiden sich trotz der gleichen Herstellungsbedingungen erheblich voneinander. Während die Schichten auf dem Glassubstrat sehr gleichmäßig aufgewachsen sind, ist bei *DTNW309-3* eine wellenartige Struktur zu erkennen, bei der insbesondere in der Molybdänschicht zahlreiche Verwerfungen sichtbar sind. In Abb. 4-8 ist beim Molybdän die in Kap. 4.1.2.2 beschriebene zapfenartige Struktur zu erkennen.

Obwohl es sich bei dem Einbettungsmaterial um ein Epoxidharz mit sehr geringer Schrumpfung beim Aushärten handelte („Epothin“, Fa. Buehler), hat sich bei *Glas2910* die CIGS-Schicht von der Molybdänschicht abgelöst, was an dem etwa 2 µm breiten Spalt zwischen den Schichten erkennbar ist. Da die Trennung genau an der Grenze der Schichten erfolgte, wie durch Verteilungsbilder belegt werden konnte, war es hier möglich, die Schichtdicke durch Ausmessen zu bestimmen, obwohl die beiden Materialien im elektronenmikroskopischen Bild sehr geringe Kontrastunterschiede aufweisen. Dazu wurden über den eingebetteten Querschnitt zehn verschiedene Bilder aufgenommen, in denen jeweils fünf Schichtdickenmessungen an beiden Schichten durchgeführt wurden. Daraus ergab sich eine mittlere Dicke der CIGS-Schicht für *Glas2910* von  $2,7 \mu\text{m} \pm 0,12 \mu\text{m}$  und für die Molybdänschicht von  $1,14 \mu\text{m} \pm 0,12 \mu\text{m}$ .

Bei *DTNW309-3* konnte die Bestimmung der Schichtdicke nicht durch REM-Aufnahmen durchgeführt werden, da die in Abb. 4-9 gezeigte Aufnahme die einzige war, bei der die Schichten optisch voneinander zu unterscheiden waren. An keiner anderen Position reichte der Kontrast aus, um eindeutig zwischen CIGS- und Molybdänschicht unterscheiden und die Schichtdicken durch Ausmessen bestimmen zu können. Daher wurden bei dieser Probe

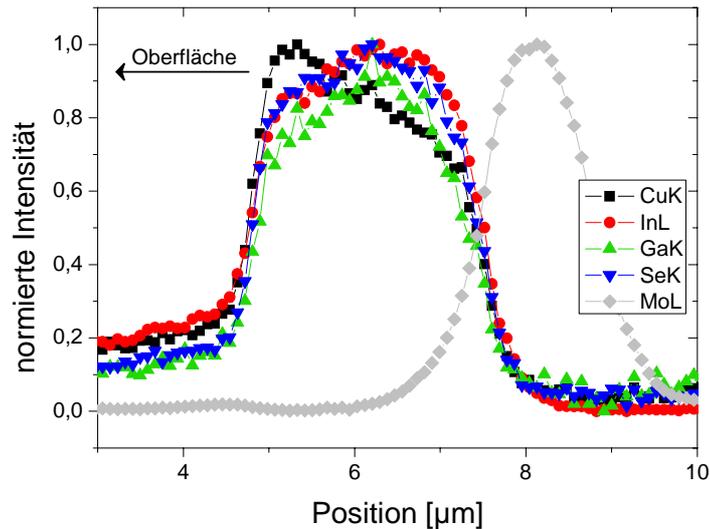
mit EDX Linienscans senkrecht über die Schichten gelegt, um aus den Intensitätsverläufen die Schichtdicken zu quantifizieren. Die erhaltenen Röntgenintensitäten wurden zu diesem Zweck auf ihren jeweiligen Maximalwert normiert und gegen die Messpositionen aufgetragen. Die Schichtdicken wurden dann als Abstand der halben Peakhöhen gemessen (Abb. 4-10).



**Abb. 4-10:** Bestimmung der Schichtdicken von *DTNW309-3* anhand eines EDX-Linienscans (20 kV; 50 s, live; 35 μs; Vergrößerung: 3000fach, Abstand der Punkte: 0,081 μm).

Als Indikator für den Beginn der Lackschicht wurde das SiK-Signal gewählt, da das Eisen innerhalb des Lackes zu unregelmäßig verteilt war, was in Abb. 4-10 am Abstand von über 1 μm zwischen dem Silizium- und dem Eisensignal erkennbar ist. Aus den Linienscans ergibt sich für die CIGS-Schicht eine mittlere Dicke von  $2,57 \mu\text{m} \pm 0,87 \mu\text{m}$ , für die Molybdänschicht von  $1,05 \mu\text{m} \pm 0,29 \mu\text{m}$ . Die großen relativen Fehler von 34 % für die CIGS- und 28 % für die Molybdänschicht zeigen, dass die hohe Welligkeit des Substrates eine ideal homogene Beschichtung nicht zugelassen hat, was bereits in Abb. 4-9 erkennbar war.

Bei einem Vergleich der normierten Intensitäten der CIGS-Komponenten zeigen sich in mehreren Verläufen graduelle Änderungen in der Zusammensetzung der CIGS-Schicht (Abb. 4-11).

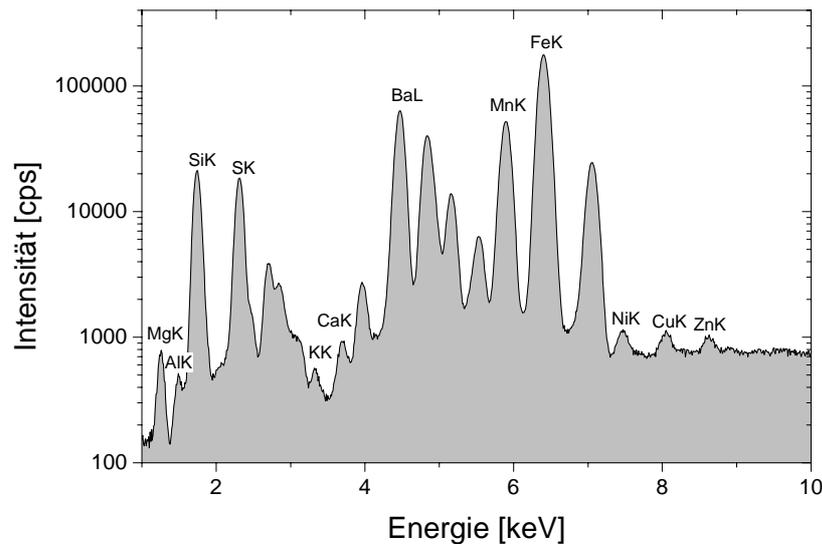


**Abb. 4-11:** Verlauf der normierten Intensitäten der CIGS-Elemente in *DTNW309-3* auf der Basis eines EDX-Linienscans (20 kV; 50 sec, live; 35  $\mu$ s; Vergrößerung: 3000fach; Abstand der Punkte: 0,081  $\mu$ m).

Es wird deutlich, dass sich an dieser Position Kupfer an der Oberfläche der CIGS-Schicht angereichert hat, während die anderen Bestandteile an der Grenzfläche zur Molybdänschicht ihre Maximalwerte erreichen. Vor allem der zur Rückkontaktschicht hin steigende Galliumanteil könnte sich vorteilhaft auf die Effizienz auswirken, da hierdurch der Effekt des bereits beschriebenen „Gallium-grading“ auftritt (Kap. 4.1.2.3). Eine eventuell stattgefundenene Ausbildung einer intermediären Molybdänselenid-Schicht lässt sich in diesen Messungen nicht erkennen. Es muss allerdings betont werden, dass nicht in allen Linienscans ein derartiger Verlauf messbar war, daher scheint es innerhalb der Absorberschicht lokal Schwankungen in der Zusammensetzung der Absorberschicht zu geben.

#### 4.2.1.4 Untersuchung der elementaren Zusammensetzung des verwendeten Lackes mittels Mikro-RFA

Die bisherigen Untersuchungen des verwendeten Autolackes, die am ISFH mit EDX durchgeführt wurden, zeigten als Bestandteile der Füllstoffe Al, Fe, Mn, Ba, S, Mg, K, Si. Da die EDX jedoch eine verhältnismäßig geringe Nachweisempfindlichkeit aufweist, sollte durch RFA-Messungen nach möglicherweise zusätzlich vorhandenen Elementen gesucht werden, um für die Spurenanalytik mit PIXE und LA-ICP-MS Anhaltspunkte hinsichtlich der relevanten Analyten zu erhalten (Abb. 4-12).

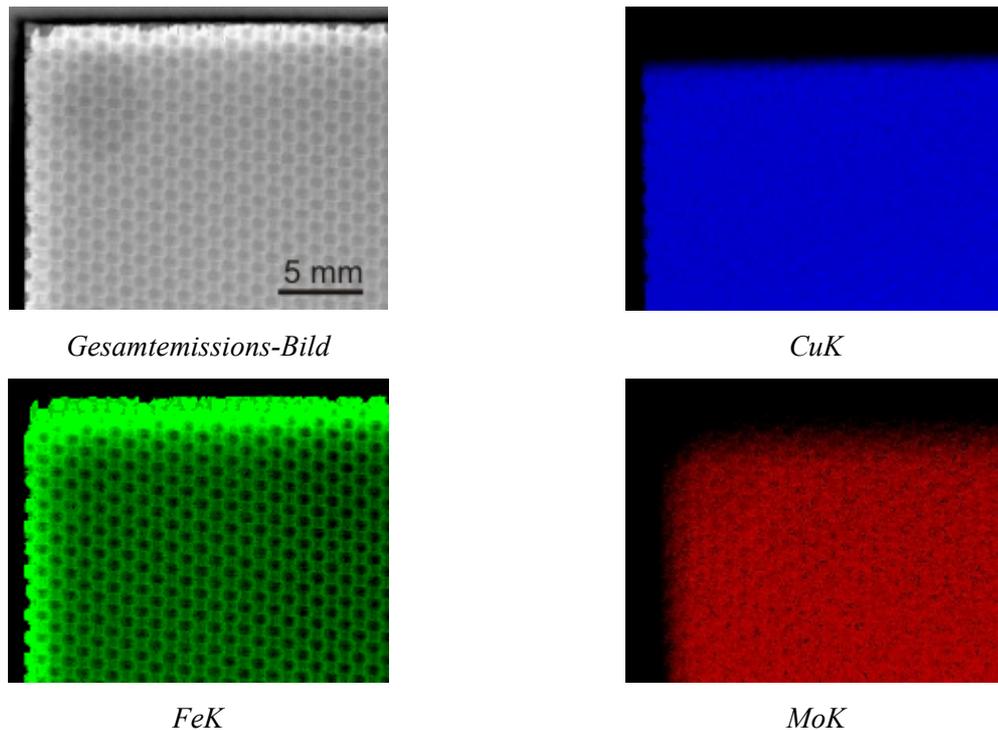


**Abb. 4-12:** Röntgenfluoreszenzspektrum des für die Herstellung der Solarzellen verwendeten Lackes (40 kV; 70  $\mu$ A; 1800 s, live; 35  $\mu$ s).

Es zeigte sich, dass neben den durch EDX identifizierten Elementen außerdem Calcium, Kupfer, Nickel und Zink im Lack vorhanden waren. Insbesondere das bisher nicht identifizierte Nickel stellt eine potentielle Gefahr für die Effizienz der Zelle dar (Kap. 4.1.2.3).

#### 4.2.1.5 Untersuchung der lateralen Homogenität von DTNW309-3 mit Mikro-RFA

Während durch die mit EDX erstellten Verteilungsbilder die Homogenität der CIGS-Schicht untersucht wurde, konnten durch die Erstellung von Verteilungsbildern mittels Mikro-RFA auf Grund der höheren Durchdringungsfähigkeit auch die tiefer gelegenen Schichten des Rückkontaktes bis zur Lackschicht untersucht werden (Abb. 4-13). Als charakteristisches CIGS-Element wurde Kupfer ( $\text{CuK}_\alpha = 8,040 \text{ keV}$ ), als Indikator für die Lackschicht Eisen ( $\text{FeK}_\alpha = 6,398 \text{ keV}$ ) verwendet.



**Abb. 4-13:** Verteilungsbilder auf der Basis der Netto-Röntgenfluoreszenzintensitäten einiger für die unterschiedlichen Schichten repräsentative Elemente (40 kV; 600 ms, live; 6  $\mu$ s, Abstand der Messpunkte  $\Delta x = 117 \mu\text{m}$ ,  $\Delta y = 108 \mu\text{m}$ ).

Das Verteilungsbild für Kupfer bestätigt die auf Grund der EDX-Messungen festgestellte laterale Homogenität der CIGS-Schicht. Das Eisensignal zeigt auf den Kettfäden die höchsten Intensitäten. Dies ist verständlich, da der Lack ausgleichend auf die Strukturierung wirkt und daher vor allem in die tieferen Regionen des Gewebes geflossen ist. Die Molybdänschicht scheint Unregelmäßigkeiten aufzuweisen, allerdings sind hier die Intensitäten sehr schwach, weil die im Vergleich zu MoK intensivere, aber energieärmere MoL-Linie auf Grund der hohen Absorption nicht durch die oberen Schichten dringen konnte. Es zeigt sich außerdem, dass die verschiedenen Schichten unterschiedliche Ausdehnungen auf Grund der verschiedenen Beschichtungsprozesse aufweisen: Während der Lack die gesamte Glasfaser bedeckt, beginnen CIGS und Molybdänschicht erst etwa 1,5 mm vom Rand entfernt.

Aus diesen Bildern geht hervor, dass eine Spurenanalyse der CIGS-Schicht mit Mikro-RFA nicht möglich ist, da sich Signale eventueller Verunreinigungen nicht von den Signalen der Lackschicht unterscheiden lassen. Auch eine Quantifizierung der Zusammensetzung der Absorberschicht ist mit Mikro-RFA nur möglich, wenn zusätzliche Informationen über die jeweiligen Schichten, wie die Dichte, Zusammensetzung und Dicke

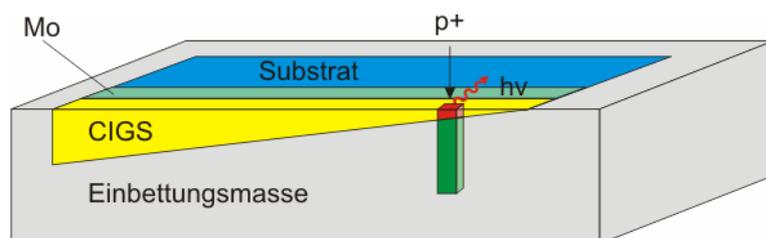
der Schichten bekannt sind, da die umgebende Matrix die Messung der CIGS-Elemente stark beeinflusst.

## 4.2.2 PIXE-Analysen

Auf Grund der hohen Nachweisempfindlichkeit und der hohen lateralen Auflösung ist die Mikro-PIXE besser als die EDX geeignet, anhand von Querschnittsmessungen eine eventuelle Migration von Elementen aus der Lackschicht in die CIGS-Schicht nachzuweisen <sup>[98]</sup>. Zudem erlaubt sie auch eine Analyse der Zusammensetzung der Absorberschicht.

### 4.2.2.1 Probenpräparation und Messbedingungen

Zur Analyse mit PIXE wurde zunächst *DTNW242* senkrecht in ein Epoxidharz eingebettet, um Querschnittsbilder über den gesamten Schichtaufbau erstellen zu können. Auf Grund der Welligkeit der Gewebestruktur und der nicht zu vernachlässigenden Eindringtiefe stellte sich hier jedoch das Problem, dass die Röntgensignale auch aus Bereichen unterhalb der Oberfläche stammten und dadurch keine Quantifizierung zuließen. Da es nicht möglich war, einen Querschnitt mit vernachlässigbarer Schichtdicke einzubetten, wurde für die Messungen an *DTNW309-3* eine Probe keilförmig eingebettet und so weit abgeschliffen, dass am spitzen Ende des Dreiecks die Möglichkeit bestand, eine nahezu beliebig dünne Schicht zu messen (Abb. 4-14).



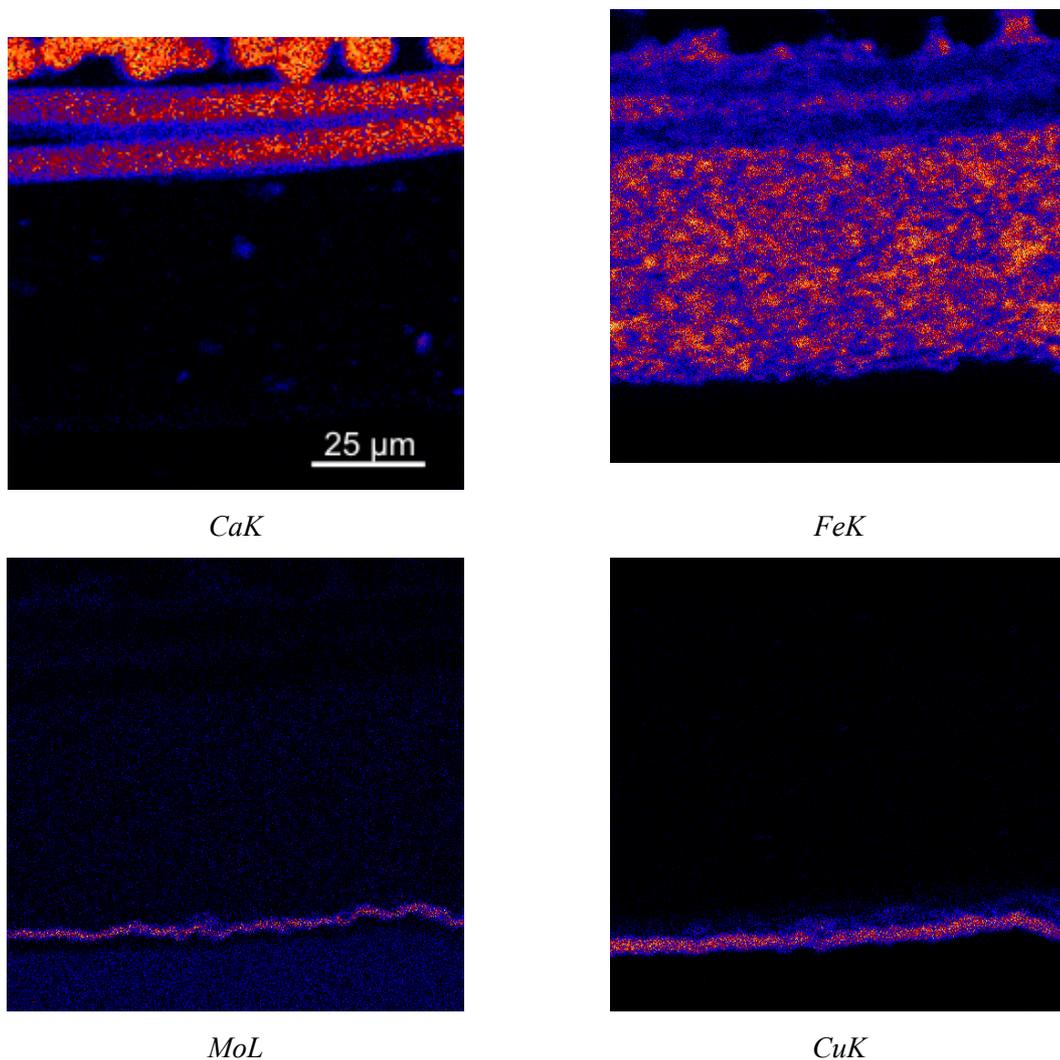
**Abb. 4-14:** Schematische Darstellung der an *DTNW309-3* vorgenommenen Einbettung.

Obwohl der Protonenstrahl nach wie vor tief in das Material eindringt (grüner Bereich), stammen die für die Quantifizierung relevanten Signale nur aus einer Schicht vernachlässigbarer Dicke (roter Bereich). Auf diese Weise werden die Signale, die von oberflächennahem Material emittiert werden, nicht von denen überlagert, die von der Probe im Inneren der Einbettungsmasse stammen. Außerdem wird die Selbstabsorption vernachlässigbar, wodurch eine zuverlässigere Quantifizierung ermöglicht wird.

#### 4.2.2.2 Übersichtsanalysen an *DTNW242*

Über den Querschnitt von *DTNW242* wurde eine Punktmatrix gelegt und für jeden Punkt ein Spektrum aufgezeichnet, aus diesen anschließend die relevanten Informationen extrahiert werden konnten. Alle Messungen fanden bei einer Protonenenergie von 2,25 MeV, einem Strom von 30 pA, einem Strahldurchmesser von 500 nm und einer Ladungsmenge von 100 nC pro Messung statt. Die Messzeit pro Messfeld betrug jeweils 1,5 Stunden.

In Abb. 4-15 sind die an *DTNW242* erstellten Verteilungsbilder auf der Basis der Netto-Röntgenintensitäten abgebildet.

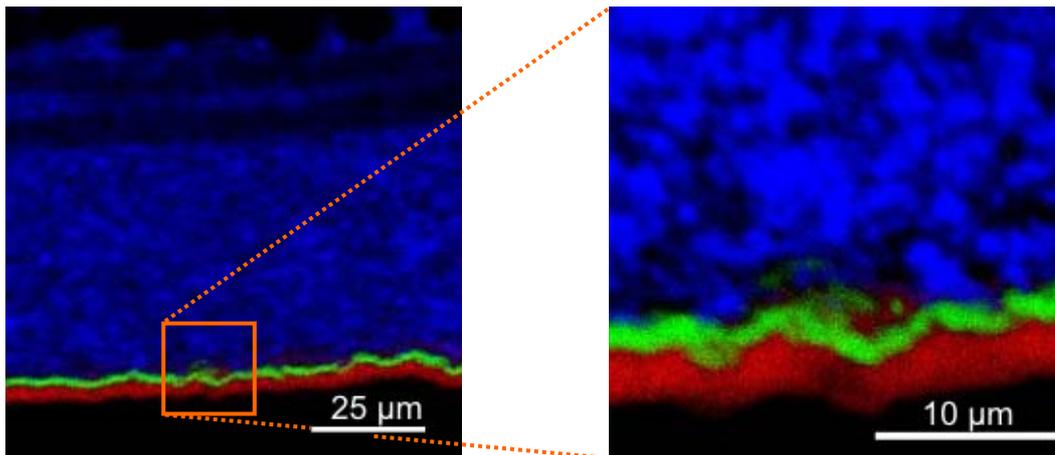


**Abb. 4-15:** PIXE-Verteilungsbilder eines Querschnitts von *DTNW242* (500x500 Pixel).

Die unterschiedlichen Schichten lassen sich auf Grund der jeweils repräsentativen Elemente leicht unterscheiden. Im Verteilungsbild für Calcium sind die gekreuzten Glasfasern sichtbar, während im Bild für Eisen vor allem die auf Grund der

Füllstoffpartikel gekörnte Struktur des Lackes erkennbar ist, die bereits bei den EDX-Messungen eine genaue Zuordnung der Grenze der Lackschicht erschwert haben (Kapitel 4.2.1.3). Das Molybdän kennzeichnet die Position der Rückkontaktschicht, Kupfer die der Absorberschicht.

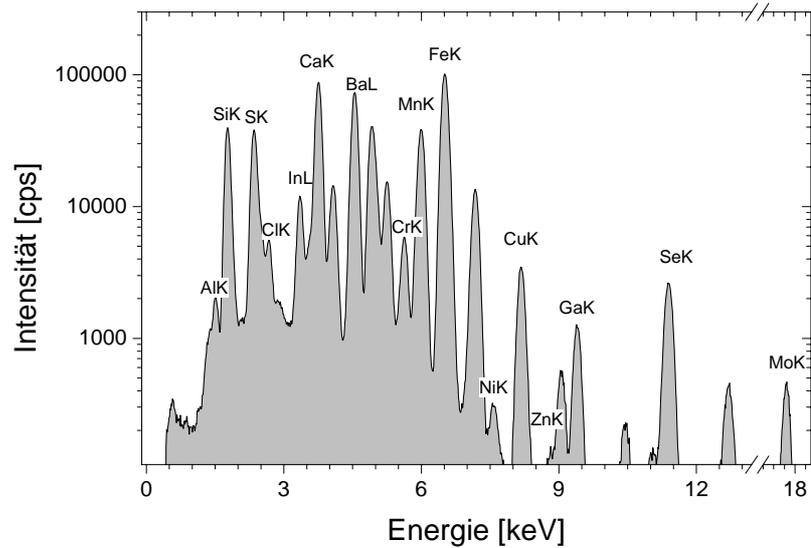
Noch besser lassen sich die Schichtstrukturen erkennen, wenn die jeweiligen Elemente farblich codiert in einem einzigen Bild überlagert dargestellt werden (Abb. 4-16).



**Abb. 4-16:** Verteilungsbilder des Querschnittes von *DTNW242*. Die Schichtstruktur wird durch die Farbgebung deutlich. Die CIGS-Schicht wird durch Kupfer (rot) repräsentiert, weiterhin sind Molybdän (grün) und Eisen (blau) für die Lackschicht dargestellt. Das rechte Bild zeigt einen Ausschnitt aus dem linken Bild bei höherer Auflösung. (beide Bilder: 250x250 Pixel)

Die beiden Verteilungsbilder in Abb. 4-16 zeigen in zwei unterschiedlichen Vergrößerungsstufen den Querschnitt von *DTNW242*, in denen die Intensitäten von Eisen, Molybdän und Kupfer die jeweiligen Schichten sichtbar machen. Wie bei den EDX-Messungen zeigen sich auch hier die welligen Verläufe der Molybdän- und CIGS-Schichten, die insbesondere beim Molybdän keine Beschichtung mit einheitlicher Dicke zugelassen hat.

In Abb. 4-17 ist ein PIXE-Spektrum abgebildet, das die Röntgenintensitäten des in Abb. 4-16 gezeigten Bereichs in einem Spektrum aufsummiert.

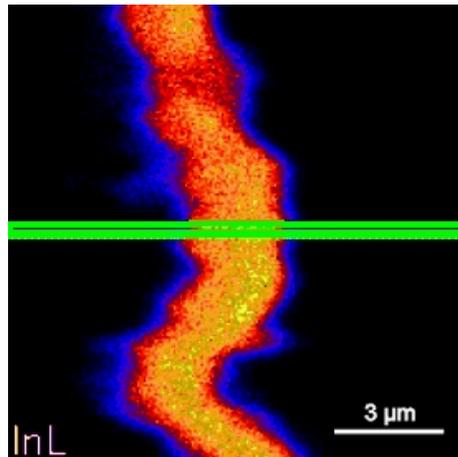


**Abb. 4-17:** PIXE-Übersichtsspektrum von Probe *DTNW242*.

Das im Vergleich zu den EDX-Spektren um etwa eine Größenordnung bessere Signal-zu-Rausch-Verhältnis (Abb. 4-7) ist deutlich erkennbar. Im Spektrum sind die Elemente aller Schichten erkennbar, die weitgehend mit denen übereinstimmen, die auch bei den RFA-Messungen gefunden wurden. In der PIXE wurde zusätzlich Chlor identifiziert, dessen Signale bei der RFA-Messung von der RhL-Streustrahlung des Röhrentargets überlagert wurden. Demgegenüber wurden von der RFA zusätzlich Kalium und Magnesium identifiziert, da der für die PIXE-Messungen verwendete Germaniumdetektor im niederenergetischen Bereich eine im Vergleich zum Si(Li)-Detektor geringere Empfindlichkeit aufweist.

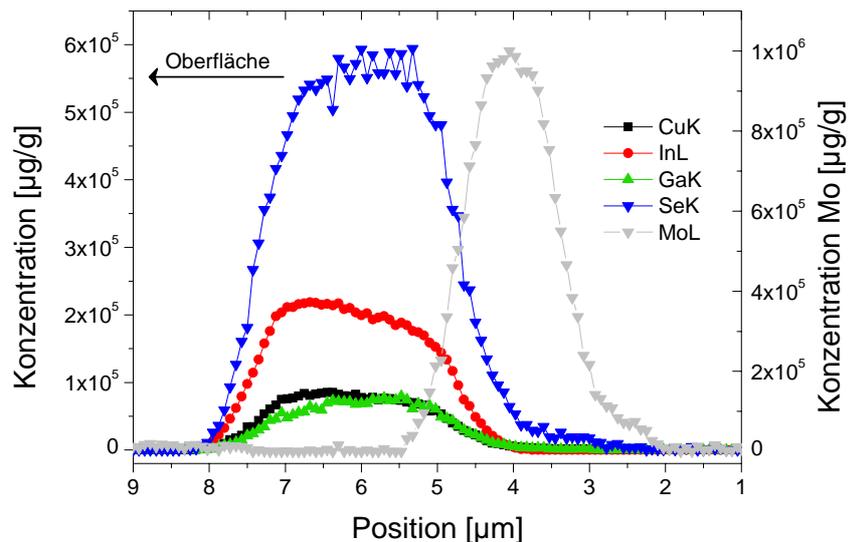
#### 4.2.2.3 Hauptkomponentenanalyse an *DTNW309-3*

Um quantitative Informationen über die in den Schichten enthaltenen Komponenten zu gewinnen, wurden von der eingebetteten Probe *DTNW309-3* an der dünnsten Stelle auf die gezeigte Weise Verteilungsbilder von den interessierenden Schichten angefertigt. Aus den Spektren wurden Linienscans extrahiert (Abb. 4-18) und über die geräteinterne Software quantitativ ausgewertet.



**Abb. 4-18:** Verteilungsbild des Dünnschliffs von *DTNW309-3*. Dargestellt sind die Intensitäten für die InL-Linie, zusammen mit der Position eines Linienscans.

Es wurden insgesamt sechs derartige Linienscans über den in Abb. 4-18 gezeigten Bereich gelegt und die Netto-Intensitäten der jeweiligen Spektren über die Auswertesoftware durch ein Fundamentalparameter-Modell in Massenkonzentrationen umgerechnet. Die angegebenen Konzentrationen dienen nur als grobe Orientierungswerte, insbesondere bei der späteren Spurenanalyse können durch die geringen Intensitäten die berechneten Konzentrationen stark fehlerbehaftet sein. In Abb. 4-19 sind die aus der vierten Traverse erhaltenen Konzentrationsverläufe für die CIGS-Elemente und Molybdän gezeigt.



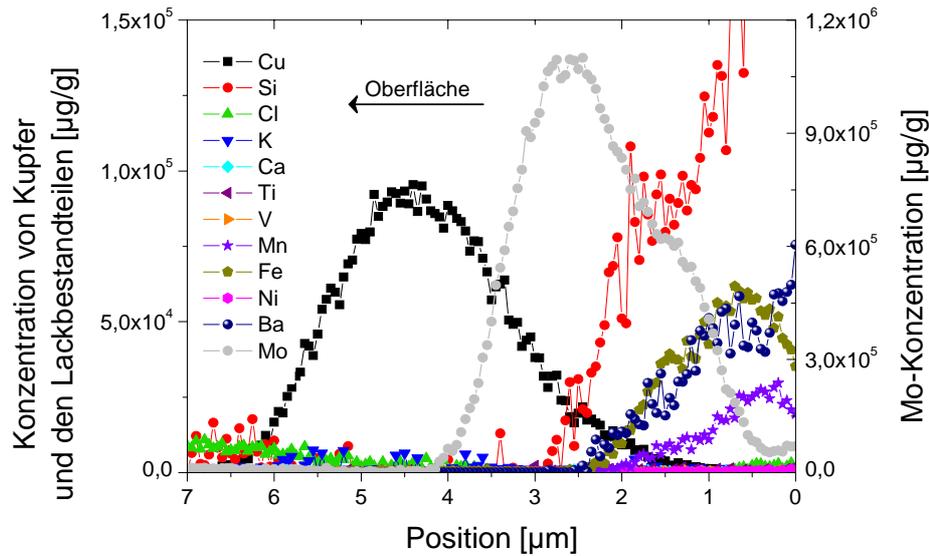
**Abb. 4-19:** Konzentrationsverläufe der CIGS-Elemente und des Molybdäns beim vierten Linienscan.

Es zeigt sich, dass der Indiumgehalt der CIGS-Schicht an der Oberfläche am größten ist und zum Molybdän hin stetig abnimmt. Einen ähnlichen Verlauf zeigt das Kupfer, was auch schon bei dem in Abb. 4-11 gezeigten EDX-Linienscan zu beobachten war. Die Gehalte von Selen und Gallium nehmen zum Molybdän hin leicht zu. Diese Verläufe finden sich in allen Traversen. Da jedoch diese Linienscans alle aus einem verhältnismäßig begrenzten Gebiet der Zelle stammen, kann hieraus keine allgemeingültige Aussage getroffen werden, zumal die EDX-Linienscans teilweise andere Verläufe gezeigt haben. Das weit auslaufende Selensignal könnte auf die Bildung einer intermediären Molybdänselenidschicht hindeuten.

Die Quantifizierung der CIGS-Komponenten ergibt in der Mitte der Absorberschicht folgende Massengehalte: Kupfer 8,3 %; Indium 21,2 %; Gallium 7,3 %; Selen 63,2 %. Indem der stöchiometrische Koeffizient von Selen auf zwei gesetzt wurde, ergibt sich eine Stöchiometrie von  $\text{Cu}_{0,32} (\text{In}_{0,46}, \text{Ga}_{0,26}) \text{Se}_{2,00}$ . Dies weicht deutlich von den Quantifizierungen mit EDX ab, insbesondere ist der Selengehalt deutlich erhöht. Da diese Quantifizierung im Gegensatz zu den EDX-Messungen nicht unter Berücksichtigung eines Referenzmaterials durchgeführt werden konnte, müssen die Ergebnisse unter Vorbehalt betrachtet werden.

#### 4.2.2.4 Spurenanalyse an *DTNW309-3*

Zusätzlich zu den CIGS-Elementen und Molybdän wurden aus den PIXE-Linienscans die Verläufe der Elemente, die als Lackbestandteile identifiziert wurden, quantifiziert. Abb. 4-20 zeigt den Verlauf dieser Elemente im zweiten Linienscan gemeinsam mit den Kupfer- und Molybdänsignalen, um die Signalverläufe relativ zum Schichtaufbau einordnen zu können.



**Abb. 4-20:** PIXE-Linienscan mit den Signalverläufen der im Lack identifizierten Elemente.

Es zeigt sich in Abb. 4-20, dass keine Diffusion der Lack-Bestandteile in die CIGS-Schicht nachgewiesen werden konnte, da alle Signale deutlich vor dem Beginn des Cu-Signals auf ihren Blindwert zurückgehen. Nennenswerte Signale wurden erst wieder außerhalb der Solarzelle gemessen, wo auf Grund des Untergrundrauschens eine Konzentrationsberechnung nicht mehr zu sinnvollen Ergebnissen führen kann. In den anderen Traversen konnten ebenfalls keine Migrationen von Spurenelementen festgestellt werden.

Der Verlauf des Molybdänsignals zeigt keinen gaussförmigen Verlauf, sondern weist darauf hin, dass an dieser Stelle die Rückkontaktschicht nicht gleichmäßig auf die Lackschicht aufgetragen wurde. Die ebenfalls im Lack identifizierten leichten Elemente Magnesium und Kalium konnten mit dieser Technik nicht empfindlich genug gemessen werden.

### 4.2.3 ICP-OES-Analysen

Eine nasschemische Untersuchung der Absorberschicht mittels ICP-OES verspricht eine verlässlichere Quantifizierung ihrer Zusammensetzung als die über die röntgenspektroskopischen Methoden, da eine Kalibration hier problemlos möglich ist und die Strukturierung der Oberfläche keine Rolle spielt.

Martinez et. al. <sup>[99]</sup> beschreiben die Analyse einer auf einem Glassubstrat basierenden CIGS-Schicht, in der sie sowohl die Absorberschicht als auch die Molybdänschicht mittels 50 %iger Salpetersäure abgelöst und die Konzentrationen der CIGS-Elemente mit ICP-

OES analysierten. Da ein analoges Vorgehen bei den vorliegenden Proben jedoch auch signifikante Mengen der Lackschicht in die Lösungen einbringen würden, musste zunächst sichergestellt werden, dass die zusätzlich in Lösung gebrachten Elemente nicht die verwendeten optischen Linien stören würden. Zu diesem Zweck wurde zunächst von *DTNW242* eine Probe mit einer Oberfläche von etwa 1 cm \* 1 cm mit einer Schere ausgeschnitten und diese in 50 %iger Salpetersäure für 15 min in einem geschlossenen Gefäß gelöst. Anschließend wurde die Probe mit Reinstwasser auf 30 g verdünnt und mit ICP-OES gemessen. Dabei wurden die in <sup>[99]</sup> vorgeschlagenen Linien verwendet, da in der verwendeten Linienbibliothek <sup>[100]</sup> keine Störungen gefunden wurden, die durch die laut den RFA-Messungen im Lack vorhandenen Komponenten hervorgerufen werden könnten:

Kupfer: 324,754 nm und 327.396 nm; Indium: 303,936 nm und 325,609 nm

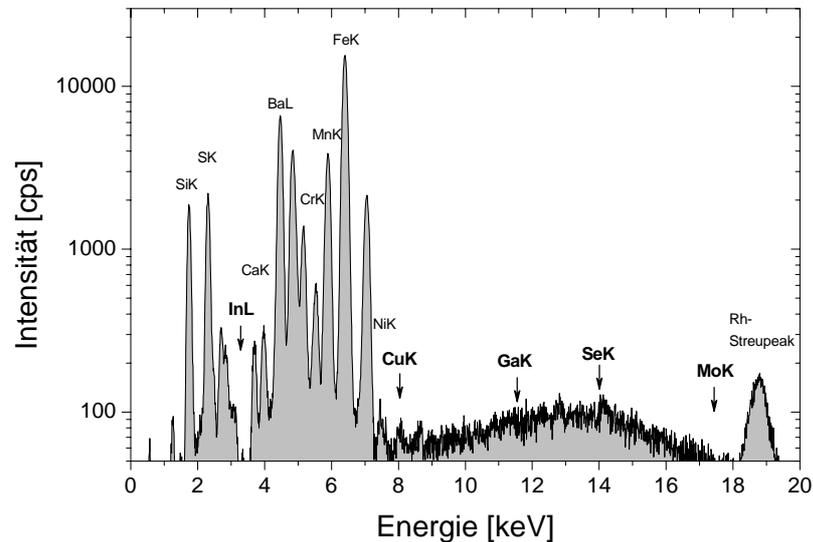
Gallium: 294,364 nm und 417.206 nm; Selen: 196,020 nm und 203,985 nm

Abweichend von <sup>[99]</sup> wurde für Selen nicht die Linie bei 196,060 nm verwendet, da diese Linie in den verwendeten Bibliotheken nicht aufgeführt war. Anhand einer probeweise durchgeführten Ein-Punkt-Kalibration konnte beobachtet werden, dass die Verhältnisse der Massenkonzentrationen von Kupfer, Gallium gut mit den durch EDX ermittelten Werten übereinstimmten, Selen jedoch einen Minderbefund von etwa 20 % aufwies. Diese Beobachtung wurde bereits beschrieben <sup>[101]</sup>. Bei den anschließenden Probenpräparationen wurde deshalb abweichend von der in <sup>[99]</sup> beschriebenen Vorschrift darauf geachtet, dass die Gefäße, in denen die Proben aufgelöst wurden, sofort nach der Zugabe der Probe fest verschlossen wurden, um Verluste durch die etwaige Bildung flüchtiger Verbindungen zu vermeiden.

#### 4.2.3.1 Probenpräparation

Für die quantitative Bestimmung wurden drei etwa 1 cm<sup>2</sup> große Teilproben von *DTNW309-3* mittels Druckluft von eventuellen festen Verunreinigungen gesäubert und in jeweils etwa 9 ml vorgelegte HNO<sub>3</sub> (50 %) eingebracht; anschließend wurde das Gefäß sofort mit einem Deckel verschlossen. Nach einer Minute ließ sich der Beginn des Löseprozesses anhand der Entwicklung nitroser Gase beobachten. Ein ebenfalls etwa 1 cm<sup>2</sup> großes Stück der Probe *Glas2910* wurde analog behandelt und beide Proben 1,5 h bei Raumtemperatur in der Säure belassen. Da die Glasprobe nach dieser Zeit vollständig transparent geworden war, konnte von einer vollständigen Ablösung sowohl der CIGS- als auch der Molybdänschicht ausgegangen werden. Bei den Proben mit den Glasfasersubstraten zeigten sich vereinzelt schwarze Partikel am Boden, die sich durch Mikro-RFA-Messungen als Lackbestandteile identifizieren ließen. Die Substrate wurden

aus den Lösungen entfernt und deren Oberflächen gründlich mit Reinstwasser über dem Gefäß abgespült. Um sicher zu stellen, dass die CIGS-Schicht vollständig in Lösung gegangen war, wurde auf einer der *DTNW309-3*-Proben eine Mikro-RFA-Messung durchgeführt (Abb. 4-21).



**Abb. 4-21:** Mikro-RFA-Messung auf einer mit Salpetersäure behandelten Probe *DTNW309-3*. Es zeigen sich ausschließlich die Komponenten des Lackes bzw. der Glasfasern, während die CIGS-Elemente (fett markiert) keine Intensitäten zeigen (40 kV; 70  $\mu$ A; 200 s, live; 35  $\mu$ s).

Im Spektrum finden sich weder die CIGS-Komponenten noch das Molybdän, sondern ausschließlich die Komponenten der Glasfaser und des Lackes.

Die Lösungen wurden schließlich auf jeweils 120 g mit Reinstwasser verdünnt. Zur Erstellung einer Kalibration wurde aus 1000 mg / kg - Einzelstandards ein Multistandard gemischt und auf die Zielkonzentrationen verdünnt. Es wurden 10 Standardlösungen mit äquidistanten Konzentrationsunterschieden hergestellt, so dass die erwarteten Konzentrationen jeweils etwa in der Mitte der Kalibrationskurve lagen. Die erhaltenen Kalibrationskurven waren mit Korrelationskoeffizienten von größer als 0,9998 für eine quantitative Bestimmung geeignet. Die Reststandardabweichung der Kalibrationen  $s_y$  ist ein geeignetes Maß für die Streuung der Messwerte um die Kalibriergerade:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \quad 4-4$$

Die Verfahrensstandardabweichung ist nach DIN 38402 definiert als Quotient aus der Reststandardabweichung und der Steigung der Kalibrationskurve und ist ein geeignetes Maß für die Leistungsfähigkeit eines Verfahrens. Die entsprechenden Werte für die Kalibrationen der einzelnen Linien finden sich in Tabelle 4-3.

**Tabelle 4-3:** Verfahrensstandardabweichungen der Kalibrationskurven für die verwendeten optischen Linien

| Elementlinie | Verfahrens-<br>standardabweichung | Elementlinie | Verfahrens-<br>standardabweichung |
|--------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|
| Cu324.754    | 0,0035                            | Ga417.206    | 0,0149                            |
| Cu327.396    | 0,0084                            | Ga294.364    | 0,0157                            |
| In303.936    | 0,0354                            | Se196.020    | 0,0497                            |
| In325.609    | 0,0194                            | Se203.985    | 0,0518                            |

#### 4.2.3.2 Quantifizierung der Zusammensetzung der Absorberschicht

In Tabelle 4-4 sind die ermittelten Konzentrationen für die verschiedenen Lösungen in Abhängigkeit von den verwendeten Linien aufgetragen. Die Unterschiede zwischen den Quantifizierungen der jeweiligen beiden Elementlinien sind als relative Abweichungen angegeben.

**Tabelle 4-4:** Ermittelte Konzentrationen der Lösungen in Abhängigkeit von den verwendeten Linien.

| Probe     | <b>Cu324.754</b><br>c [mg/kg] | <b>Cu327.396</b><br>c [mg/kg] | <b>relative</b><br><b>Abweichung</b> | <b>Ga417.206</b><br>c [mg/kg] | <b>Ga294.364</b><br>c [mg/kg] | <b>relative</b><br><b>Abweichung</b> |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 309-3 (1) | 1,61                          | 1,62                          | -0,96 %                              | 1,30                          | 1,22                          | 6,31 %                               |
| 309-3 (2) | 1,50                          | 1,51                          | -1,02 %                              | 1,18                          | 1,12                          | 4,48 %                               |
| 309-3 (3) | 1,29                          | 1,31                          | -1,79 %                              | 1,02                          | 0,96                          | 5,90 %                               |
| 2910      | 2,24                          | 2,26                          | -0,83 %                              | 1,61                          | 1,56                          | 3,15 %                               |

| Probe     | <b>Se196.020</b><br>c [mg/kg] | <b>Se203.985</b><br>c [mg/kg] | <b>relative</b><br><b>Abweichung</b> | <b>In303.936</b><br>c [mg/kg] | <b>In325.609</b><br>c [mg/kg] | <b>relative</b><br><b>Abweichung</b> |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 309-3 (1) | 6,83                          | 6,96                          | -1,90 %                              | 3,50                          | 3,90                          | -11,45 %                             |
| 309-3 (2) | 6,33                          | 6,45                          | -1,92 %                              | 3,22                          | 3,54                          | -10,21 %                             |
| 309-3 (3) | 5,51                          | 5,61                          | -1,73 %                              | 2,84                          | 3,13                          | -9,94 %                              |
| 2910      | 9,10                          | 9,18                          | -0,94 %                              | 4,76                          | 5,17                          | -8,66 %                              |

Während die relativen Abweichungen für die Bestimmungen von Kupfer und Selen für die beiden verwendeten Linien mit 1-2 % in einem akzeptablen Bereich liegen, unterscheiden sich die Ergebnisse für Gallium mit maximal 6 % und Indium mit maximal 12 % deutlich voneinander. Da Interferenzen durch störende Elemente ausgeschlossen wurden, konnte die Ursache dieser Differenzen nicht ermittelt werden. Eine zusätzliche Quantifizierung mittels ICP-MS wäre auf Grund der Störung der Selenisotope durch Argondimere nur mit erheblichem Aufwand möglich, z.B. unter Verwendung einer Kollisionszelle, in der die Dimere durch den Beschuss mit einem Kollisionsgas zerstört würden. Um entscheiden zu können, welche der in Frage kommenden Linien für eine Quantifizierung des Indium- bzw. Galliumgehaltes verwendet werden konnten, wurden daher die EDX-Quantifizierungen für einen Vergleich mit den OES-Ergebnissen herangezogen. Dazu wurden zunächst die gemessenen Kupfer- und Selengehalte gemittelt und ins Verhältnis zu den Gallium und Indium-Konzentrationen gesetzt, jeweils für beide Linien. Diese Verhältnisse wurden dann mit den entsprechenden, sich aus den EDX-Messungen ergebenden Verhältnissen verglichen (Tabelle 4-5). Da die EDX-Messungen unter Einbeziehung eines Referenzmaterials durchgeführt wurden, wurde davon ausgegangen, dass die Stöchiometrie der Absorberschicht mit dieser Methode bis auf wenige Prozent richtig bestimmt wurde und die Ergebnisse somit als Vergleich für andere Methoden dienen können. Auf diese Weise soll eine Entscheidung ermöglicht werden, mit welchen Linien der Gallium- und Indiumgehalt quantifiziert werden kann.

**Tabelle 4-5:** Vergleich der Verhältnisse zwischen den mit ICP-OES gemessenen mittleren Kupfer- bzw. Selenkonzentrationen und den beiden Gallium- bzw. Indium-Linien nach EDX-Quantifizierung

| Probe     | [Cu] / [Ga]        |             | [Se] / [Ga]        |             | [Cu] / [In]        |         | [Se] / [In]        |         |
|-----------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|---------|--------------------|---------|
|           | Ga                 | Ga          | Ga                 | Ga          | In                 | In      | In                 | In      |
|           | 417.206            | 294.364     | 417.207            | 294.365     | 303.936            | 325.609 | 303.936            | 325.609 |
| 309-3 (1) | 1,24               | <b>1,33</b> | 5,30               | <b>5,66</b> | <b>0,46</b>        | 0,41    | <b>1,97</b>        | 1,77    |
| 309-3 (2) | 1,27               | <b>1,33</b> | 5,40               | <b>5,66</b> | <b>0,47</b>        | 0,42    | <b>1,99</b>        | 1,80    |
| 309-3 (3) | 1,27               | <b>1,35</b> | 5,46               | <b>5,80</b> | <b>0,46</b>        | 0,41    | <b>1,96</b>        | 1,78    |
| 2910      | 1,40               | <b>1,44</b> | 5,67               | <b>5,86</b> | <b>0,47</b>        | 0,44    | <b>1,92</b>        | 1,77    |
| EDX:      | [Cu] / [Ga] = 1,70 |             | [Cu] / [Ga] = 6,48 |             | [Cu] / [In] = 0,51 |         | [Se] / [In] = 1,95 |         |

Sowohl das Verhältnis zwischen Kupfer und Gallium als auch das zwischen Selen und Gallium liegt bei Verwendung der Ga294.364 nm - Linie näher am EDX-Ergebnis als bei Verwendung der Ga417.206 nm - Linie. Noch deutlicher wird es bei der In303.936 nm - Linie, die sowohl mit Kupfer als auch mit Selen näher an den EDX-Werten liegt als die In325.609 nm - Linie. Daher wurden für die folgenden Berechnungen des Massenanteils die genannten Linien verwendet. Für Kupfer und Selen werden jeweils die Linien verwendet, deren Kalibrationen die geringeren Verfahrensstandardabweichungen aufweisen, d.h. die Cu324.754 nm - und die Se196.020 nm - Linie (Tabelle 4-3).

Die Nachweisgrenzen der Linien lassen sich nach DIN 32 645 auf Grundlage des 10x gemessenen Blindwertes durch eine Schnellschätzung angeben. Mit einer statistischen Sicherheit von 99 % ergibt sich die Nachweisgrenze  $x_{NG}$  als das Vierfache der Standardabweichung  $s_{LB}$  der Blindwertmessungen:

$$x_{NG} = 4 \cdot s_{LB} \quad 4-5$$

**Tabelle 4-6:** Nachweisgrenzen der CIGS-Elemente für Messungen mit ICP-OES

| Elementlinie<br>[nm] | Nachweisgrenze<br>[mg/kg] | Elementlinie<br>[nm] | Nachweisgrenze<br>[mg/kg] |
|----------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|
| Cu324.754            | 0,0042                    | Ga294.364            | 0,0446                    |
| Cu327.396            | 0,0194                    | Ga417.206            | 0,1159                    |
| In303.936            | 0,1299                    | Se196.020            | 0,0530                    |
| In325.609            | 0,1189                    | Se203.985            | 0,1331                    |

Die Nachweisgrenzen liegen jeweils deutlich unterhalb der gemessenen Konzentrationen, daher könnte bei weiteren Messungen weniger Probenmaterial verwendet werden. Ausgehend von den Galliumlinien könnte selbst bei Verwendung der nachweisschwächeren Linie Ga417.206 noch etwa ein Neuntel der hier verwendeten Probenmenge analysiert werden, was einer Masse an Absorbermaterial von etwa 0,2 mg entsprechen würde.

Aus den Kalibrationen für die ausgewählten Linien lassen sich die Konzentrationen der Elemente direkt berechnen. Die Unsicherheit bei der Ergebnisangabe lässt sich nach DIN 38 402 durch Angabe des Vertrauensbereichs angeben:

$$\hat{x}_{1,2} = \hat{x} \pm VB(\hat{x}) = \hat{x} \pm \frac{s_y}{b} \cdot t_{f1;p} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(\hat{y} - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad 4-6$$

Zu den einzelnen Formelzeichen s. Anhang. Als Vertrauensniveau werden die üblichen 95 % gewählt. Damit ergeben sich für die gemessenen Proben die in Tabelle 4-7 angegebenen Konzentrationen.

**Tabelle 4-7:** Ermittelte Konzentrationen der gelösten Proben mit Angabe der jeweiligen Vertrauensbereiche

|         | DTNW309-3 (1)      |                   | DTNW309-3 (2)      |                   | DTNW309-3 (3)      |                   | Glas2910           |                   |
|---------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
|         | Konz.<br>[mg / kg] | $\pm VB(\hat{x})$ |
| Kupfer  | 1,61               | 0,01              | 1,50               | 0,01              | 1,28               | 0,01              | 2,24               | 0,09              |
| Gallium | 1,22               | 0,04              | 1,13               | 0,04              | 0,96               | 0,04              | 1,56               | 0,04              |
| Indium  | 3,50               | 0,09              | 3,22               | 0,09              | 2,84               | 0,09              | 4,76               | 0,09              |
| Selen   | 6,8                | 0,13              | 6,3                | 0,12              | 5,51               | 0,12              | 9,1                | 0,16              |

#### 4.2.3.3 Berechnung der Massenanteile und Stöchiometrien der gemessenen Absorberschichten

Die in Tabelle 4-7 angegebenen Konzentrationen für ein Element  $E_1$  lassen sich in den entsprechenden Massenanteil des Elementes in der Absorberschicht umrechnen:

$$\text{Massenanteil}(E_1) = \frac{[E_1]}{\sum_{i=1}^n [E_i]} \quad 4-7$$

Die Unsicherheit des Massenanteils  $s_z$  ergibt sich nach Gaußschem Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$s_z = \sqrt{(f'(x_1) \cdot s_{x_1})^2 + (f'(x_2) \cdot s_{x_2})^2 + \dots + (f'(x_n) \cdot s_{x_n})^2} \quad 4-8$$

Damit ist die Unsicherheit des Massenanteils von z.B. Kupfer gegeben durch:

$$\Delta \frac{[Cu]}{[CIGS]} = \sqrt{\left(\frac{[CIGS]}{[CIGS]^2} \cdot s[Cu]\right)^2 + \left(\frac{-[Cu]}{[CIGS]^2} \cdot s[In]\right)^2 + \left(\frac{-[Cu]}{[CIGS]^2} \cdot s[Ga]\right)^2 + \left(\frac{-[Cu]}{[CIGS]^2} \cdot s[Se]\right)^2} \quad 4-9$$

mit  $[CIGS] = [Cu] + [In] + [Ga] + [Se]$

und  $s[Cu]$  = Standardabweichung der Kupferkonzentration

Entsprechendes gilt für die Unsicherheiten der sonstigen Elemente. Damit ergeben sich die Massenanteile der CIGS-Elemente in der Absorberschicht mit ihren zugehörigen Unsicherheiten (Tabelle 4-8).

**Tabelle 4-8:** Massenanteile der CIGS-Elemente in den mit ICP-OES untersuchten Proben

| Probe     | Kupfer | $\pm \Delta[Cu]$ | Indium | $\pm \Delta[In]$ | Gallium | $\pm \Delta[Ga]$ | Selen  | $\pm \Delta[Se]$ |
|-----------|--------|------------------|--------|------------------|---------|------------------|--------|------------------|
| 309-3 (1) | 12,2 % | 0,04             | 26,6 % | 0,15             | 7,7 %   | 0,09             | 51,9 % | 0,15             |
| 309-3 (2) | 12,3 % | 0,06             | 26,4 % | 0,25             | 7,7 %   | 0,11             | 52,0 % | 0,24             |
| 309-3 (3) | 12,1 % | 0,03             | 26,8 % | 0,07             | 7,5 %   | 0,08             | 52,0 % | 0,09             |
| 2910      | 12,7 % | 0,05             | 26,9 % | 0,11             | 7,3 %   | 0,07             | 51,5 % | 0,11             |

Die Unsicherheiten sind als absolute Werte zu betrachten; 12,2 %  $\pm$  0,13 bedeutet also, dass das Ergebnis zwischen 12,33 % und 12,07 % schwankt. Die Zusammensetzungen der Absorberschicht auf dem Glassubstrat und auf dem Fasersubstrat unterscheiden sich im Rahmen der Messgenauigkeiten nicht voneinander, somit hat das Substrat keinen Einfluss auf die Stöchiometrie der CIGS-Schicht. Dies zeigt, dass die durch EDX ermittelten unterschiedlichen Zusammensetzungen der Absorberschichten auf Glas- bzw. Glasfasersubstrat auf den Einfluss zurückzuführen ist, den die Oberflächenstrukturierung auf das Röntgensignal hatte.

Durch Verwendung der molaren Massen lassen sich die Massenkonzentrationen in die molaren Gehalte der Lösungen umrechnen, die wiederum eine Umrechnung in die stöchiometrischen Koeffizienten der Komponenten ermöglicht; hierzu wurde der

stöchiometrische Koeffizient von Selen auf 2 gesetzt. Die stöchiometrischen Koeffizienten eines Elementes sind dann gegeben durch:

$$v(E_1) = \frac{[E_1]_{mol}}{[Se]_{mol}} \cdot 2 \quad 4-10$$

Die Standardabweichung des stöchiometrischen Koeffizienten ergibt sich dann als:

$$s(v_{E_1}) = \sqrt{\left(\frac{2}{[Se]_{mol}} \cdot s[E_1]_{mol}\right)^2 + \left(\frac{2 \cdot [E_1]_{mol}}{-[Se]_{mol}^2} \cdot s[Se]_{mol}\right)^2} \quad 4-11$$

Die auf diese Weise ermittelten stöchiometrischen Koeffizienten der CIGS-Elemente sind in Tabelle 4-9 mit ihren Unsicherheiten angegeben. Zum Vergleich sind die mit EDX ermittelten Werte für *DTNW309-3* und *Glas2910* jeweils mit angegeben.

**Tabelle 4-9:** Stöchiometrische Zusammensetzung der mit ICP-OES untersuchten Absorberschichten

| Probe     | Kupfer | ± Δv  | Indium | ± Δv  | Gallium | ± Δv  | Selen | ± Δv |
|-----------|--------|-------|--------|-------|---------|-------|-------|------|
| 309-3 (1) | 0,58   | 0,002 | 0,71   | 0,006 | 0,40    | 0,005 | 2     | 0,01 |
| 309-3 (2) | 0,59   | 0,004 | 0,70   | 0,010 | 0,40    | 0,005 | 2     | 0,02 |
| 309-3 (3) | 0,58   | 0,002 | 0,71   | 0,003 | 0,39    | 0,005 | 2     | 0,01 |
| EDX       | 0,66   | 0,02  | 0,75   | 0,02  | 0,35    | 0,01  | 2     | 0,05 |
| 2910      | 0,61   | 0,003 | 0,72   | 0,004 | 0,39    | 0,004 | 2     | 0,01 |
| EDX       | 0,78   | 0,02  | 0,97   | 0,02  | 0,37    | 0,004 | 2     | 0,02 |

Die stöchiometrischen Zusammensetzungen stimmen mit den EDX-Ergebnissen recht gut überein. Die Kupfer- und Indiumgehalte sind bei den EDX-Messungen höher als bei den OES-Messungen, während die Galliumgehalte etwas unterhalb der OES-Messungen liegen. Die Präzision der Messungen ist bei der ICP-OES um bis zu eine Größenordnung besser als bei der EDX. Im Rahmen der Möglichkeiten der standardfreien Quantifizierung kommen die EDX-Messungen denen der nasschemischen Analyse erfreulich nahe. Dies könnte durch die Verwendung zusätzlicher Referenzmaterialien weiter verbessert werden.

Das CIGS-Material ist kupferarm und weist einen erhöhten Indiumanteil auf, was vorteilhaft für die elektronischen Eigenschaften und die Effizienz der Zelle ist.

## 4.2.4 Tiefenprofilanalysen mit LA-ICP-MS

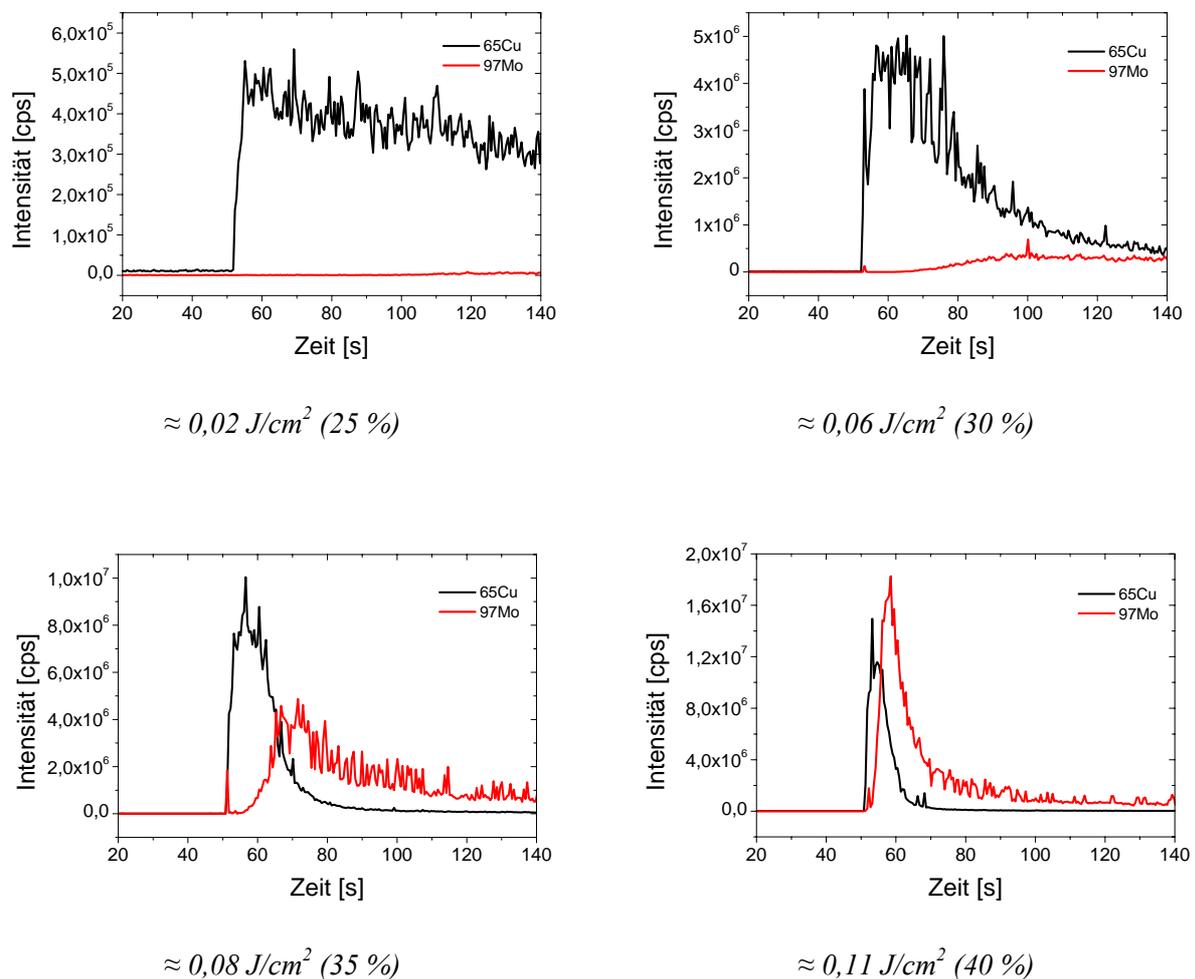
### 4.2.4.1 Ziel der Analysen

Die EDX-Messungen (Kap. 4.2.1.2) haben gezeigt, dass sich im Rahmen ihrer Nachweisempfindlichkeit von etwa 0,1 – 1 Gew% keine verunreinigenden Elemente in der Absorberschicht befinden. Durch die PIXE-Messungen konnten für die mit ihr messbaren Elemente auch Konzentrationen bis in den unteren ppm-Bereich ausgeschlossen werden, jedoch waren vor allem leichtere Elemente wie Natrium und Kalium nicht in diesem Konzentrationsbereich zugänglich. Durch die Erstellung von Tiefenprofilen ist die LA-ICP-MS auf Grund ihrer hohen Nachweisstärke prinzipiell für die Spurenanalyse der CIGS-Schicht geeignet, wenn es gelingt, die jeweiligen transienten Elementsignale eindeutig den drei vorhandenen Schichten CIGS, Rückkontakt- und Lackschicht zuzuordnen. Dies erfordert nicht nur möglichst hohe Tiefenauflösungen für die Schichtsignale, um die jeweiligen Schichtgrenzen eindeutig zu erkennen, es muss auch ein hinreichender Abstand zwischen den jeweiligen Signalverläufen vorhanden sein, um die Signale eventueller Verunreinigungen örtlich eindeutig zuordnen zu können. Da es sich bei der Absorberschicht mit einer Dicke von etwa 2  $\mu\text{m}$  um eine für die LA-ICP-MS verhältnismäßig dünne Schicht handelt, müssen die Ablationsbedingungen sorgfältig optimiert werden, um neben einer hohen Nachweisempfindlichkeit auch diese Voraussetzungen zu erfüllen. Daher wurden zunächst die für die Messungen entscheidenden Parameter Spotgröße, Laserenergie und Pulsrate durch Tiefenprofilmessungen an der Vergleichsprobe *DTNW242* optimiert. Mit den optimierten Einstellungen wurden Tiefenprofile an *DTNW309-3* erstellt, aus deren gemittelten Verläufen Informationen über die Verteilung der Spurenelemente gewonnen werden konnten. Unter Einbeziehung der Ergebnisse der Schichtdickenmessungen mit EDX wurde die Zeitskala der Messungen in eine Längenskala umgerechnet, um eine örtliche Zuordnung der Verläufe zu ermöglichen. Der Einfluss der Rauigkeit auf das Lasersignal ließ sich durch die Erstellung von Linienscans demonstrieren.

#### 4.2.4.2 Optimierung der Laserparameter

##### 4.2.4.2.1 Energiedichte des Lasers

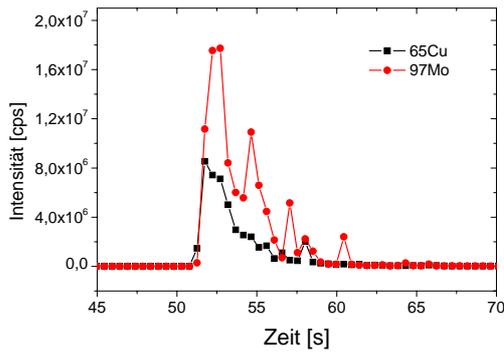
Um die optimale Energiedichte des Lasers zu ermitteln, wurden bei einer Spotgröße von  $100\ \mu\text{m}$  Tiefenprofilmessungen auf *DTNW242* durchgeführt und die Energiedichte dabei von  $0,02\ \text{J}/\text{cm}^2$  bis  $0,11\ \text{J}/\text{cm}^2$  variiert, was 25 % - 40 % der Ausgangsleistung entsprach. Da die geräteinterne Messung der Laserenergien stark schwankte, können hier für die Energiedichte nur ungefähre Werte angegeben werden; die prozentuale Leistung wird daher immer zusätzlich aufgeführt. Die gemessenen Signalverläufe von Kupfer und Molybdän sind in Abb. 4-22 gegen die Messzeit aufgetragen.



**Abb. 4-22:** Tiefenprofilmessungen an *DTNW242* bei variierender Energiedichte sowie konstanter Spotgröße und Impulsfrequenz ( $100\ \mu\text{m}$ ; 10 Hz, 200 s Schussdauer).

Bei einer Energiedichte von  $0,02\ \text{J}/\text{cm}^2$  steigt das Kupfersignal mit Beginn der Lasereinwirkung, geht jedoch innerhalb der Messzeit nicht auf den Untergrundwert

zurück; innerhalb der Messzeit wird die Absorberschicht also offensichtlich nicht durchdrungen. Dies wird auch durch das Ausbleiben eines Anstiegs des Molybdänsignals angezeigt. Ab etwa  $0,06 \text{ J/cm}^2$  wird die CIGS-Schicht effektiv abgetragen, was sich über eine Dauer von mindestens 500 Schüssen erstreckt, die Kupfersignale sind zudem stark verrauscht. Molybdän zeigt sich in sehr geringem Maße, ohne dass die Rückkontaktschicht erkennbar durchdrungen wird. Dies zeigt, dass das Molybdän eine deutlich höhere Abtragungsschwelle als das CIGS-Material besitzt. Bei  $0,08 \text{ J/cm}^2$  erreicht das Kupfersignal nach seinem Maximum innerhalb von etwa 30 s wieder das Ausgangsniveau und auch Molybdän wird in nennenswertem Umfang ablatiert, dessen Signal im Gegensatz zum Kupfer jedoch stark verrauscht ist. Die beiden Peakmaxima sind etwa 20 s voneinander entfernt, was günstig für die Zuordnung eventueller Fremdelemente wäre. Da jedoch das Molybdänsignal nicht steil ansteigt, sondern erst nach einer Zeit von etwa 10 s (= 100 Schüssen) seinen Maximalwert erreicht, ist eine eindeutige Abgrenzung zwischen dem Beginn der CIGS- und der Molybdän-Schicht bei  $0,08 \text{ J/cm}^2$  noch nicht möglich. Dies lässt sich durch eine Berechnung der jeweiligen Tiefenauflösungen nach dem  $2\sigma$ -Kriterium verdeutlichen: Während die ermittelte Tiefenauflösung für Kupfer bei 3673 ms, also etwa 37 Laserimpulsen liegt, beträgt sie für Molybdän 6408 ms (entspr. 64 Impulsen), was auf den bereits optisch erkennbaren graduellen Anstieg zurückzuführen ist. Bei einer Energiedichte von  $0,11 \text{ J/cm}^2$  sind sowohl für Kupfer als auch für Molybdän scharf abgegrenzte und verhältnismäßig rauschfreie Peaks erkennbar. Die Tiefenauflösung beträgt für Kupfer 3132 ms ( $\approx 31$  Impulse, also etwas besser als bei  $0,08 \text{ J/cm}^2$ ) und für Molybdän 3188 ms ( $\approx 32$  Impulse). Diese scharfen Übergänge ermöglichen es, eindeutig zwischen der CIGS- und der Molybdänschicht zu unterscheiden, und eventuelle Verunreinigungen eindeutig einer der beiden Schichten zuordnen zu können. Außerdem wird dadurch eine Umrechnung der Messzeit in eine Längenskala möglich. Der Abstand der Peaks beträgt 3361 ms ( $\approx 34$  Impulse) und ist für eine Differenzierung der Schichten ausreichend. Daher wurde bei den Experimenten eine Energiedichte von  $0,11 \text{ J/cm}^2$  verwendet. Die Signalintensität ist jedoch mit  $2 \cdot 10^7$  cps für Molybdän sehr hoch, daher zeichnete sich hier bereits ab, dass die Laserspotgröße reduziert werden musste (Kapitel 4.2.4.2.3). Eine weitere Steigerung der Energie führte dazu, dass die Schichten so schnell abgetragen wurden, dass die Schichten nicht mehr voneinander zu unterscheiden waren (Abb. 4-23).



**Abb. 4-23:** Tiefenprofilmessung an Probe *DTNW242* mit  $\approx 5,41 \text{ J/cm}^2$  (60 % Leistung). CIGS- und Molybdänschicht sind nicht mehr unterscheidbar (10 Hz; 40  $\mu\text{m}$ ; 50 s Schussdauer).

#### 4.2.4.2.2 Auswahl der zu messenden Isotope

Eine Vorauswahl der zu messenden Elemente konnte bereits auf Grund der vorherigen Messungen des Lackes mittels Mikro-RFA bzw. des Übersichtsscans mit der PIXE (Kapitel 4.2.1.4 und 4.2.2.2) getroffen werden. Einige Elemente, für die eine Messung wünschenswert gewesen wäre, wie Kohlenstoff und Sauerstoff, können mit dem verwendeten Messsystem nicht gemessen werden. Zur Bestimmung von weiteren, durch RFA und PIXE eventuell nicht identifizierten Elementen wurde auf *DTNW242* ein Tiefenprofil mit einer Spotgröße von 100  $\mu\text{m}$  und einer Energie von 60 % erstellt, um eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu gewährleisten, und die große Auswahl von Elementen messen zu können, die in Tabelle 4-10 aufgeführt sind. Die Elemente, die nachgewiesen werden konnten, sind dort fett gedruckt.

**Tabelle 4-10:** Auf Anwesenheit in der Solarzelle *DTNW242* geprüfte Elemente. Die nachgewiesenen Elemente sind fett gedruckt.

|             |             |             |             |             |             |              |              |             |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| 7Li         | 9Be         | <b>23Na</b> | <b>24Mg</b> | <b>27Al</b> | <b>29Si</b> | 31P          | <b>33S</b>   | <b>39K</b>  |
| <b>44Ca</b> | 45Sc        | <b>47Ti</b> | <b>51V</b>  | <b>52Cr</b> | <b>54Fe</b> | <b>55Mn</b>  | <b>59Co</b>  | <b>60Ni</b> |
| <b>65Cu</b> | <b>68Zn</b> | <b>71Ga</b> | 75As        | <b>82Se</b> | <b>97Mo</b> | <b>113In</b> | <b>134Ba</b> |             |

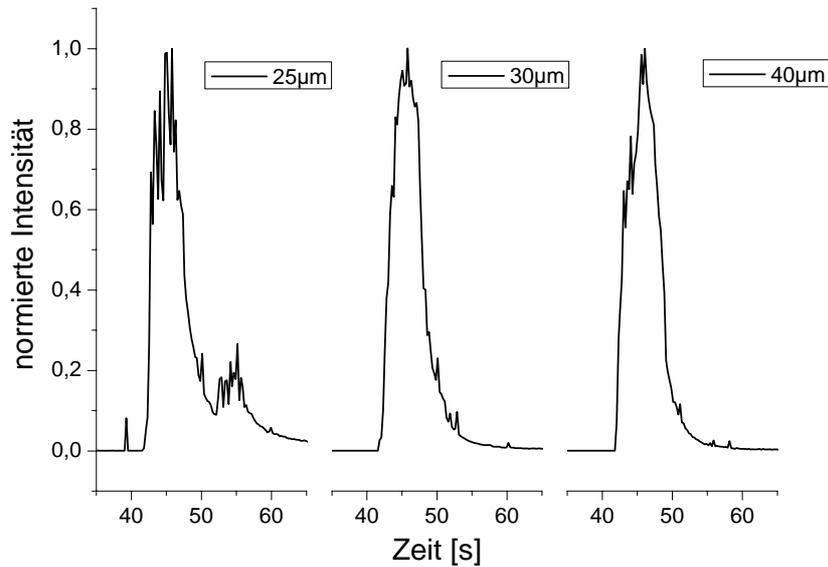
Als Nachweiskriterium für ein Element wurde das Dreifache der Standardabweichung seines Untergrundsignals verwendet. Überstieg das gemessene Signal diesen Wert spätestens nach dem Beginn des Molybdänsignals nicht über einen Messbereich von mehreren Sekunden, wurde das Element als nicht in der Solarzelle enthalten eingestuft. Bei der Auswahl der gemessenen Isotope mussten zum einen eventuell auftretende isobare

Interferenzen beachtet werden, zum anderen sollte eine hinreichende Empfindlichkeit gewährleistet werden, ohne die Intensitäten zu stark ansteigen zu lassen. Hinsichtlich der Interferenzen wurde in der Regel auf die geräteinternen Vorschläge zurückgegriffen, z.B. wurde nicht das  $^{56}\text{Fe}$ -Hauptisotop, sondern  $^{54}\text{Fe}^+$  gemessen, da sich bei  $m/z = 56$  die prominente Störung auf Grund der Bildung von  $(^{40}\text{Ar}^{16}\text{O})^+$  befindet. Hinsichtlich der Detektorbelastung wurde als Richtmaß die Intensität des mono-isotopischen  $^{55}\text{Mn}$  gewählt (s. Kapitel 4.2.4.2.3).

#### 4.2.4.2.3 Laser-Spotgröße

Zusammen mit der Laserenergie bestimmt die Größe des Laserspots die Menge des ablatierten Materials; da mit zunehmender Spotgröße mehr Material in das Massenspektrometer gelangt, steigt die Empfindlichkeit der Messung. Durch die simultane Messung von Haupt-, Neben- und Spurenkomponenten unterscheiden sich die Signalintensitäten z.T. um mehr als fünf Größenordnungen. Die Signale der Hauptkomponenten erreichten bei Messungen mit  $100\ \mu\text{m}$  und  $0,11\ \text{J}/\text{cm}^2$  Intensitäten bis zu  $2 \cdot 10^7$  cps (Abb. 4-22), was auf Dauer eine erhebliche Belastung für den Detektor (Sekundärelektronen-Vervielfacher, SEV) dargestellt hätte. Außerdem wechselt das Detektionssystem ab einer Impulsrate von etwa  $3 \cdot 10^6$  cps den Detektionsmodus vom Pulscountmodus in den Analogmodus, wodurch sich bei einem Anstieg über diesen Schwellwert Pausen in der Signalaufnahme ergeben hätten. Während beiden Problemen bei den meisten Elementen dadurch begegnet werden konnte, dass auf Isotope mit geringerer Häufigkeit ausgewichen wurde, war dies beim mono-isotopischen Mangan, welches in erheblichen Mengen in der Lackschicht vorkam, nicht möglich. Daher musste für die Messungen durch Optimierung der Spotgröße ein Kompromiss zwischen der Messempfindlichkeit und der Detektorbelastung gefunden werden. Außerdem musste bei den Messungen darauf geachtet werden, dass die Strukturierung der Solarzellenoberfläche keinen zu großen Einfluss auf das Signal nahm. Eine Spotgröße von  $100\ \mu\text{m}$  führt auf Grund der großen Fläche zu einem repräsentativeren Materialabtrag, was vor allem im Hinblick auf die mikroskopische Strukturierung vorteilhaft wäre. Ein derart großer Messfleck hätte jedoch auch dazu geführt, dass infolge der welligen Struktur und Oberflächen mit Kantenlängen von etwa  $700\ \mu\text{m}$  bereits innerhalb des Laserflecks signifikante Höhenunterschiede, und damit unterschiedliche Ablationsbedingungen aufgetreten wären. Deshalb kamen für die Messungen nur Spotgrößen in Frage, die gegenüber der makroskopischen Strukturierung vernachlässigbare Dimensionen besaßen.

Daher wurden bei unterschiedlichen Spotgrößen jeweils 25 Tiefenprofile erstellt, deren gemittelte und normierte Galliumintensitäten in Abb. 4-24 aufgetragen sind.

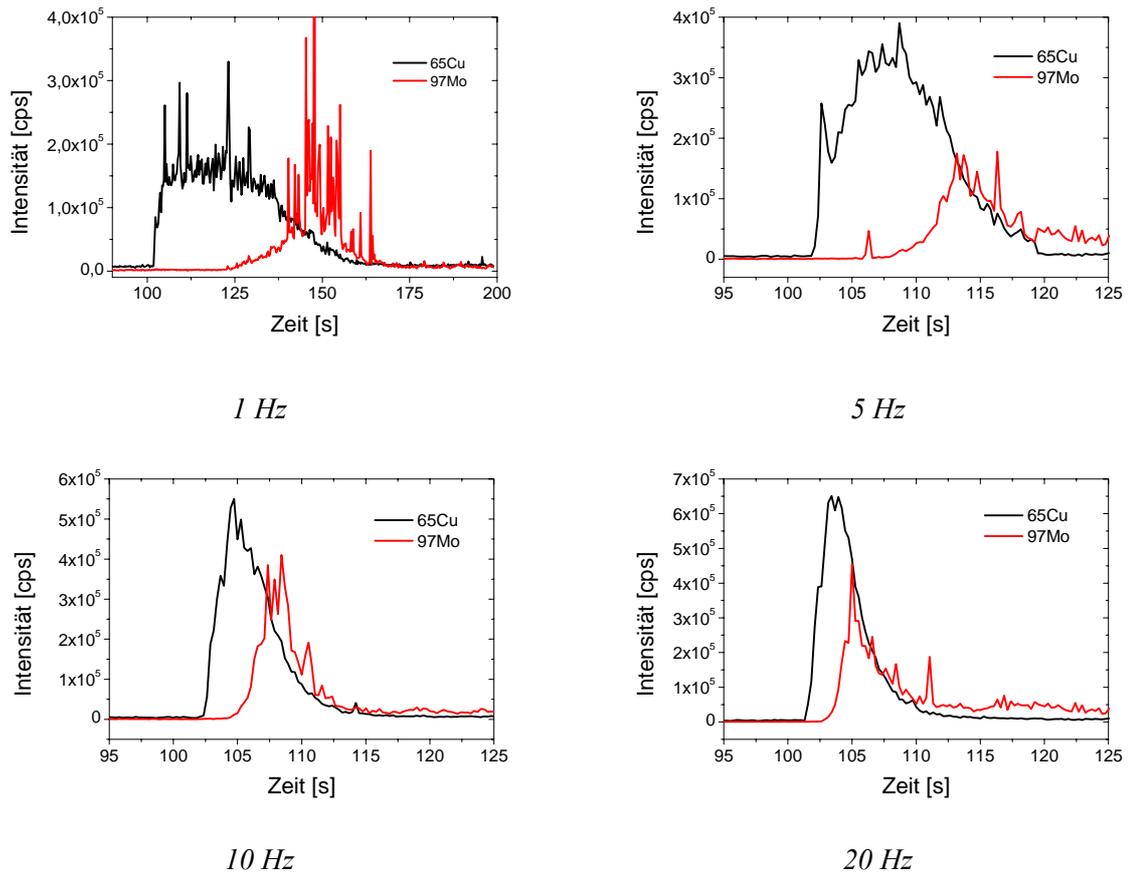


**Abb. 4-24:** Verlauf des Galliumsignals in Tiefenprofilmessungen an *DTNW242* bei variierenden Spotgrößen sowie konstanter Impulsfrequenz und Energiedichte (10 Hz, ca. 0,11 J/cm<sup>2</sup>; 60 s Schussdauer).

Im Gegensatz zur Messung bei 25 µm ist das Signal bei 30 µm deutlich rauschärmer, beim Übergang zu 40 µm verbessert sich das Signal nicht wesentlich. Bei 30 µm konnten alle Elemente, die bereits in Kapitel 4.2.4.2.2 identifiziert wurden, wiedergefunden werden, während bei keinem der gemessenen Isotope die Grenze zum Analogmodus überschritten wurde. Bei dieser Spotgröße waren daher ein schonender Umgang mit dem SEV-Detektor, hinreichende Empfindlichkeiten sowie die Messung auf einer nahezu ebenen Oberfläche gewährleistet, daher wurden 30 µm als optimale Größe des Laserflecks bei den Messungen verwendet.

#### 4.2.4.2.4 Laser-Impulsfrequenz

Die Impulsfrequenz beeinflusst die Geschwindigkeit, mit der das Material der Probe abgetragen wird, und damit sowohl die Tiefenauflösung als auch die zeitlichen Abstände der jeweiligen Schichtsignale. Da das verwendete Gerät eine Variation der Impulsfrequenz nur in begrenztem Maße erlaubt, konnten lediglich 1, 2, 3, 4, 5, 10 oder 20 Hz gewählt werden. In Abb. 4-25 sind die Kupferverläufe von Tiefenprofilmessungen mit variierenden Impulsfrequenzen aufgetragen.



**Abb. 4-25:** Verlauf der Kupfer- und Molybdänsignale in Tiefenprofilmessungen an *DTNW242* bei variierender Impulsfrequenz sowie konstanter Spotgröße und Energiedichte ( $30 \mu\text{m}$ , ca.  $0,11 \text{ J/cm}^2$ )

Bei einer Impulsfrequenz von 1 Hz lassen sich CIGS- und Molybdänschicht gut voneinander unterscheiden, da das Molybdänsignal etwa 20 s nach dem Kupfer ansteigt. Die Signale sind jedoch sehr stark verrauscht, da im Diagramm die einzelnen Laserimpulse erkennbar sind, zudem lässt sich der Beginn der Molybdänschicht nicht eindeutig feststellen, da das Signal einen sehr flachen Anstieg aufweist. Bei steigender Frequenz werden die Signale deutlich rauschärmer, sodass keine Einzelschüsse mehr im Diagramm erkennbar sind, während gleichzeitig der Abstand zwischen den Signalen der beiden Isotope abnimmt. Zur Ermittlung der optimalen Frequenz musste also ein Kompromiss zwischen einer hohen Tiefenauflösung und einer ausreichenden Trennung der Signale gefunden werden. Zur Berechnung der Tiefenauflösung wurden die Kupfer- und Molybdänsignale zunächst mittels des Savitzky-Golay-Algorithmus unter Verwendung eines Polynoms 2. Grades einer 11-Punktglättung unterzogen. Dieser Algorithmus hat gegenüber dem gleitenden Durchschnitt den Vorteil, dass die Peakbreiten nicht beeinflusst werden. Aus den geglätteten Kurven wurden dann die Tiefenauflösungen für die Kupfer-

und Molybdänsignale bestimmt, die in Tabelle 4-1 aufgeführt sind. In der Tabelle finden sich außerdem die über die halben Peakhöhen ermittelten Schichtabstände in Zeiteinheiten.

**Tabelle 4-11:** Vergleich der Güteparameter bei Tiefenprofilen mit unterschiedlichen Impulsfrequenzen

| Impulsfrequenz | Tiefenauflösung Kupfer | Tiefenauflösung Molybdän | Abstand der Schichten |
|----------------|------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 05 Hz          | 3202 ms                | 2587 ms                  | 7731 ms               |
| 10 Hz          | 1361 ms                | 1917 ms                  | 3405 ms               |
| 20 Hz          | 1344 ms                | 1012 ms                  | 1765 ms               |

Die Tiefenauflösung verbessert sich für beide Schichten mit steigender Frequenz, während der Abstand zwischen den Verläufen deutlich abnimmt. Bei 5 Hz ist die Auflösung sowohl für Kupfer als auch für das Molybdän zu schlecht für eine eindeutige Differenzierung der Schichtgrenzen, auch wenn hier der Schichtabstand am größten ist. Obwohl bei einer Impulsfrequenz von 20 Hz sowohl für Kupfer als auch für Molybdän die Tiefenauflösung am höchsten ist, führt der geringe Abstand von 1765 ms dazu, dass bei einem Datenabstand von 264 ms weniger als 7 Datenpunkte zwischen den Schichten liegen. Bei 10 Hz ist die Auflösung für das Kupfersignal kaum schlechter als bei 20 Hz, während sie sich beim Molybdän halbiert hat. Der Abstand der Schichten ist etwa doppelt so groß wie bei 20 Hz und erlaubt eine bessere örtliche Zuordnung der Signale, daher wurde bei den Messungen eine Frequenz von 10 Hz verwendet.

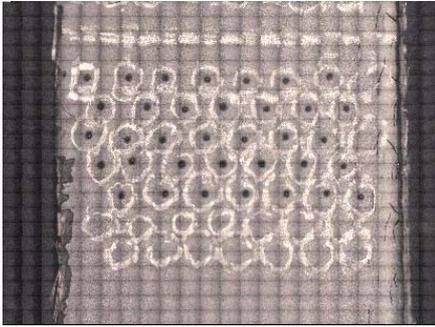
#### 4.2.4.3 Messungen an *DTNW309-3* (Glasfasersubstrat)

##### 4.2.4.3.1 Probenpräparation und Messbedingungen

Von *DTNW309-3* wurde mit einer Schere ein Stück auf eine für die Ablationskammer passende Größe von 1 cm \* 2 cm geschnitten. Diese Probe wurde anschließend mit Druckluft gereinigt, damit eventuell auf der Oberfläche anhaftender Staub und Reste der durchtrennten Glasfasern nicht die Messungen beeinträchtigen konnten.

Auf der Probe wurden 35 Tiefenprofile mit den in Kapitel 4.2.4.2 ermittelten Messparametern (30  $\mu\text{m}$ ; 0,11  $\text{J}/\text{cm}^2$ ; 10 Hz) durchgeführt, wobei jeder Messpunkt auf einem der tiefer gelegenen Schussfäden platziert wurde, da diese eine ebenere Oberfläche besaßen als die stärker gekrümmten Kettfäden. Da die Kamera des Ablationssystems eine zu hohe Tiefenschärfe besitzt, um zwischen Bergen und Tälern unterscheiden zu können,

wurden die zu messenden Stellen vorher mit einem Bleistift markiert. Die Reflektion der Graphitkreise erlaubte dann die Positionierung der Tiefenprofile (Abb. 4-26).



**Abb. 4-26:** Videobild von *DTNW309-3*. Die schwarzen Punkte innerhalb der Markierungen zeigen die Positionen der Tiefenprofile nach 35 Schüssen.

Die Intensitäten der 35 Tiefenprofilmessungen wurden für die Auswertung gemittelt. Da sich die Untergründe für die gemessenen Isotope z.T. stark voneinander unterschieden, wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt. Dazu wurde das mittlere Signal des Gasblanks zwischen 5 und 20 Sekunden als Blindwert verwendet und dieser von den Bruttosignalen abgezogen, so dass die Verläufe der Netto-Intensitäten alle dieselbe Basislinie aufwiesen. Dies erlaubte einen direkten Vergleich der Verläufe und erleichterte die Auftragung.

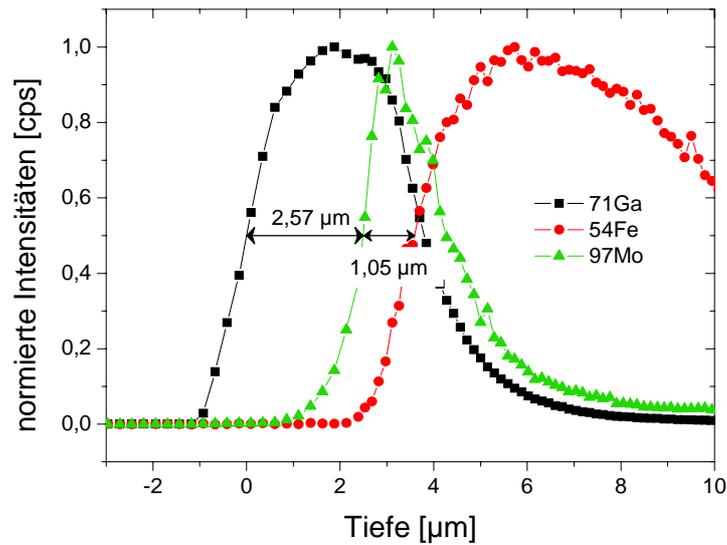
#### 4.2.4.3.2 Berechnung der Längenskala

Da die Dicke der CIGS-Schicht aus den EDX-Messungen bestimmt wurde, ließ sich die Zeitskala in eine Längenskala umrechnen, indem der zeitliche Abstand zwischen den Ablationssignalen der CIGS-Elemente und des Molybdäns als Maß für die Dicke der CIGS-Schicht verwendet wurde. Als für die CIGS-Schicht repräsentatives Element wurde das Gallium-Signal verwendet, da es mit der größten Steigung auch die höchste Empfindlichkeit besaß. Als Beginn der jeweiligen Schicht wurde wie bei den EDX-Messungen die x-Koordinate bei halber Maximalhöhe gewählt (Ga: 22601 ms; Mo: 25172 ms). Der Abstand zwischen den halben Peakhöhen betrug 2571 ms, die der aus den EDX-Messungen ermittelten Schichtdicke von 2,57  $\mu\text{m}$  entsprechen. Damit lassen sich die Zeit- in Ortskoordinaten umrechnen. Als Nullpunkt der Skala wird der Beginn der CIGS-Schicht festgesetzt, entsprechend 22601 ms = 0  $\mu\text{m}$ .

Da bei der Optimierung der Laserenergie festgestellt wurde, dass die Abtragsraten von CIGS-Material und Molybdän stark voneinander abweichen (Abb. 4-22), kann die derart erstellte Längenskala jedoch nur auf den Bereich angewendet werden, in dem die CIGS-Elemente erscheinen. Dies lässt sich auch durch die Ermittlung der Molybdän-Schichtdicke aus den halben Peakhöhen des Molybdän- und des Eisensignals belegen, bei

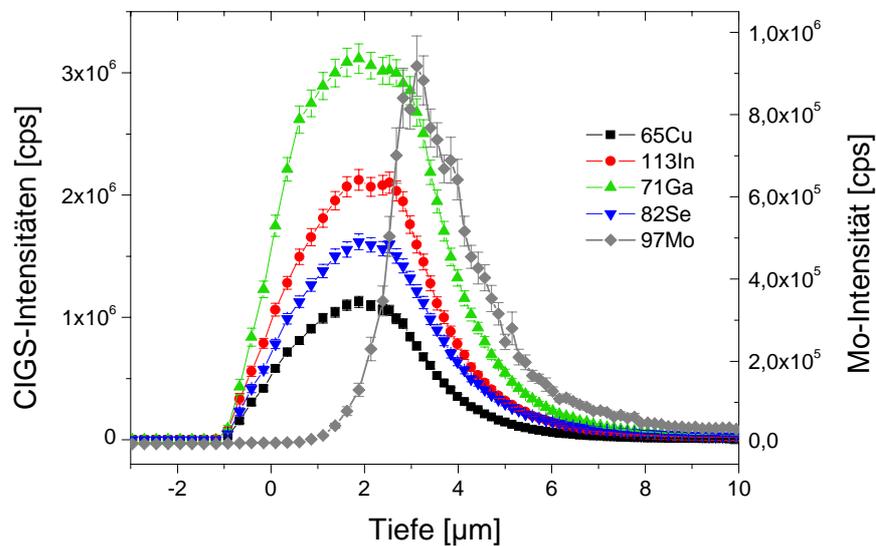
der die zuvor berechnete Längenskala zu Grunde gelegt wird: Die Molybdänschicht beginnt dann bei  $2,57 \mu\text{m}$  und endet bei  $4,47 \mu\text{m}$ , was einer Schichtdicke von  $1,89 \mu\text{m}$  entspräche. Dies liegt deutlich über dem durch EDX ermittelten Wert von  $1,05 \pm 0,29 \mu\text{m}$ , d.h. die Abtragsrate ist beim Molybdän signifikant niedriger. Dies lässt sich zum einen auf die unterschiedlichen Materialeigenschaften zurückführen, da die Schmelztemperatur von Molybdän mit  $2620^\circ\text{C}$  <sup>[102]</sup> deutlich höher ist als die vom Absorber-Material ( $T_M(\text{CuInSe}_2) \approx 1600 \text{ K}$ ) <sup>[96]</sup>. Zum anderen können wegen der porösen Struktur des CIGS-Materials durch die explosionsartigen Vorgänge beim Ablationsprozess zumindest am Beginn der Messung Partikel allein auf Grund der sich ausbreitenden Schockwellen von der Oberfläche abgelöst und in das Plasma transportiert werden. Mit der Zeit wird das Material durch die Lasereinwirkung in gewissem Maße homogenisiert, so dass dieser Effekt mit zunehmender Kratertiefe vernachlässigbar wird.

Auf Grund der unterschiedlichen Abtragsraten muss daher ab dem Beginn der Mo-Schicht eine andere Längenskala verwendet werden. Da die unterschiedlichen Abtragsraten nicht experimentell aus Vergleichsproben des zu ablatierenden Materials bestimmt werden konnten, wurde hier der Abstand zwischen der halben Peakhöhe des Molybdäns und des Eisens als typisches Element der Lackschicht als Maß für die Dicke der Molybdänschicht verwendet. Der Abstand beträgt hier  $1843 \text{ ms}$ , die der mittleren Molybdän-Schichtdicke von  $1,05 \mu\text{m}$  entsprechen. Auch hier wird damit die Zeit- in eine Längenskala umgerechnet, wobei hier der Beginn der Molybdänschicht ( $25172 \text{ ms}$ ) als Beginn der Skala gewählt wird. Mit Hilfe der kombinierten Längenskalen lassen sich aus einer Auftragung der normierten Intensitäten direkt die Schichtdicken ablesen (Abb. 4-27). Über die Molybdänschicht hinaus ist diese Skala nicht gültig, da die Lackschicht wiederum ein anderes Ablationsverhalten als die Molybdänschicht aufweist. Da der für die Messungen relevante Bereich mit der Rückkontaktschicht endet, besteht jedoch darüber hinaus keine Notwendigkeit einer weiteren Korrektur.



**Abb. 4-27:** Auftragung der normierten Netto-Intensitäten für Gallium, Molybdän und Eisen gegen die berechnete Tiefenskala. Als Nullpunkt der x-Achse wurde die halbe Peakhöhe des Galliumsignals gewählt (10 Hz; 30  $\mu\text{m}$ ; ca. 0,11 J/cm<sup>2</sup>; 30 s Schussdauer).

Die Verläufe der CIGS-Elemente sowie des Molybdäns sind in Abb. 4-28 aufgetragen.

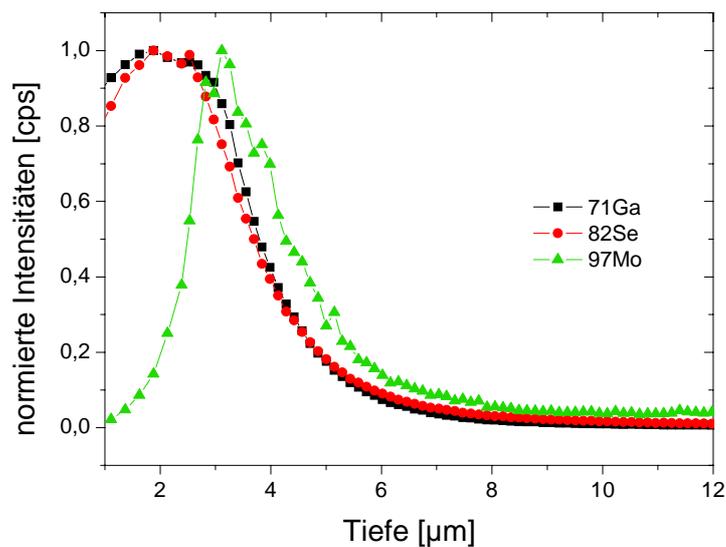


**Abb. 4-28:** Verlauf der Netto-Intensitäten der CIGS-Elemente und des Molybdäns. Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen der Mittelwerte aus den 35 Einzelmessungen (10 Hz; 30  $\mu\text{m}$ ; ca. 0,11 J/cm<sup>2</sup>; 30 s Schussdauer).

Das Diagramm zeigt, dass eine Unterscheidung der Schichten durch die LA-ICP-MS möglich ist. Die Schwankungen lassen sich auf die starke Strukturierung der Oberfläche

und die damit verbundenen wechselnden Ablationsbedingungen auf den verschiedenen Punkten zurückführen, da die mittels Mikro-RFA und EDX erstellten Verteilungsbildern gezeigt haben, dass die Zusammensetzung der CIGS-Schicht homogen ist.

Wie in Kap. 4.1.2.2 erwähnt, bildet sich an der Grenzschicht zwischen CIGS- und Molybdänschicht im Allgemeinen eine dünne Molybdänselenidschicht im Bereich von wenigen 10 nm. Um zu überprüfen ob auch diese Zwischenschicht aus den Messungen erkennbar ist, wurden in Abb. 4-29 die normierten Intensitäten von Gallium, Selen und Molybdän aufgetragen.



**Abb. 4-29:** Normierte Intensitäten von Gallium, Selen und Molybdän (10 Hz; 30 µm; ca. 0,11 J/cm<sup>2</sup>; 30 s Schussdauer).

Das Selensignal kreuzt das Galliumsignal, das Selen ist also weiter in das Innere der Zelle vorgedrungen, was sich durch die Bildung von Molybdänselenid erklären lässt. Am Molybdänsignal ist dieser Effekt nicht zu sehen, obwohl sich im Bereich der Molybdänselenidschicht ein im Vergleich zur massiven Molybdänschicht auf Grund der geringeren Molybdänkonzentration ein vermindertes Mo-Signal hätte zeigen sollen. Hierfür ist dieser Effekt jedoch offenbar zu gering; auch eine quantitative Aussage zur Dicke dieser Zwischenschicht kann nicht getroffen werden.

#### 4.2.4.3.3 Ermittlung der Abtragsraten

Durch Verknüpfung der Zeit- und der berechneten Längenskala lassen sich die Abtragsraten für die CIGS- und die Molybdänschicht ermitteln. Die CIGS-Schicht erstreckt sich auf der Zeitskala über 2571 ms, was bei einer Schussfrequenz von 10 Hz

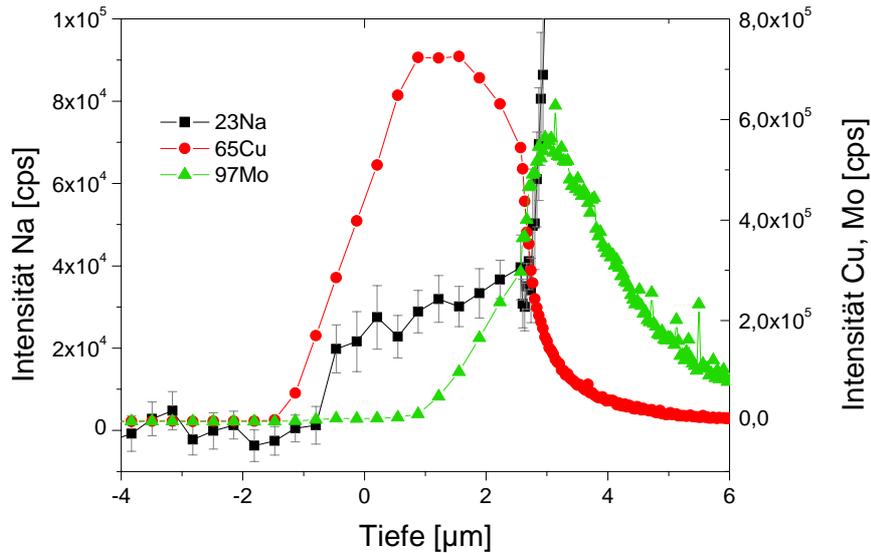
25,71 Laserimpulsen entspricht. Da die Schichtdicke 2,57  $\mu\text{m}$  beträgt, berechnet sich die durchschnittliche Abtragsrate zu  $2,57 \mu\text{m} / 25,71 \text{ Schuss} \approx 100 \text{ nm pro Schuss}$ . Die Molybdänschicht erstreckt sich im Diagramm über einen Zeitraum von 1843 ms, bzw. 18,43 Impulsen. Mit einer Schichtdicke von 1,05  $\mu\text{m}$  errechnet sich die Abtragsrate zu 57 nm pro Schuss, also etwas mehr als die Hälfte der Abtragsrate von CIGS. Dies deutete sich auch bereits bei den Messungen zur Optimierung der Energiedichte an, wo das CIGS-Material bereits bei einer Energiedichte von  $0,06 \text{ J/cm}^2$  ablatiert wurde, während die Molybdänschicht noch nicht durchdrungen wurde (Abb. 4-22).

#### 4.2.4.4 Spurenanalyse in der CIGS-Schicht

##### 4.2.4.4.1 Messungen an *DTNW2910* (Glassubstrat)

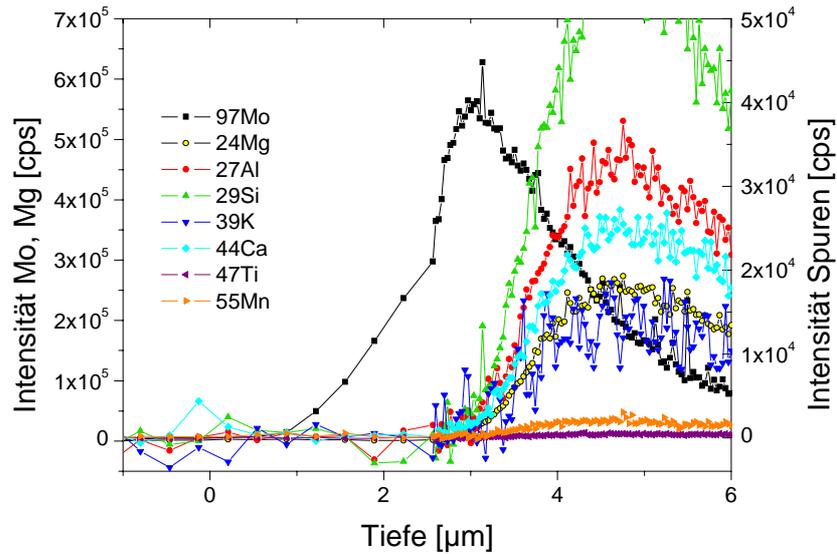
Eine der zentralen Fragen bei der Analyse der Solarzellen war die Überprüfung auf eine Migration von Lackkomponenten in die Absorberschicht. Im Folgenden werden daher die Messungen zur Spurenanalyse in der CIGS-Schicht diskutiert. Als Vergleich zur Glasfaserzelle dient die Probe *Glas2910*, die ihre Beschichtung simultan mit *DTNW309-3* erhalten hat, jedoch keine Lackschicht aufweist. Durch einen Vergleich der Messungen können daher eventuelle Abweichungen direkt auf den unterschiedlichen Aufbau und die zusätzliche Lackschicht zurückgeführt werden. Die Messungen fanden unter den in Kap. 4.2.4.2 optimierten Bedingungen statt. Durch ein Tiefenprofil mit 100  $\mu\text{m}$  Spotgröße und einer Laserleistung  $0,11 \text{ J/cm}^2$  wurden neben den CIGS-Elementen und Molybdän folgende Elemente innerhalb der Zelle gefunden: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn. Durch die Isotopenauswahl wurde sichergestellt, dass die gemessenen Isotope nicht isobar interferierten.

Zunächst soll im Folgenden das Natrium untersucht werden, da dieses in der CIGS-Schicht vermutet werden konnte. Die Tiefenskala wurde analog zu Kap. 4.2.4.3.2 aus den durch die EDX-Messungen bekannten Dicken für die Absorber- und die Rückkontaktschicht und der Zeitskala berechnet. Zusätzlich zum untersuchten Element sind die Kupfer- und Molybdänsignale eingezeichnet, um Ort und Ausdehnung der Absorberschicht zu kennzeichnen. Beide Elemente wurden gewählt, da ihre Signale vergleichbare Intensitäten aufweisen, so dass die Diagramme übersichtlicher gestaltet werden konnten. Gezeigt werden wieder die aus 25 Tiefenprofilen gemittelten Intensitäten, die Fehlerbalken beim Natriumsignal geben die Standardabweichungen der Mittelwerte aus den 25 Messungen wider (Abb. 4-30).



**Abb. 4-30:** Tiefenprofilmessung an *DTNW2910* mit den Signalen von Natrium, Kupfer und Molybdän. Die Molybdänkurve erfährt bei  $2,7 \mu\text{m}$  einen Knick, da dort mit Beginn der Molybdänschicht die Skalierung der x-Achse wechselt (10 Hz;  $30 \mu\text{m}$ ; ca.  $0,11 \text{ J/cm}^2$ ; 30 s Schussdauer).

Das Natriumsignal erscheint nahezu zeitgleich mit dem Kupfersignal und steigt in Richtung der Molybdänschicht an; Natrium ist daher eindeutig in der CIGS-Schicht zu finden. Dies zeigt, dass die LA-ICP-MS geeignet ist, innerhalb der Absorberschicht Verunreinigungen orts aufgelöst nachzuweisen. Die anderen untersuchten Elemente ließen sich nicht in der CIGS-Schicht nachweisen, wie aus Abb. 4-31 hervorgeht.

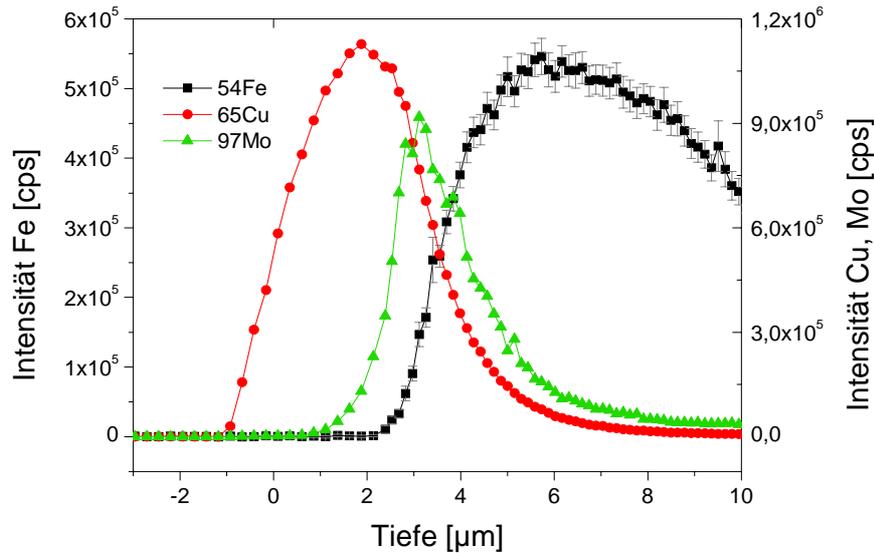


**Abb. 4-31:** Tiefenprofilmessung an *DTNW2910* mit den Signalen der im Glassubstrat identifizierten Elemente. Auf Fehlerbalken wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet (10 Hz; 30  $\mu\text{m}$ ; ca. 0,11  $\text{J}/\text{cm}^2$ ; 30 s Schussdauer).

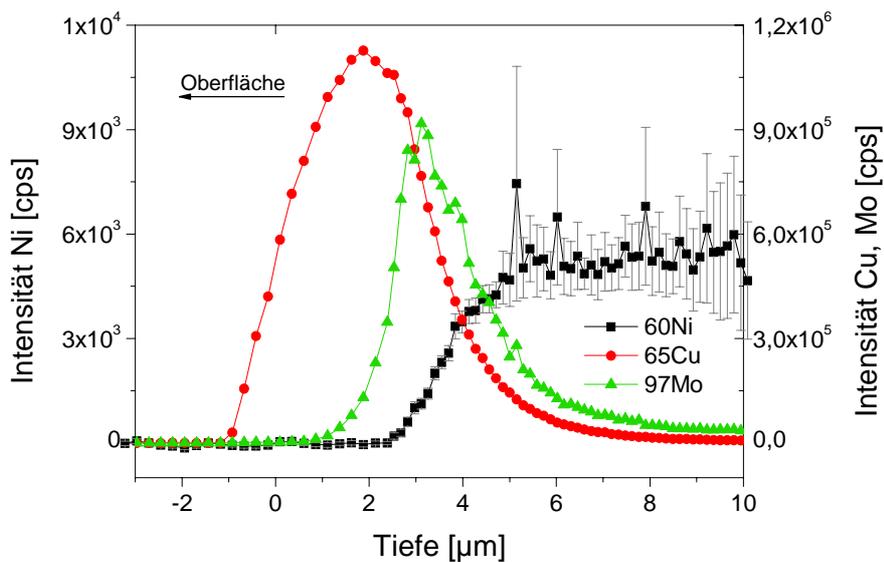
Die Intensitäten der Elemente gehen ausnahmslos deutlich vor dem Ende der Molybdänschicht auf ihre Blindwerte zurück, es kann daher abgesehen vom Natrium keine Migration der im Glassubstrat identifizierten Elemente in die CIGS-Schicht nachgewiesen werden.

#### 4.2.4.4.2 Messungen an *DTNW309-3* (Glasfasersubstrat)

Die folgenden Darstellungen zeigen eine Auswahl der aus den Tiefenprofilmessungen an *DTNW309-3* ermittelten Verläufe für Elemente, die im Bezug auf die Absorberschicht von besonderem Interesse sind. Dies sind vor allem die beiden für die Absorberschicht potentiell schädlichen Elemente Eisen und Nickel, außerdem ist das Natrium gezeigt, welches der Erwartung nach in der CIGS-Schicht zu finden sein sollte. Titan wurde ausgewählt, da dies neben Natrium das einzige Element ist, bei dem eine Migration in die CIGS-Schicht beobachtet wurde. Die eingezeichneten Fehlerbalken sind die Standardabweichungen der Mittelwerte aus den 35 Tiefenprofilen.



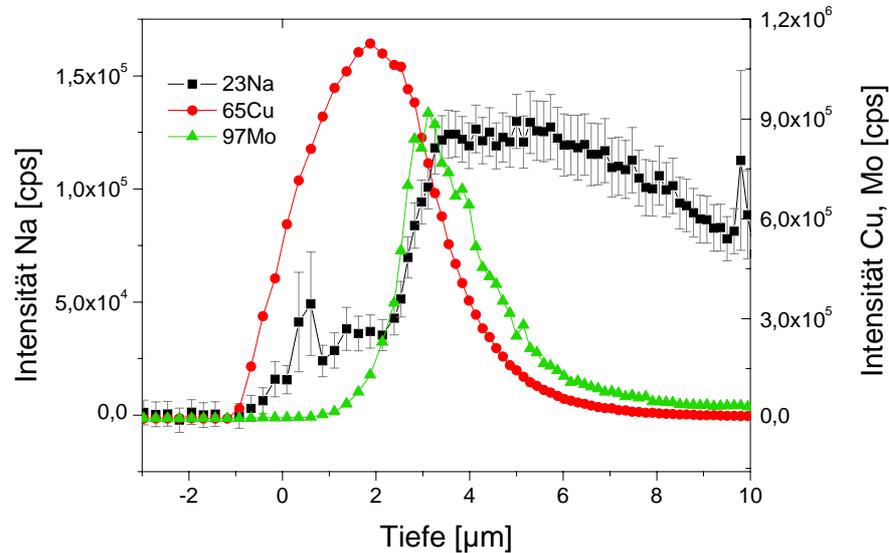
**Abb. 4-32:** Tiefenprofilmessung an *DTNW309-3* mit den Signalen von Eisen, Kupfer und Molybdän (10 Hz; 30  $\mu\text{m}$ ; ca.  $0,11 \text{ J/cm}^2$ ; 30 s Schussdauer).



**Abb. 4-33:** Tiefenprofilmessung an *DTNW309-3* mit den Signalen von Nickel, Kupfer und Molybdän (10 Hz; 30  $\mu\text{m}$ ; ca.  $0,11 \text{ J/cm}^2$ ; 30 s Schussdauer).

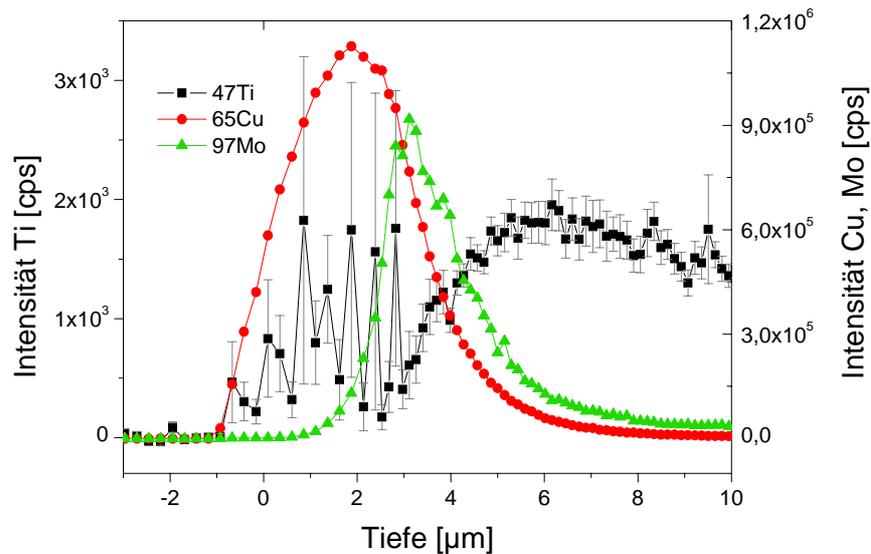
Die Eisen- und Nickelsignale steigen beide erst deutlich nach dem Beginn des Molybdänsignals an, daher konnte bei beiden Elementen keine Diffusion in die Absorberschicht nachgewiesen werden. Während das Eisen offensichtlich nicht einmal in die Molybdänschicht diffundiert, reicht das Nickelsignal etwas weiter an den Beginn der

Rückkontaktschicht heran. Hier findet offenbar in geringem Maße eine Diffusion der Nickel-Ionen statt, jedoch werden diese effektiv in der Molybdänschicht fest gehalten.



**Abb. 4-34:** Tiefenprofilmessung an *DTNW309-3* mit den Signalen von Natrium, Kupfer und Molybdän (10 Hz; 30 µm; ca. 0,11 J/cm<sup>2</sup>; 30 s Schussdauer).

Beim Natrium steigt das Signal vor dem Molybdän an, Natrium ist also offensichtlich in die CIGS-Schicht diffundiert.



**Abb. 4-35:** Tiefenprofilmessung an *DTNW309-3* mit den Signalen von Titan, Kupfer und Molybdän (10 Hz; 30 µm; ca. 0,11 J/cm<sup>2</sup>; 30 s Schussdauer).

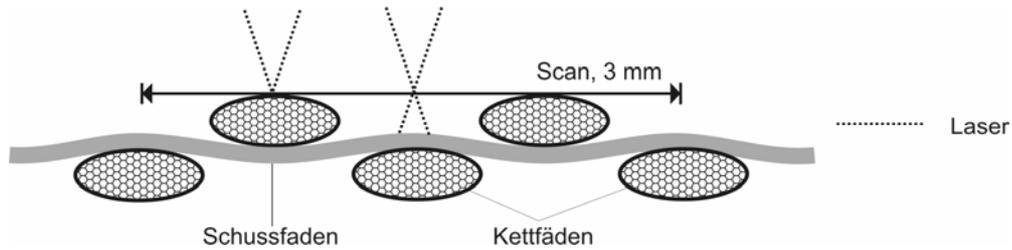
Das Titansignal zeigt eine Signalerhöhung innerhalb der CIGS-Schicht. Da die Intensitäten mit etwa 1500 cps jedoch nur sehr gering und die Fehler außerordentlich groß sind, kann Titan nur in sehr geringem Umfang im Bereich von maximal wenigen mg / kg diffundiert sein. Die Ablationssignale der CIGS-Schicht auf dem Glassubstrat zeigten, dass das Untergrundsignal für die CIGS-Schicht dieser titanfreien Probe bei etwa 100 cps liegt. Mit Intensitäten von etwa 1000 cps ist dieser Wert der CIGS-Schicht in Abb. 4-35 signifikant überschritten und Titan daher im Absorber nachweisbar. Das Ausmaß der Titanwanderung lässt sich auch aus den PIXE-Messungen abschätzen, bei denen kein Titan innerhalb der Absorberschicht gefunden wurde. Bei Nachweisgrenzen der PIXE von wenigen mg / kg liegt die Titankonzentration daher deutlich unterhalb von 70 mg / kg, für die kein Einfluss auf die Effizienz festgestellt wurde <sup>[94]</sup>.

Alle weiteren untersuchten Elemente zeigten keine Diffusion in die CIGS-Schicht.

#### 4.2.4.5 Einfluss der Rauigkeit auf das Lasersignal

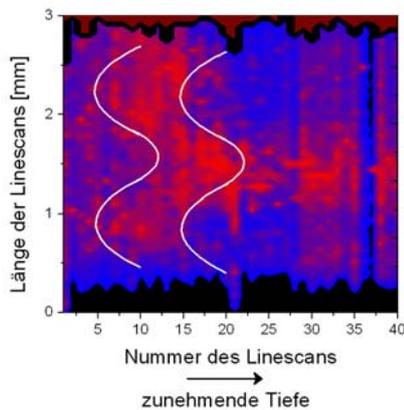
Die hohe Strukturierung des Gewebes hat einen großen Einfluss auf das Lasersignal. Dabei wirkt sich nicht allein die mikroskopische Strukturierung durch die Einzelfasern und die poröse Struktur des CIGS-Materials aus, die bereits bei der Optimierung der Energiedichte in Kap. 4.2.4.2 angesprochen wurde, sondern auch die makroskopische Welligkeit auf Grund der gewebten Struktur. Reproduzierbare Lasersignale können nur erhalten werden, wenn die durchgeführten Punktmessungen mit vergleichbaren Fokushöhen durchgeführt werden. Dies wird bei der Betrachtung von Linienscans deutlich, wie sie im Folgenden diskutiert werden.

Über die Oberfläche von *DTNW309-3* wurde ein Linienscan von 30 mm Länge gelegt, so dass dieser sich über drei Schuss- sowie zwei Kettfäden erstreckte. Durch Festlegung der Schussfrequenz von 10 Hz und einer Geschwindigkeit der Probenbewegung von 300  $\mu\text{m/s}$  wurde erreicht, dass sich die 30  $\mu\text{m}$  großen Laserspots immer direkt und ohne Zwischenräume aneinander anschlossen. Die Fokussierung erfolgte auf einem der höher gelegenen Kettfäden und wurde während der gesamten Messung beibehalten, es erfolgte also keine Nachfokussierung beim Übergang zum Schussfaden. Durch die dadurch verursachte Defokussierung des Laserspots änderten sich die Ablationsbedingungen von Messpunkt zu Messpunkt. Zur besseren Veranschaulichung ist das Prinzip der Messung in Abb. 4-36 skizziert:

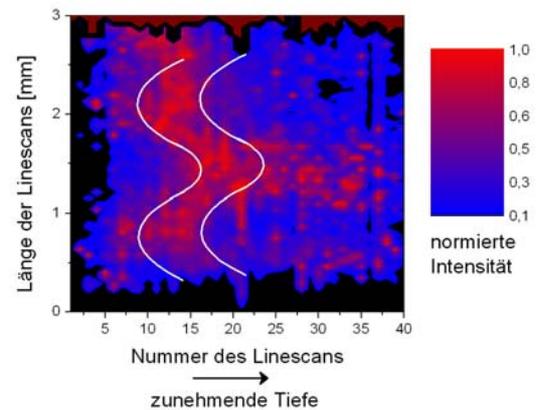


**Abb. 4-36:** Skizze der seitlich betrachteten Gewebestruktur mit dem ersten von 40 Linienscans. Der Laserfokus ist auf den höchsten Kettfaden ausgerichtet und wird während der Messung nicht verändert. Die mit der Tiefe zunehmende Defokussierung führt zu einer Vergrößerung des Laser-Spots und damit zu einer Verringerung der Energiedichte.

Dieser Linienscan wurde auf derselben Stelle 40mal wiederholt, so dass die Signale bei den aufeinander folgenden Scans aus immer tieferen Schichten stammten. Zur Erstellung von Verteilungsbildern wurden die Intensitäten von Indium und Molybdän jeweils auf ihren Maximalwert innerhalb des jeweiligen Linienscans normiert. In Abb. 4-37 und Abb. 4-38 werden diese normierten Intensitäten gegen den Ort und den betreffenden Linienscan aufgetragen. Die x-Koordinate ist daher auch ein Maß für die Eindringtiefe des Laserstrahls.



**Abb. 4-37:** Intensitätsverteilung des Indiumsignals über die verschiedenen Messpositionen. Die weißen Linien zeigen die Bereiche mit maximaler Intensität.



**Abb. 4-38:** Intensitätsverteilung des Molybdänsignals über die verschiedenen Messpositionen. Die weißen Linien zeigen die Bereiche mit maximaler Intensität.

Die Auftragungen zeigen, dass sich die Indiumsignale deutlich früher zeigen als das Molybdän, wie es auf Grund des Schichtaufbaus auch zu erwarten war. Es ist ein wellenartiger Verlauf der Intensitäten zu erkennen, wobei zwischen dem ersten und dem

zweiten Millimeter entlang der Scanlinie eine Einbuchtung erfolgt. Dies lässt sich auf die Welligkeit der Solarzellenoberfläche zurückführen, deren Fäden Kantnlängen von etwa 0,7 mm aufweisen. Im Verteilungsbild finden sich die Kettfäden daher etwa in Höhe von 0,8 mm und 2,3 mm, während sich der mittlere Schussfaden bei etwa 1,5 mm befindet. Durch die Verbreiterung des Laserstrahls auf dem tiefer gelegenen Schussfaden nimmt auf Grund der Defokussierung die Energiedichte dort ab und es wird weniger Material pro Schuss im Vergleich zum Fokuspunkt ablatiert. Der weiß markierte Bereich der maximalen Intensitäten liegt beim Indium in Höhe von 0,8 mm etwa zwischen dem 5. und dem 15. Linienscan, während er sich beim Molybdän zwischen dem 10. und 16. Linienscan befindet und damit erheblich schmaler ist. Dies lässt sich auf die unterschiedlichen Schichtdicken zurückführen. In den Verteilungsbildern lässt sich also der in Abb. 4-36 skizzierte Aufbau der Gewebestruktur im Querschnitt erkennen. Die absoluten Intensitäten gehen infolge der zunehmenden Defokussierung mit zunehmender Eindringtiefe immer mehr zurück, was auf Grund der vorgenommenen Normierung nicht sichtbar wird.

#### 4.2.5 Zusammenfassung der Analysen an den CIGS-Solarzellen

Die untersuchten Solarzellen zeigen nach den Verteilungsbildern, die mit EDX und Mikro-RFA erstellt wurden, keine lateralen Inhomogenitäten. Die Schichtdicken der Zellen ließen sich anhand von Querschnittsmessungen mittels EDX- und REM-Analysen bestimmen und betragen bei *DTNW309-3* für die CIGS-Schicht  $2,57 \mu\text{m} \pm 0,87 \mu\text{m}$  und für die Molybdänschicht  $1,05 \mu\text{m} \pm 0,29 \mu\text{m}$ ; für *Glas2910*  $2,7 \mu\text{m} \pm 0,12 \mu\text{m}$ , bzw.  $1,14 \mu\text{m} \pm 0,12 \mu\text{m}$ . Die Schichten sind also bei beiden Systemen nahezu gleich dick, jedoch führt die Strukturierung des Glasfasersubstrates zu Schwankungen der Schichtdicke, was sich in den größeren Unsicherheiten niederschlägt. Die Stöchiometrie der Absorberschicht lässt sich mittels EDX durch Punktmessungen bestimmen, wenn auf Referenzmaterialien zurückgegriffen werden kann. Die Quantifizierung mittels EDX stimmt mit der nasschemischen Untersuchung durch ICP-OES gut überein, beide Analysen ergaben eine kupferarme Stöchiometrie mit leicht erhöhtem Indiumanteil. Die nasschemische Bestimmung mittels ICP-OES ist eine geeignete Methode, um die Zusammensetzung der Absorberschicht mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Die Querschnitts-Untersuchungen mit PIXE zeigten keine Verunreinigung der Absorberschicht durch die Lack- bzw. Substratkomponenten. Die erstellten Linienscans deuten auf graduelle Variationen der Zusammensetzung der Absorberschicht hin. Demnach reicherten sich Kupfer und Indium an der Oberfläche der CIGS-Schicht an, während Gallium und Selen an der Grenzfläche zur Rückkontaktschicht ihre höchsten Konzentrationen haben. Da jedoch diese Messungen

nur aus einem kleinen Teil der Solarzelle stammen, kann hieraus kein allgemeiner Trend formuliert werden, ohne dass zusätzliche Messungen an weiteren Zellen durchgeführt wurden. Die Quantifizierung der Zusammensetzung zeigte einen im Vergleich zu den anderen Komponenten zu hohen Selengehalt, daher sollte auch hier für die Quantifizierung auf Referenzmaterialien zurückgegriffen werden. Die Bildung einer intermediären Molybdänselenidschicht zeigt sich andeutungsweise in den PIXE-Linienscans.

Die LA-ICP-MS ist eine geeignete Methode zur Erstellung von Tiefenprofilen für die Charakterisierung der Absorber- und Rückkontaktschicht von CIGS-Solarzellen. Durch Optimierung der entscheidenden Ablationsparameter Laserimpuls-Frequenz, Energiedichte und Durchmesser des Laserflecks konnten die gemessenen Elemente eindeutig den jeweiligen Schichten zugewiesen werden. Der Einfluss der Parameter auf die Tiefenauflösung und die Signalqualität wurde gezeigt.

Die Diffusion von Natrium in die CIGS-Absorberschicht konnte sowohl bei den Zellen mit massivem Glassubstrat als auch bei den Faserzellen nachgewiesen werden. Darüber hinaus zeigten sich bei beiden Systemen keine weiteren Migrationen, insbesondere die wichtigen Elemente Eisen und Nickel werden durch die Molybdänschicht effektiv an einer Diffusion gehindert. Titan zeigte als einziges Element eine geringfügige Migration in die Absorberschicht. Der Einfluss der welligen Struktur des Glasfasergewebes auf das Ablationssignal wurde belegt und muss für eine zuverlässige Charakterisierung berücksichtigt werden.



# 5 Brennstoffzellen

## 5.1 Theoretische Grundlagen

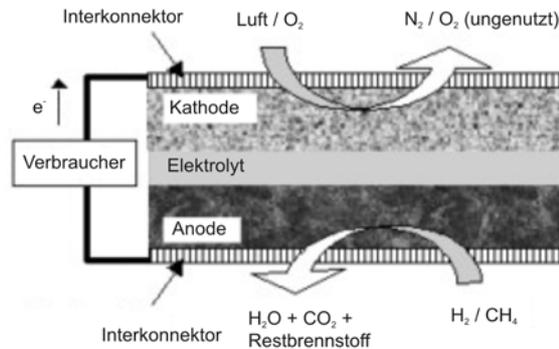
Die Energiegewinnung durch Brennstoffzellen ist neben der Photovoltaik und der Nutzung von Wasserkraft eine der wichtigsten Bestandteile für eine umweltverträgliche und von fossilen Brennstoffen unabhängige Energiewirtschaft. Da sie in sehr unterschiedlichen Ausführungen gebaut werden können, sind ihre Einsatzmöglichkeiten außerordentlich vielfältig und erstrecken sich über den Einsatz in stationären Großkraftwerken mit mehreren hundert Megawatt Leistung über die Anwendung in Kraftfahrzeugen wie z.B. Bussen bis hin zur Verwendung in Haushaltsgeräten, wie tragbaren Computern oder Mobiltelefonen. Die Kombination aus ihrer hohen Konversionseffizienz und dem nahezu emissionsfreien Betrieb begründet das breite Interesse, das der Brennstoffzelle in Forschung und Industrie entgegenkommt. Sowohl in ökologischer wie auch in ökonomischer Hinsicht besitzen sie ein großes Potential, zukünftig eine bedeutende Rolle in der Energieversorgung zu spielen, wenn es gelingt, die benötigten Energieträger flächendeckend bereitzustellen und vor allem durch Optimierung der Materialien und der Fertigung eine kostengünstigere Produktion zu gewährleisten, als sie bislang möglich ist.

In diesem Kapitel sollen zunächst das allgemeine Funktionsprinzip und einige der thermodynamischen Grundlagen erläutert werden, auf denen alle Brennstoffzellentypen basieren, um dann speziell auf den Aufbau und die Arbeitsweise der in dieser Arbeit untersuchten festoxidischen Brennstoffzellen des Forschungszentrums Jülich (FZJ) einzugehen. Anschließend soll ein kurzer Überblick über die bisher beschriebenen Analysemethoden gegeben werden, um schließlich die Zielsetzungen der durchgeführten Analysen zu erläutern.

### 5.1.1 Funktionsprinzip

Eine Brennstoffzelle kann als elektrochemischer Reaktor aufgefasst werden, in dem die chemische Energie eines Brenngases und eines Oxidationsmittels kontinuierlich in elektrische Energie umgewandelt wird. Obwohl es eine Vielzahl verschiedener Brennstoffzellentypen gibt, die sich vor allem durch ihre Betriebstemperatur und die Art des verwendeten Elektrolyten unterscheiden, ist der prinzipielle Aufbau bei allen gleich und entspricht dem einer galvanischen Zelle. An der Anode findet die Oxidation eines Energieträgers, wie zum Beispiel Wasserstoff, statt, während an der Kathode die

Reduktion des Oxidationsmittels, in der Regel Sauerstoff oder Luft, erfolgt. Über einen ionenleitenden Elektrolyten können die Ionen miteinander in Kontakt treten, um sich schließlich chemisch zu Wasser zu verbinden. Zum Ladungsausgleich fließen die Elektronen über einen externen Stromkreis von der Anode zur Kathode und können dabei in einem Verbraucher elektrische Arbeit verrichten (Abb. 5-1).



**Abb. 5-1:** Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle <sup>[103]</sup>.

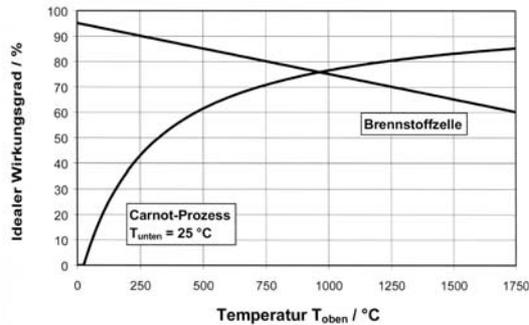
Die thermodynamische Beschreibung von Brennstoffzellen unterscheidet sich grundlegend von der Energiegewinnung durch Verbrennungsvorgänge. Bei konventioneller Stromerzeugung wird die chemische Energie eines Energieträgers auf ein Arbeitsmedium, in der Regel Wasser oder Wasserdampf, übertragen. Die aufgenommene thermische Energie ermöglicht es diesem Medium, in einem anschließenden Kreisprozess Volumenarbeit zu verrichten, die in einem Generator in elektrische Energie umgewandelt wird. Der in diesem sog. Carnot-Prozess maximal erreichbare Wirkungsgrad  $\eta_C$  ist von der oberen Systemtemperatur  $T_0$  und der Umgebungstemperatur  $T_U$  abhängig:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_U}{T_0} \quad 5-1$$

Da in Brennstoffzellen die chemische Energie ohne den Umweg über die Wärmeenergie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird, sind sie nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt. Der maximal erreichbare Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle ergibt sich aus dem Quotienten aus der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_0^\circ$  und der Reaktionsenthalpie der Redoxreaktion  $\Delta H_0^\circ$ :

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta G_0^\circ}{\Delta H_0^\circ} \quad 5-2$$

Unter Standardbedingungen liegt der ideale Wirkungsgrad bei 83,3 %; wenn das entstehende Wasser gasförmig vorliegt, sogar bei 94,5 % <sup>[104]</sup>. In Abb. 5-2 sind die maximalen Wirkungsgrade von konventionellen Carnot-Prozessen und Brennstoffzellen in Abhängigkeit der Betriebtemperatur aufgetragen:



**Abb. 5-2:** Vergleich des Carnot- mit dem idealen Brennstoffzellen-Wirkungsgrad <sup>[104]</sup>. Erkennbar sind die gegenläufigen Verläufe der Wirkungsgrade mit der Temperatur. Für den Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle sind im Gegensatz zu Carnot-Prozessen möglichst niedrige Temperaturen vorteilhaft.

Die Verwendung von Brennstoffzellen zur Erzeugung elektrischer Energie hat gegenüber der konventionellen Stromerzeugung eine Reihe von Vorteilen <sup>[105]</sup>:

- Brennstoffzellen haben bis etwa 750°C eine höhere Effizienz, da sie nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad limitiert sind
- Ihr Wirkungsgrad ist nicht von der Größe der Anlage abhängig, dadurch sind sie sehr gut für eine modulare Bauweise geeignet
- Die Regelung der Ausgangsleistung ist über die Zuflussrate der zugeführten Gase sehr leicht möglich
- Brennstoffzellen arbeiten verhältnismäßig leise und emittieren Schadstoffe in nur sehr geringem Ausmaß

Probleme ergeben sich vor allem aus der geringen Spannung der einzelnen Zellen, die eine Serienschaltung erforderlich machen. Dies erhöht die Komplexität und damit die Störanfälligkeit der Systeme. Außerdem werden vor allem bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen hohe Anforderungen an die Reinheit und die einheitliche Zusammensetzung des Brenngases gestellt, was insbesondere die Entfernung von Schwefel und Halogenen erforderlich macht.

## 5.1.2 Festoxidische Brennstoffzellen

Festoxidische Brennstoffzellen (engl.: *solid oxide fuel cell*, SOFC), werden aus keramischen Komponenten gebaut und arbeiten bei vergleichsweise hohen Temperaturen zwischen 500-1000 °C. Dies hat den Vorteil, dass als Brenngase Kohlenwasserstoffe ohne zusätzliche Aufbereitungsschritte genutzt werden können, da diese während des Betriebes an der Zelle selbst reformiert werden. Das am häufigsten verwendete Oxidationsmittel für die Reformierung des Kohlenwasserstoffes ist Wasserdampf, der anschließend durch Dampfreformierung zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgewandelt wird. Der Kohlenwasserstoff wird katalytisch durch interne Reformierung durch eine der Synthesegasreaktion analoge Reaktion konvertiert:



Das entstandene Synthesegas dient als das eigentliche Brenngas, welches in der SOFC elektrochemisch zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert wird:



Das beim Betrieb entstehende Wasser kann in einem Kreislaufprozess wieder zur Reformierung genutzt werden. Auf Grund der exothermen Reaktionen entsteht als Nebenprodukt in großem Umfang Wärme. Diese thermische Energie kann auf verschiedene Weise genutzt werden, z.B. zur Kraft-Wärme-Kopplung oder zum Betrieb einer Turbine. Dies erhöht den Gesamtwirkungsgrad beträchtlich.

Die interne Reformierung ermöglicht die Verwendung von Kohlenwasserstoffgasen, die durch Kohlenmonoxid verunreinigt sind und erspart aufwendige Aufbereitungsschritte, wie sie in Niedertemperatur-Zellen erforderlich sind. Dadurch sind SOFCs im Vergleich zu anderen Zelltypen einfacher aufgebaut und weisen ein günstigeres Verhältnis zwischen Materialaufwand und erzeugter Leistung auf. Die Art des verwendeten Brenngases wird zum Teil durch die Betriebstemperatur bestimmt. Für SOFCs, die bei mittleren Temperaturen von etwa 500°C betrieben werden, ist Methanol gut geeignet, während Zellen, die bei höheren Temperaturen arbeiten, auch mit höheren Kohlenwasserstoffen betrieben werden können. Von Vorteil wäre auf lange Sicht die Möglichkeit zur

Verwendung von Benzin oder Dieselkraftstoff, da dort auf ein vorhandenes Versorgungsnetz zurückgegriffen werden kann.

Die Flexibilität bei der Auswahl des Brenngases, die Vermeidung zusätzlicher Reformierungsschritte und die höhere Gesamteffizienz sind die drei Hauptvorteile der SOFC gegenüber anderen Brennstoffzellen-Typen <sup>[106]</sup>. SOFCs sind außerdem weniger empfindlich gegenüber Verunreinigungen im Brenngas sowie Schwankungen in deren Zusammensetzung. Sie enthalten keine teuren Metalle, die ansonsten erheblich zu den Kosten beitragen.

Einer der Nachteile liegt darin, dass SOFC-Systeme eine gewisse Zeit brauchen, um die nötigen Betriebstemperaturen zu erreichen. Schnelles Aufheizen verbietet sich auf Grund der verwendeten Materialien, die sehr spröde sind und unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten haben. Daher sind SOFC-Systeme für eine kurzfristige und schnelle Energieversorgung, wie sie in Fahrzeugen benötigt werden, ungeeignet. Ihre Domäne liegt vor allem im Einsatz in stationären Kraftwerken bis zu einigen hundert Megawatt Leistung. Durch die breite Auswahl hinsichtlich der Art des Brenngases und der direkten Umsetzung von Kohlenwasserstoffen eignen sich SOFCs für den Einsatz in kleinen und eigenständigen Kraftwerken. In entlegenen Gebieten ohne Anschluss an ein vorhandenes Stromnetz könnte die Versorgung etwa über Gasflaschen oder –tanks, in der Regel Propan oder Butan erfolgen. Wachsender Bedarf besteht außerdem für solche Anwendungen, in denen es auf eine hohe Qualität und störungsfreie Versorgung ankommt. Dies umfasst z.B. Gebiete, in denen wertvolle Daten oder Lebenserhaltungssysteme geschützt werden müssen, wie in Flughäfen, IT-Firmen oder Krankenhäusern, die bisher auf verhältnismäßig teure Notstromaggregate angewiesen sind.

### 5.1.3 Aufbau der untersuchten Brennstoffzellen

Der schematische Aufbau der im FZJ entwickelten Festoxid-Brennstoffzelle ist in Abb. 5-3 wiedergegeben:

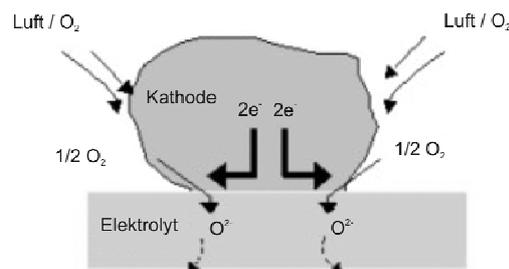
|  |
|--|
| Kathode (LSM)                                |
| Kathodenfunktionsschicht (8YSZ + LSM)        |
| Elektrolytschicht (8YSZ)                     |
| Anodenfunktionsschicht (NiO+YSZ, calciniert) |
| Substrat (NiO+YSZ)                           |

**Abb. 5-3:** Schematischer Aufbau der untersuchten SOFC. LSM: Lanthan-Strontium-Manganat; 8YSZ: mit 8 mol %  $Y_2O_3$  stabilisiertes  $ZrO_2$ .

Im Folgenden sollen die Funktionen der Einzelschichten näher erläutert werden

### 5.1.3.1 Kathode und Kathodenfunktionsschicht

An der Kathodenschicht (KS) findet die Reduktion des Oxidationsgases statt <sup>[107]</sup>. Die Standard-SOFC basiert auf einer elektronenleitenden Oxidkeramik aus perowskitischem  $LaMnO_3$ , in der das Lanthan partiell durch zweiwertiges Strontium ersetzt wurde. Diese Perowskite sind p-Halbleiter, in denen die elektrischen Eigenschaften durch das La/Sr-Verhältnis bestimmt werden. Das elektrochemisch aktive Gebiet ist dabei die Dreiphasenzone, in der Perowskit, Elektrolyt und Gasphase aufeinander treffen. Dort findet die Sauerstoffreduktion in verschiedenen aufeinander folgenden Schritten von Adsorption und Oberflächendiffusion statt.



**Abb. 5-4:** Elektrochemisch aktive Zone an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt <sup>[103]</sup>.

Zur Erhöhung der Effizienz wird zwischen Kathode und Elektrolyt eine zusätzliche Schicht aus einer verdichteten Mischung von Kathoden- und Elektrolytmaterial eingebaut, die Kathodenfunktionsschicht (KFS). Dadurch erhöht sich die Kontaktfläche, an der die Reaktion stattfinden kann. Zur Optimierung des Kathodenmaterials wird in erster Linie ein schneller Austausch zwischen den Sauerstoff-Ionen im Gitter und dem molekularen

Sauerstoff der Gasphase angestrebt, außerdem ist eine möglichst hohe ionische Leitfähigkeit im Perowskit erforderlich. Beides kann durch Variation der chemischen Zusammensetzung, insbesondere des Sauerstoffgehalts angepasst werden.

### 5.1.3.2 Elektrolytschicht

Die Elektrolytschicht trennt die beiden Gasräume voneinander und soll für eine effiziente Ionenleitung sorgen. Die Anforderungen an die Elektrolytschicht umfassen daher eine hohe ionische sowie eine vernachlässigbare Elektronen-Leitfähigkeit, Stabilität sowohl in oxidierender als auch in reduzierender Umgebung, sowie chemische Inertheit gegenüber den sonstigen Zellkomponenten. Das Vermischen von Brenn- und Oxidationsgas wird durch eine Verdichtung des Elektrolyten verhindert.

Fast alle SOFC-Systeme basieren heutzutage auf Zirkoniumdioxid, welches mit Yttriumoxid versetzt wird, man spricht daher von Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ). Neben seiner guten Leitfähigkeit für Sauerstoffionen ist dieses Material sowohl in oxidierenden als auch in reduzierenden Umgebungsbedingungen stabil und reagiert nicht mit den anderen Komponenten der Zelle. Der Transport der Sauerstoffionen innerhalb des Elektrolyten findet über Sauerstoff-Fehlstellen innerhalb des Gitters statt, wobei die Ionenleitfähigkeit durch die Konzentration der Fehlstellen und deren Mobilität bestimmt wird <sup>[107]</sup>.

Reines  $ZrO_2$  kommt bei Raumtemperatur monoklin vor, geht bei  $1170^\circ C$  in eine tetragonale und bei  $2370^\circ C$  in eine kubische Phase über. Im Gegensatz zur kubischen Hochtemperaturphase ist  $ZrO_2$  in der monoklinen Modifikation ein sehr schlechter Leiter für Sauerstoffionen und daher für die Verwendung als Feststoffelektrolyt ungeeignet.  $Y_2O_3$  ist in  $ZrO_2$  leicht löslich und stabilisiert die kubische Fluorid-Struktur über einen weiten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt von  $2710^\circ C$  <sup>[102]</sup>. Die Anwesenheit eines Metalls mit einer niedrigeren Valenz als die des vierwertigen Zirkoniums erhöht außerdem die Anzahl an Sauerstoff-Fehlstellen im Gitter, wodurch die ionische Leitfähigkeit deutlich ansteigt. Die elektrische Leitfähigkeit ist bei der typischerweise verwendeten Konzentration von 8 mol%  $Y_2O_3$  in  $ZrO_2$  (sog. 8YSZ) vernachlässigbar, während die ionische Leitfähigkeit ihr Maximum gerade bei dieser für die Stabilisierung der kubischen Phase minimal benötigten Menge erreicht. Die ionische Leitfähigkeit von Oxiden ist außerdem wegen der erhöhten Beweglichkeit der wandernden Ionen stark temperaturabhängig. Um eine effektive Wanderung der Sauerstoffionen zu gewährleisten, sind daher hohe Temperaturen notwendig. Da der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle mit steigender Temperatur abnimmt (Abb. 5-2) ist man bemüht, die

Betriebstemperatur von SOFC zu reduzieren, die im Wesentlichen durch Schichtdicke und Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten bestimmt wird. Es bietet sich daher entweder die Möglichkeit, ein anderes Elektrolytmaterial mit einer höheren Ionenleitfähigkeit zu verwenden oder die Schichtdicke zu reduzieren. Bei der untersuchten SOFC des FZJ wurde die Elektrolytschicht mit etwa 8  $\mu\text{m}$  sehr dünn hergestellt. Die erforderliche Gasdichtigkeit erhält der Elektrolyt durch Sinterung bei 1400°C.

### 5.1.3.3 Anode und Anodenfunktionsschicht

Die Anode hat in der untersuchten Zellkonfiguration in erster Linie die Aufgabe, den Transport des Brenngases zu ermöglichen und soll gleichzeitig als Substrat für die nötige mechanische Festigkeit der dünnen Elektrolytschicht sorgen. Um den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Anode an die folgende Elektrolytschicht anzupassen, wird als Anodenmaterial ein Gemisch aus 57 Gew% Nickeloxid und 43 Gew% 8YSZ verwendet. Nickeloxid eignet sich auf Grund der hohen elektrochemischen Aktivität des Nickels besonders für die Wasserstoff-Oxidation. Beim Betrieb wird das NiO durch den Wasserstoff zu metallischem Nickel reduziert, es entsteht ein sog. „cermet“-Werkstoff (engl.: *ceramic + metal*). Das feinverteilte metallische Nickel dient danach als Katalysator für die Wasserstoffoxidation. An der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Anode befindet sich eine mehrere Mikrometer dicke so genannte Anodenfunktionsschicht (AFS) mit der gleichen Zusammensetzung. Die AFS hat jedoch durch Sinterung ein deutlich feineres Gefüge als das Substrat und ermöglicht dadurch einen höheren elektrochemischen Umsatz. Die eigentliche Anodenreaktion der Oxidation des Brenngases findet daher in erster Linie innerhalb der Anodenfunktionsschicht statt.

## 5.1.4 Techniken zur SOFC-Analytik und Zielsetzung der Untersuchungen

Neben einer Analyse der verschiedenen Schichten ist die Bestimmung von Verunreinigungen durch Spuren und eine Analytik der Phasengrenzen von großer Bedeutung. Bestimmte Elemente mit einer hohen chemischen Reaktivität, wie Schwefel, Phosphor, Eisen und Halogenide verschlechtern die elektrischen Eigenschaften und die Lebensdauer der SOFC, während andere Elemente, wie z.B. edle Metalle die chemische Resistenz bei hohen Temperaturen steigern<sup>[108]</sup>. Die Analyse keramischer Werkstoffe ist in der Regel mit Schwierigkeiten verbunden, da sie neben ihrer meist hohen chemischen

Resistenz eine hohe Härte, eine oft komplizierte Matrix sowie sehr unterschiedliche Porositäten aufweisen können.

Um die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften zu optimieren und eine Prozesskontrolle der Multischicht-Herstellungsprozesse zu gewährleisten, wurden verschiedene Methoden zur Analyse der Materialien und der Übergänge zwischen den Schichten eingesetzt.

Becker et. al. nutzten verschiedene Techniken, um Spuren in keramischen Schichten einer SOFC zu untersuchen <sup>[108, 109]</sup>. Für die Analyse der Elementverteilung und der Diffusion der Matrixelemente an der Grenzfläche zwischen Perowskit und dem Elektrolyten wurden vor allem massenspektrometrische Verfahren eingesetzt. Tiefenprofile der Kathodenschicht wurden mit Sekundärionen-Massenspektrometrie erstellt und eine Diffusion von Calcium und Lanthanionen in die Elektrolytschicht beobachtet. Laser-Ablations-ICP-MS wurde für die quantitative Analyse der Zusammensetzung von LSM- und YSZ-Schichten verwendet <sup>[110]</sup>. Eine Tiefenprofilierung der Schichten mit LA-ICP-MS wurde bisher nicht erwähnt.

Da also die Zusammensetzung der verwendeten Materialien sowohl in Hinsicht auf die Hauptkomponenten wie auch auf Spurenelemente sehr ausführlich untersucht wurde, geht es bei den in dieser Arbeit durchgeführten Analysen nicht um eine quantitative Analyse der Zusammensetzung der SOFC. Auf Grund ihrer heterogenen Schichtstruktur mit Schichtdicken im Bereich von etwa 10 - 100  $\mu\text{m}$  eignen sich die SOFC sehr gut als Realproben, die für eine Weiterentwicklung der 3D-Mikro-RFA-Technik erforderlich sind (Kap. 5.2.4). Zu diesem Zweck ist es jedoch erforderlich, sowohl die laterale Homogenität der Schichtkomponenten zu überprüfen als auch die Dicke der einzelnen Schichten exakt zu bestimmen. Gerade für die Schichtdicken standen für die untersuchten Proben nur ungenaue Werte zur Verfügung, die aus der abgeschiedenen Masse des Schichtmaterials und der beschichteten Fläche berechnet wurden. Das Hauptaugenmerk wurde daher auf die Bestimmung der Schichtdicken sowie auf eventuell vorhandene Verunreinigungen im Mikrometer-Maßstab gelegt. Die auf diese Weise charakterisierten Proben wurden anschließend mit der 3D-Mikro-RFA sowohl im Synchrotron- als auch im Laboraufbau untersucht. Erste Ergebnisse einer sich daraus ergebenden Schichtdickenbestimmung werden hier unter Berücksichtigung der beiden unterschiedlichen Strahlungsquellen vorgestellt.

Außerdem sollte die Anwendbarkeit der LA-ICP-MS für eine Tiefenprofilierung geprüft werden. Dies stellt insofern eine Herausforderung dar, als sich die Schichten sowohl in Bezug auf die Schichtdicken als auch auf die Materialien stark unterscheiden. Während

sich bei der Elektrolytschicht, der mit etwa 7  $\mu\text{m}$  dünnsten Schicht, die Frage stellt, ob die Tiefenauflösung für eine Charakterisierung ausreicht, ergibt sich für die bis etwa 60  $\mu\text{m}$  dicke Kathodenschicht das Problem, dass bei zu kleinen Laserspotgrößen die Krater so tief werden, dass Kratereffekte eine zunehmende Rolle spielen (Kap. 2.2). Zudem weisen die Schichten auf Grund ihrer unterschiedlichen Porosität und Zusammensetzung extrem unterschiedliche Ablationscharakteristiken auf, was eine direkte Korrelation zwischen Schussanzahl und erzielter Kratertiefe unmöglich macht. Für orts aufgelöste Tiefenprofilanalysen müssen daher die Abtragsraten experimentell bestimmt werden, um die transienten Signale in die jeweiligen Informationstiefen umrechnen zu können.

## 5.2 Analysen der Brennstoffzellen

Untersucht wurden festoxidische Brennstoffzellen auf der Basis von Kathoden aus  $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$  (LSM), die vom Forschungszentrum Jülich (FZJ) zur Verfügung gestellt wurden. Die Proben stammen aus unterschiedlichen Prozess-Stufen der Beschichtung, so dass von einer reinen Anodenschicht bis hin zur vollständigen Brennstoffzelle der gesamte Ablauf des Beschichtungsverfahrens vertreten ist. Die quadratischen Proben hatten ursprünglich eine Kantenlänge von 5 cm und wurden jeweils in vier kleinere Quadrate mit Kantenlängen von je 2,5 cm geschnitten. Die Anodenfunktionsschicht (AFS) sowie die Elektrolytschicht (E) sind jeweils über die gesamte Oberfläche der Zellen aufgetragen worden, während sich die Kathodenfunktionsschicht (KFS) und die Kathodenschicht (KS) nur in einem Bereich von 2 cm x 2 cm in der Mitte mit einem Abstand von den Rändern von 0,5 cm befand. Tabelle 5-1 gibt eine Übersicht der untersuchten Proben mit ihrem jeweiligen Schichtaufbau.

Die durchgeführten Analysen zielten nicht in erster Linie auf eine Charakterisierung der Zusammensetzung der Schichten ab, da dies bereits Gegenstand mehrerer Publikationen war <sup>[108-110]</sup>. Im ersten Schwerpunkt dieser Arbeit sollte die Anwendbarkeit der LA-ICP-MS für eine Tiefenprofilanalyse der Brennstoffzellen untersucht werden. Die Herausforderungen lagen zum einen darin, die Laserparameter für derartige Untersuchungen zu optimieren, zum anderen sollten die transienten Signale trotz der extrem unterschiedlichen Materialeigenschaften der einzelnen Schichten mittels experimentell bestimmter Abtragsraten mit dem Schichtaufbau korreliert werden.

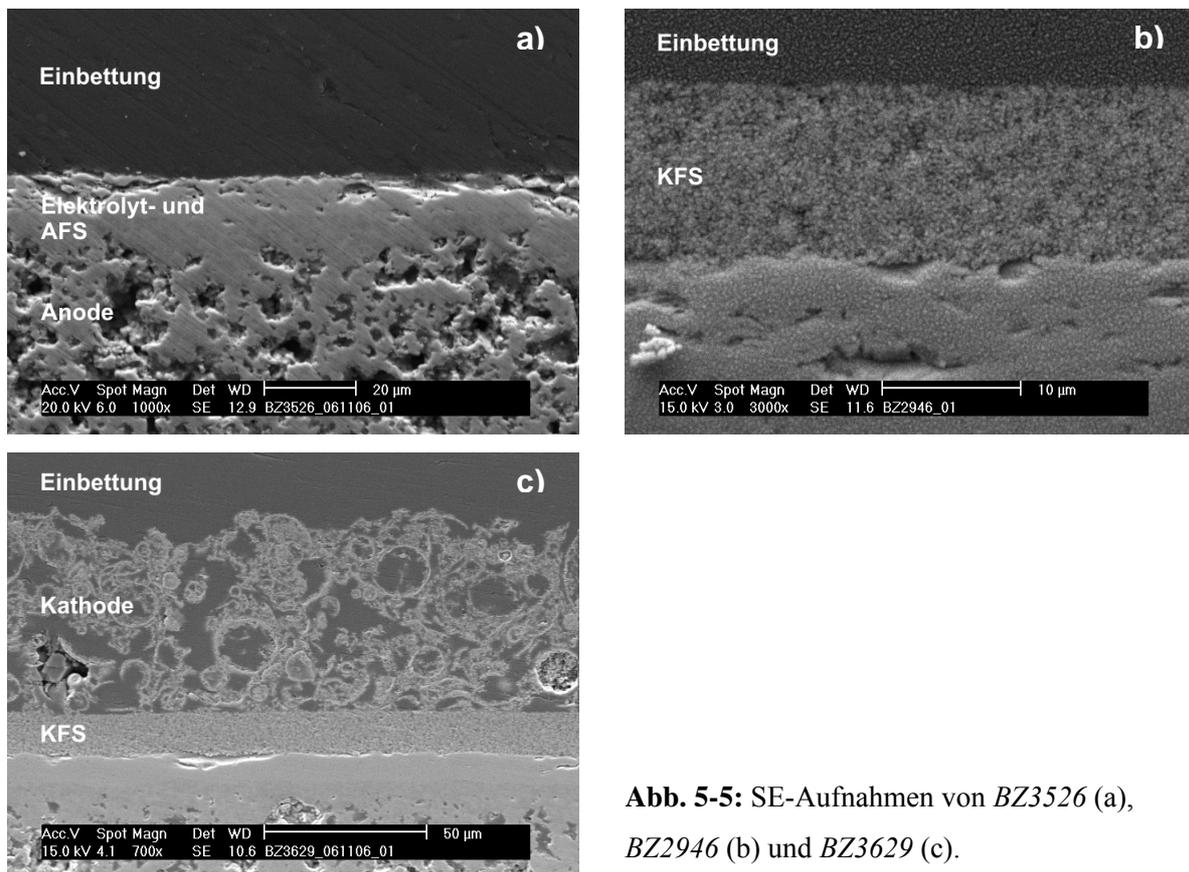
Der zweite Schwerpunkt lag in der Evaluierung der neuen Analysetechnik der 3D-Mikro-RFA, für die das Schichtsystem der Brennstoffzellen sowohl auf Grund der variierenden Schichtdicken als auch im Hinblick auf die elementare Zusammensetzung eine Herausforderung darstellt, jedoch dadurch auch ein realistisches Testobjekt für die Leistungsfähigkeit dieser Methode ist.

Sowohl für die Untersuchungen mittels LA-ICP-MS als auch für die dreidimensionale Mikro-RFA mussten die Schichten hinsichtlich ihrer lateralen Homogenität und ihrer Schichtdicken präzise charakterisiert werden. Da die vom Hersteller angegebenen Schichtdicken nur anhand der abgeschiedenen Massen und der beschichteten Flächen ermittelt wurden, fehlten bislang verlässliche Informationen hinsichtlich der Schichtdicken und den entsprechenden Unsicherheiten, während zur lateralen Homogenität der Schichten

noch keine Untersuchungen veröffentlicht wurden. Daher werden zu Beginn diese Parameter mittels REM, EDX und Mikro-RFA untersucht.

### 5.2.1 Ermittlung der Schichtdicken mittels REM und EDX

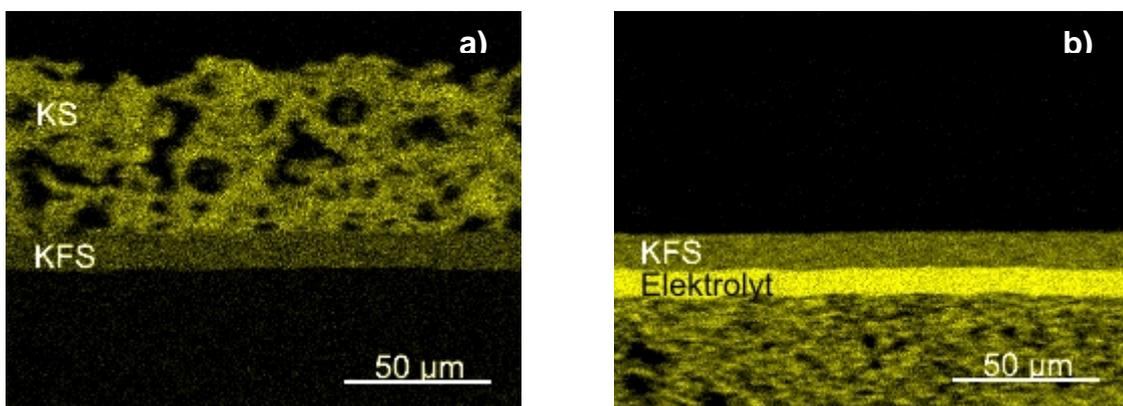
Um die Dicke der einzelnen Schichten ermitteln zu können, wurden von den Proben jeweils etwa 2 cm lange und etwa 2 mm breite Teilstücke mittels einer Präzisionstrennmachine („Phoenix Beta“, Fa. Buehler) zugeschnitten und in ein dünnflüssiges Epoxidharz („Epothin“, Fa. Buehler) eingebettet. Die ausgehärteten Proben wurden anschließend mit einer Schleifmaschine abgeschliffen (minimale Korngröße 3  $\mu\text{m}$ ) und poliert, so dass die Schichten im Querschnitt gemessen werden konnten. Für die Erstellung der Sekundärelektronenbilder (Abb. 5-5) wurden die Oberflächen der eingebetteten Proben zusätzlich mit Gold bedampft.



**Abb. 5-5:** SE-Aufnahmen von *BZ3526* (a), *BZ2946* (b) und *BZ3629* (c).

In der Aufnahme von *BZ3526* (Abb. 5-5a) wird sichtbar, dass die Struktur an der Oberfläche der Probe verdichtet ist, während im unteren Bereich die poröse Struktur des Anodensubstrates sichtbar ist. Da weder die Elektrolyt- noch die Anodenfunktionsschicht eindeutig abgegrenzt werden können, ließen sich ihre Dicken nicht aus den

Sekundärelektronen-Aufnahmen bestimmen. Bei *BZ2946* hebt sich die Kathodenfunktionsschicht optisch deutlich von den darunter liegenden Schichten ab (Abb. 5-5b), so dass diese anhand der erstellten Bilder ausgemessen werden konnte. Die tiefer gelegenen Schichten (Elektrolyt, AFS, Anode) waren auch hier nicht voneinander unterscheidbar. Im Querschnitt von *BZ3629* (Abb. 5-5c) können die beiden oberen Schichten (KS, KFS) optisch voneinander unterschieden werden. Die Kathodenschicht ist grobkörnig und mit vielen Hohlräumen durchsetzt, weshalb auch ihre Dicke starken Schwankungen unterworfen ist. Das poröse Material erinnert in seiner Struktur und seiner pulvrigen Konsistenz an Graphit, weshalb es auch sehr leicht durch mechanische Einwirkungen abgelöst werden kann. Daher ist diese Schicht sehr anfällig gegenüber Verletzungen. KS und KFS lassen sich in der REM-Aufnahme leicht voneinander unterscheiden und können ohne Schwierigkeiten ausgemessen werden, während Elektrolyt- und Anodenfunktionsschicht auch hier nicht messbar sind. Um auch diese Schichten charakterisieren zu können, wurden EDX-Verteilungsbilder von der Querschnitt-Oberfläche angefertigt, um sie anhand ihrer elementaren Zusammensetzung voneinander unterscheiden zu können (Abb. 5-6).



**Abb. 5-6:** EDX-Verteilungsbilder von *BZ3629* auf der Basis der Röntgenintensitäten der LaL-Linien (a) und der ZrL-Linien (b) (15 kV; 10 µs; 256\*200 pixel; 700fache Vergrößerung).

In Abb. 5-6a sind KS und KFS anhand des Lanthansignals gut voneinander zu unterscheiden, was eine Orientierung innerhalb der Verteilungsbilder ermöglicht. In Abb. 5-6b lässt sich die Elektrolytschicht anhand des Zirkoniumsignals erkennen und kann somit ausgemessen werden. Eine Ermittlung der Dicke der Anodenfunktionsschicht war nicht möglich, da sie sich auch in den Röntgen-Verteilungsbildern nicht von der Anodenschicht unterscheiden ließ.

Zur Bestimmung der Dicke der KS und KFS wurden über den Querschnitt der Proben verteilt jeweils zehn Sekundärelektronen-Bilder aufgenommen und in diesen an jeweils fünf verschiedenen Positionen die Schichtdicken ausgemessen. Analog hierzu wurden zur Ermittlung der Dicke der Elektrolytschicht an jeweils zehn Positionen EDX-Verteilungsbilder aufgenommen und in diesen an jeweils fünf verschiedenen Stellen die Schichtdicken ausgemessen. Die Mittelwerte der auf diese Art bestimmten Schichtdicken sind in Tabelle 5-1 zusammen mit ihren jeweiligen Standardabweichungen aufgeführt. Zum Vergleich sind die vom Hersteller angegebenen Werte angegeben. Die Schichten, für die keine Herstellerangaben angegeben sind, waren bei der Probe nicht vorhanden.

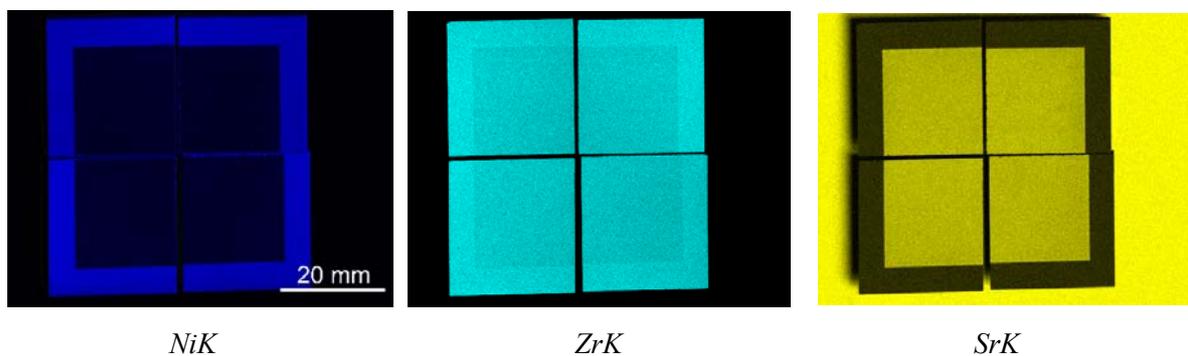
**Tabelle 5-1:** Durch EDX und REM-Messungen ermittelte Schichtdicken der Brennstoffzellen-Proben im Vergleich zu den Herstellerangaben (x : nicht messbar; - : nicht vorhanden).

|        | Anodenfunktions-<br>schicht |        | Elektrolyt-<br>schicht |        | Kathodenfunktions-<br>schicht |        | Kathoden-<br>schicht |        |
|--------|-----------------------------|--------|------------------------|--------|-------------------------------|--------|----------------------|--------|
|        | REM/EDX                     | Jülich | REM/EDX                | Jülich | REM/EDX                       | Jülich | REM/EDX              | Jülich |
| BZ2993 | x                           | -      | -                      | -      | -                             | -      | -                    | -      |
| BZ1400 | x                           | 5-7    | -                      | -      | -                             | -      | -                    | -      |
| BZ3526 | x                           | 6,9    | <b>7,8 ± 0,5</b>       | 9,3    | -                             | -      | -                    | -      |
| BZ2946 | x                           | 7,4    | <b>6,3 ± 0,6</b>       | 7,2    | <b>12,4 ± 0,6</b>             | 16     | -                    | -      |
| BZ2911 | x                           | 7,7    | <b>8,0 ± 0,6</b>       | 8,45   | <b>12 ± 1,6</b>               | 14     | <b>55 ± 6,8</b>      | 71     |
| BZ3629 | x                           | 7,2    | <b>9,4 ± 0,9</b>       | 8,8    | <b>14,0 ± 0,8</b>             | 21     | <b>55 ± 7,7</b>      | 65     |

Die gemessenen Schichtdicken weichen sowohl hinsichtlich der absoluten Werte als auch in den Trends zum Teil deutlich von den Herstellerangaben ab. So sollte die Elektrolytschicht von *BZ3629* dünner sein als die von *BZ3526*, wurde jedoch etwa 1,6 µm dicker gemessen. In den meisten Fällen liegen die gemessenen Werte deutlich unterhalb der Herstellerangaben. Die größten Abweichungen zeigen die beiden KS-Schichten, die mit etwa 15 % auch die größten relativen Unsicherheiten aufweisen. Hier machen sich die körnige Struktur und die geringe Haftung des LSM-Materials bemerkbar, die zu Verletzungen der Oberfläche geführt haben. Dies bestätigt den aus den REM-Aufnahmen gewonnenen Eindruck (Abb. 5-5). Ob es sich dabei um großflächige Abweichungen oder nur um punktuelle Verletzungen handelt, soll im Folgenden anhand lateraler Verteilungsbilder der Probenoberflächen mittels Mikro-RFA untersucht werden.

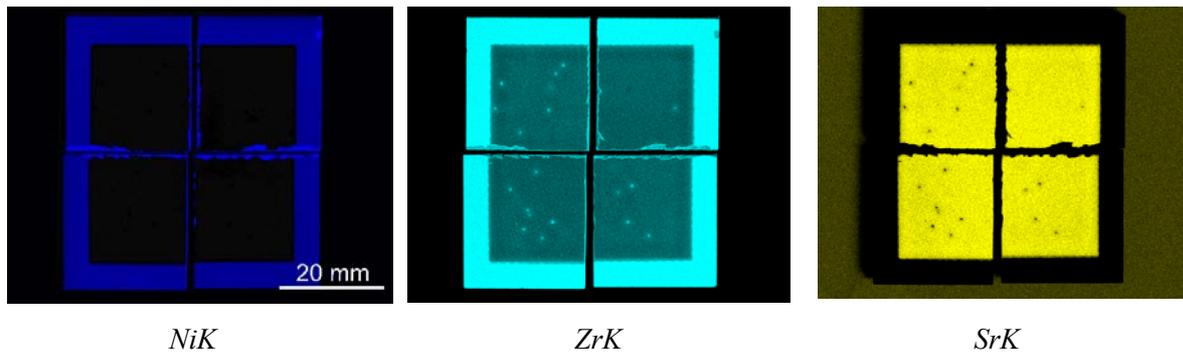
## 5.2.2 Untersuchung der lateralen Homogenität der Schichten durch Mikro-RFA

Um die Proben auf ihre laterale Homogenität zu untersuchen, wurden Verteilungsbilder mittels Mikro-RFA angefertigt. Dazu wurden jeweils die vier Teilstücke der Einzelproben so angeordnet, dass sie wieder in den Positionen zueinander standen, die sie vor der Durchtrennung innehatten. Exemplarisch werden in Abb. 5-7 und Abb. 5-8 die Verteilungsbilder von *BZ2946* und *BZ2911* auf der Basis der Intensitäten der NiK-, ZrK- und SrK-Linien gezeigt.



**Abb. 5-7:** Mikro-RFA-Verteilungsbilder von *BZ2946* (40 kV; 500  $\mu$ A; 6  $\mu$ s;  $\Delta x = 145 \mu$ m,  $\Delta y = 134 \mu$ m; 512\*400 Pixel).

Das Nickelsignal weist in Abb. 5-7 die höchsten Intensitäten in äußeren Rahmen auf, während der innere Bereich auf Grund der Absorption durch die zusätzlichen Schichten kaum Intensität zeigt. Das Zirkoniumsignal verhält sich ähnlich, allerdings werden die Signale im inneren Bereich weniger stark reduziert. Hier lässt sich die Abnahme der Intensität auf die gegenüber dem Randbereich geringere Zirkonium-Konzentration innerhalb der obersten Schicht (KFS) zurückführen. Das Strontium repräsentiert die KFS-Schicht. In keinem der beiden Bereiche lassen sich Inhomogenitäten feststellen.



**Abb. 5-8:** Mikro-RFA-Verteilungsbilder von *BZ2911* (40 kV; 500  $\mu$ A; 6  $\mu$ s;  $\Delta x = 147 \mu$ m,  $\Delta y = 137 \mu$ m; 512\*400 Pixel)

Auch in Abb. 5-8 sind die Intensitäten im inneren Bereich für Nickel und Zirkonium reduziert und gehen nahezu auf den Blindwert zurück, da auf Grund der dicken Kathodenschicht die Signale aus tieferen Schichten vollständig absorbiert werden. Allerdings treten punktförmige Intensitätsmaxima im Zirkoniumsignal auf, die auf Verletzungen der nur schwach anhaftenden LSM-Schicht zurückzuführen sind. Dies ist auch anhand der Strontiumsignale erkennbar, die an diesen Stellen Intensitätsminima zeigen. Es zeigt sich also, dass die Kathodenschicht punktuelle Verletzungen aufweist, die optisch nicht erkennbar waren. Abgesehen davon ist diese Schicht jedoch homogen.

Bei den anderen Proben wurden keine Inhomogenitäten festgestellt.

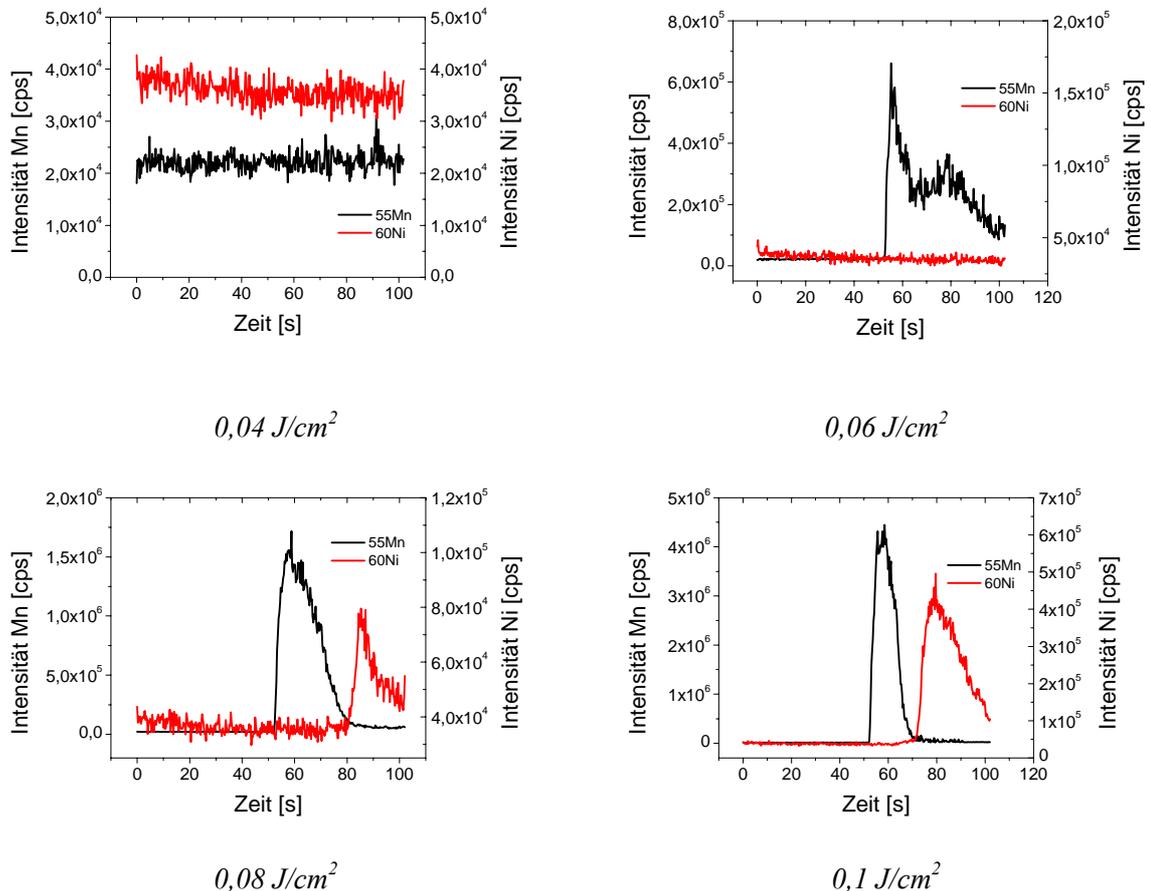
### 5.2.3 Tiefenprofilanalysen der Brennstoffzellen mit LA-ICP-MS

#### 5.2.3.1 Optimierung der Laserparameter

Wie bei den Solarzellen-Messungen wurden die für die Tiefenprofilanalysen entscheidenden Parameter Energiedichte, Impulsfrequenz und Laser-Spotgröße optimiert. Die Messungen wurden an *BZ2946* durchgeführt, da diese Probe auf Grund ihres mit Ausnahme der KS-Schicht vollständigen Schichtaufbaus repräsentativ für alle anderen Systeme ist. Die Proben mit dem vollständigen Schichtaufbau konnten für diese Messungen nicht verwendet werden, da hier auf Grund der Dicke der Kathodenschicht Einflüsse durch die Kratergeometrie nicht ausgeschlossen werden konnten. Zudem zeigten die KS-Schichten ein im Vergleich zu den weiteren Schichten abweichendes Ablationsverhalten, welches in Kapitel 5.2.3.2 diskutiert wird.

### 5.2.3.1.1 Optimierung der Energiedichte und Auswahl der Isotope

Zur Optimierung der Laserenergie wurden bei einer Spotgröße von 15  $\mu\text{m}$  und einer Impulsfrequenz von 10 Hz die Energiedichte von 0,04  $\text{J}/\text{cm}^2$  bis 0,1  $\text{J}/\text{cm}^2$  variiert und die Signalverläufe für Mangan und Nickel verfolgt (Abb. 5-9).



**Abb. 5-9:** Tiefenprofilmessungen an BZ2946 bei variierender Energiedichte sowie konstanter Spotgröße und Impulsfrequenz (15  $\mu\text{m}$ ; 10 Hz).

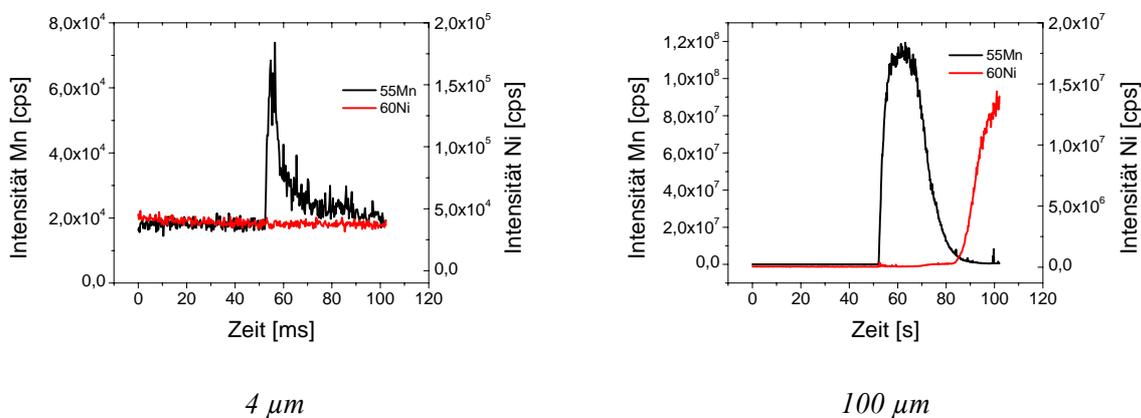
Bei einer Energiedichte von 0,04  $\text{J}/\text{cm}^2$  zeigen sich weder für Mangan noch für Nickel Signale, die eingetragene Energie liegt somit unterhalb der Abtragungsschwelle des KFS-Materials. Bei 0,06  $\text{J}/\text{cm}^2$  erfolgt ein Abtrag der Kathodenfunktionsschicht, das Mangansignal zeigt jedoch einen verrauschten und uneinheitlichen Verlauf. Die KFS-Schicht wird nicht durchdrungen, was an dem ausbleibenden Nickelsignal ersichtlich ist. Bei 0,08  $\text{J}/\text{cm}^2$  zeigt sich ein sehr schwaches und stark verrauschtes Nickelsignal, während das Mangansignal deutlich glatter ist als bei 0,06  $\text{J}/\text{cm}^2$ . Bei 0,1  $\text{J}/\text{cm}^2$  zeigt sich ein rauschfreieres Nickelsignal, welches sich eindeutig vom Mangansignal trennen lässt. Da auch die Tiefenaufösung nach dem  $2\sigma$ -Kriterium für das Mangansignal mit 2488 ms

gegenüber 2888 ms günstiger ist, wurde diese Energiedichte für die Tiefenprofilanalysen gewählt.

Die Auswahl der Isotope geschah unter Berücksichtigung etwaiger Interferenzen sowie der Signalintensität. Als Orientierung diente das mono-isotopische Mangan, dessen maximale Intensitäten zum Schutz des Detektors von keinem anderen Isotop überschritten werden sollte. Gemessen wurden die folgenden Isotope:  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{94}\text{Zr}$ ,  $^{138}\text{La}$ ,  $^{177}\text{Hf}$ .

### 5.2.3.1.2 Optimierung der Laser-Spotgröße

Auf Grund der großen Dicken der Schichtsysteme von bis zu  $80\ \mu\text{m}$  (*BZ2911*, *BZ3629*) musste die Spotgröße so gewählt werden, dass ein Aspektverhältnis von etwa 1 nicht überschritten wurde (Kap. 2.2.1). Daher wurden die Messungen mit einer Spotgröße von  $100\ \mu\text{m}$  durchgeführt, um Störungen auf Grund ungünstiger Kratergeometrien auszuschließen. Der Einfluss des Aspektverhältnisses auf die Signalverläufe wird in Abb. 5-10 sichtbar, in der Tiefenprofile an *BZ2946* mit zwei verschiedenen Spotgrößen erstellt wurden.

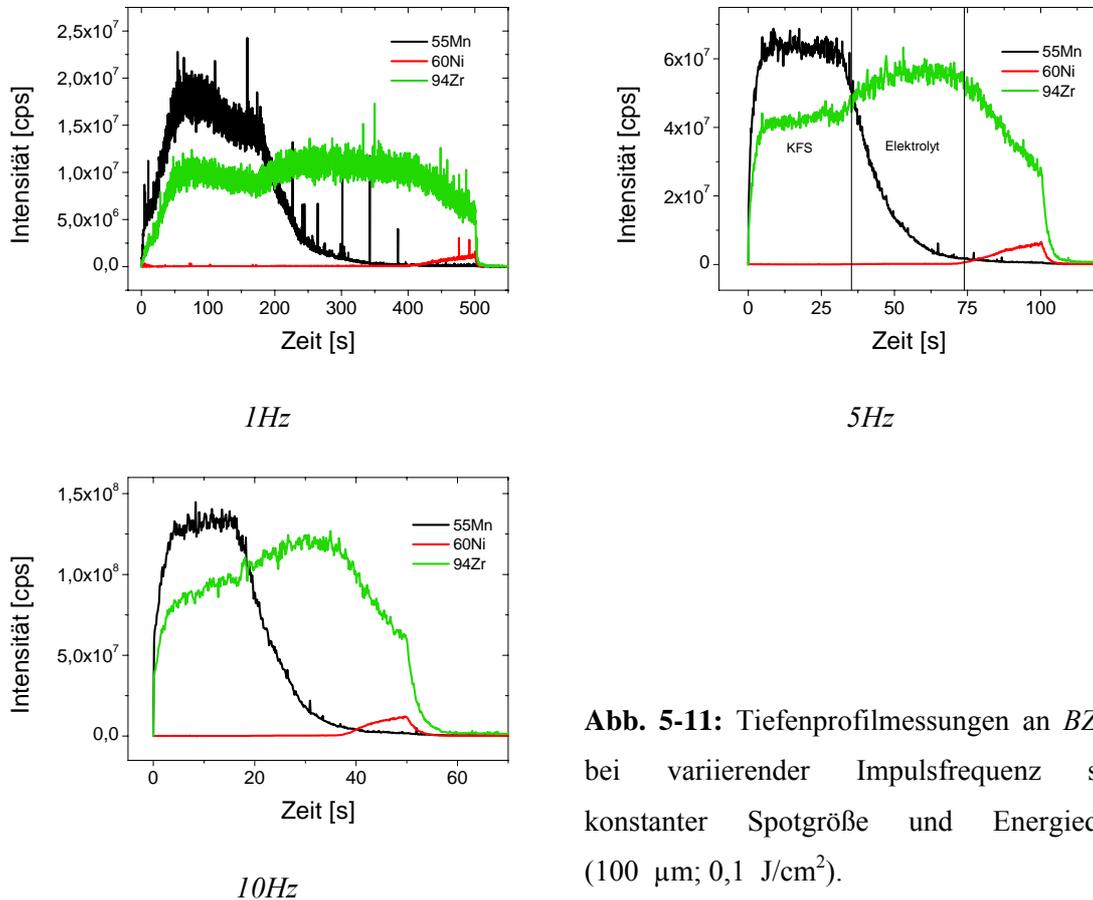


**Abb. 5-10:** Tiefenprofilmessungen an *BZ2946* bei variierender Spotgröße sowie konstanter Impulsfrequenz und Energiedichte ( $10\ \text{Hz}$ ;  $0,1\ \text{J}/\text{cm}^2$ ).

Bei  $4\ \mu\text{m}$  ist das Mangansignal stark verrauscht und fällt sofort nach Erreichen des Maximums wieder ab. Da das Nickelsignal nicht über seinen Blindwert ansteigt, ist der Krater wegen der kleinen Spotgröße offensichtlich zu schmal, als dass Material aus den nickelhaltigen Schichten noch aus dem Krater gelangen könnte. Bei  $100\ \mu\text{m}$  Spotgröße hingegen ist das Mangansignal deutlich rauschfreier und es zeigen sich Nickelsignale. Bei dieser Spotgröße kann das ablatierte Material somit ungehindert aus dem Krater austreten.

### 5.2.3.1.3 Optimierung der Impulsfrequenz

Zur Optimierung der Impulsfrequenz wurden bei einer Spotgröße von 100  $\mu\text{m}$  und einer Energiedichte von 0,1  $\text{J}/\text{cm}^2$  Tiefenprofile bei 1, 5 und 10 Hz durchgeführt (Abb. 5-11).



**Abb. 5-11:** Tiefenprofilmessungen an *BZ2946* bei variierender Impulsfrequenz sowie konstanter Spotgröße und Energiedichte (100  $\mu\text{m}$ ; 0,1  $\text{J}/\text{cm}^2$ ).

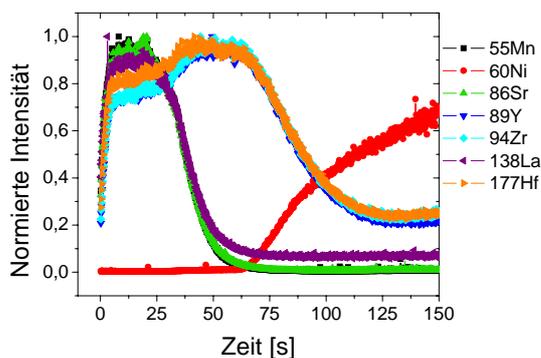
Bei einer Frequenz von 1 Hz zeigen sich die Signale von Mangan und Zirkonium stark verrauscht, zudem erreichen beide Signale kein konstantes Intensitätsniveau, sondern fallen nach ihrem Maximum kontinuierlich ab. Bei 5 Hz sind sowohl KFS als auch die Elektrolytschicht gut erkennbar und können anhand der unterschiedlichen Anstiege des Zr-Signals voneinander unterschieden werden. Die deutlich rauschärmeren Signale zeigen für Mangan zwischen 0 und 30 s und für Zirkonium zwischen 40 und 60 s nahezu konstante Intensitäten. Bei 10 Hz lässt sich der Beginn der Elektrolytschicht nicht mehr anhand des Zirkoniumsignals erkennen, da dessen Verlauf kontinuierlich ansteigt. Zudem liegen die Signalintensitäten mit z.T. mehr als  $2 \cdot 10^8$  cps in einem inakzeptabel hohen Bereich. Daher wurden 5 Hz als optimale Frequenz gewählt.

### 5.2.3.2 Tiefenprofilmessungen an den Proben

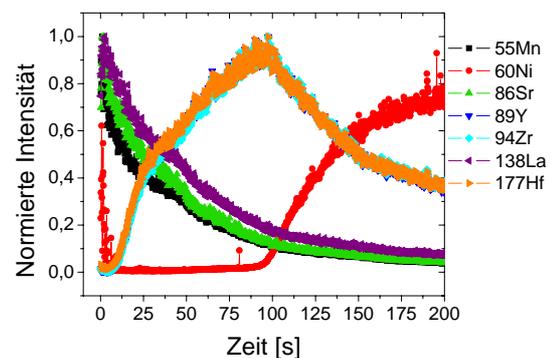
Die Messungen wurden unter den zuvor optimierten Bedingungen von  $100\ \mu\text{m}$ ,  $0,1\ \text{J}/\text{cm}^2$  und  $5\ \text{Hz}$  durchgeführt. Es wurden für jede Probe jeweils an zehn verschiedenen Punkten Tiefenprofile aufgenommen und die erhaltenen Intensitäten gemittelt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Signale auf ihren jeweiligen Maximalwert normiert. Um die Graphen übersichtlicher zu gestalten und um die Schichtübergänge besser erkennen zu können, wurde auf die Einzeichnung von Fehlerbalken verzichtet. Die aus den zehn Einzelmessungen ermittelten relativen Standardabweichungen lagen zwischen  $5$  und  $15\ \%$ .

#### 5.2.3.2.1 Transiente Signale für *BZ2946* und *BZ2911*

In Abb. 5-12 und Abb. 5-13 sind die normierten Verläufe für die transienten Signale von *BZ2946* und *BZ2911* aufgetragen.



**Abb. 5-12:** Tiefenprofil von *BZ2946* ( $100\ \mu\text{m}$ ;  $5\ \text{Hz}$ ;  $0,1\ \text{J}/\text{cm}^2$ )



**Abb. 5-13:** Tiefenprofil von *BZ2911* ( $100\ \mu\text{m}$ ;  $5\ \text{Hz}$ ;  $0,1\ \text{J}/\text{cm}^2$ )

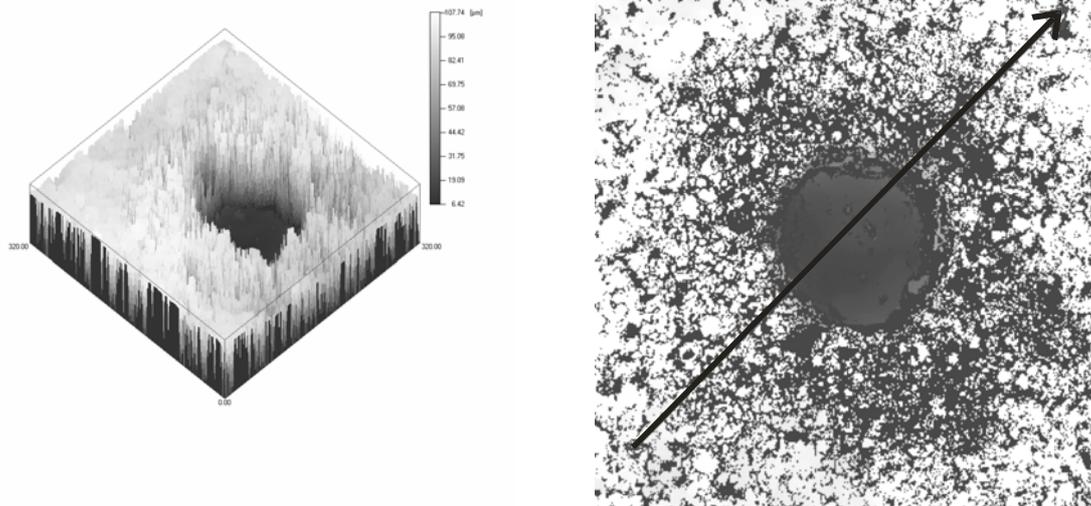
Bei *BZ2946* (Abb. 5-12) erreichen zunächst die ausschließlich innerhalb der Kathodenfunktionsschicht vorkommenden Elemente Lanthan, Strontium und Mangan ihre Maxima. Nach etwa  $30\ \text{s}$  steigen die Signale von Yttrium und Zirkonium an, während die LSM-Signale allmählich auf ihren Untergrundwert zurückgehen. Dies kennzeichnet den Beginn der Elektrolytschicht. Ab etwa  $60\ \text{s}$  steigt das Nickelsignal an und zeigt damit den Beginn der Anodenfunktionsschicht an. Da in der AFS und der Anodenschicht kein Element mehr singular vorkommt, können die Schichtgrenzen hier nicht mehr bestimmt werden. Neben den Hauptkomponenten konnte Hafnium nachgewiesen werden, welches offenbar mit Yttrium und Zirkonium vergesellschaftet ist, da die Verläufe dieser drei Elemente nahezu identisch sind.

Während im Tiefenprofil von *BZ2946* der Schichtaufbau nachvollziehbar ist, zeigen die Verläufe von *BZ2911* ein unerwartetes Bild (Abb. 5-13). Die in der Kathodenschicht enthaltenen Elemente Lanthan, Strontium und Mangan erreichen innerhalb der ersten Sekunden ihren Maximalwert, um dann sofort wieder abzufallen, ohne ein konstantes Intensitätsniveau zu erreichen. Die Kathodenschicht lässt sich trotz ihrer Dicke nicht in den Verläufen erkennen. Die lockere Struktur des Materials führt offenbar dazu, dass die KS innerhalb weniger Schüsse abgetragen wird, so dass dessen Plateau nur wenige Datenpunkte enthält, die in der zeitlichen Skalierung nicht sichtbar sind.

Um die Signale eindeutig den jeweiligen Schichten zuordnen zu können, musste daher die Zeit- in eine Längenskala umgerechnet werden. Im Gegensatz zu den Solarzellenmessungen war es hier nicht möglich, diese Umrechnung durch Bestimmung der Schichtgrenzen in den Tiefenprofilen und der durch die EDX-Messungen bekannten Schichtdicken durchzuführen, da sich in den Verläufen der *BZ2911*-Messung die Schichtgrenzen nicht eindeutig bestimmen ließen. Daher mussten die Abtragsraten experimentell bestimmt werden, indem durch Variation der Impulsanzahl Krater unterschiedlicher Tiefe erzeugt wurden. Durch Messung der jeweiligen Kratertiefen mittels Weißlichtmikroskopie konnte die Anzahl der Laserimpulse mit den Kratertiefen korreliert werden, so dass die Zeitskalen in Tiefenskalen umgerechnet werden konnten.

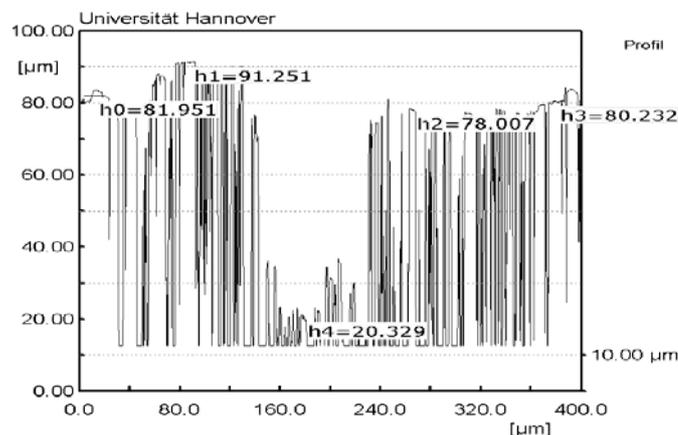
### 5.2.3.3 Messung der Kratertiefen mittels Weißlicht-Interferometrie

Zur Ermittlung der Laser-Abtragsraten wurden auf den Proben jeweils fünf Krater mit 5, 10, 15, 50, 100 und 400 Laser-Impulsen erzeugt. Da bei *BZ2911* die anfängliche Abtragsrate sehr hoch war, wurden hier zusätzlich Krater mit 1, 3, 5 und 7 Impulsen generiert, um diesen Bereich möglichst genau beobachten zu können. Im Videobild waren die Auswirkungen des Laser-Beschusses auf die unmittelbare Umgebung der Krater im Umkreis von etwa 300  $\mu\text{m}$  durch dunkle Verfärbungen der Oberfläche und Ablagerungen des ablatierten Materials erkennbar. Für die Messungen mit dem Weißlicht-Mikroskop wurden Bereiche von 320  $\mu\text{m}$  \* 320  $\mu\text{m}$  vermessen, so dass sich der jeweilige Krater im Mittelpunkt befand. Dies war nötig, um die Höhe der Oberfläche an Stellen messen zu können, die nicht vom Laser beeinflusst waren. Fokussiert wurde jeweils auf die Probenoberfläche und auf den Kraterboden und die Intensität des Lichtstrahls so eingestellt, dass die Anzahl der auftretenden Interferenzen möglichst gering war. Dadurch ergaben sich Höhenprofile, wie sie in Abb. 5-14 gezeigt sind. Die nominale Auflösung lag im Vertikalen bei 2 nm.



**Abb. 5-14:** Aus den Reflektionswerten berechnete dreidimensionale Oberflächenstruktur eines 100  $\mu\text{m}$  breiten Kraters auf *BZ2911* (100 Laserimpulse; 5 Hz; 0,1  $\text{J}/\text{cm}^2$ ). Rechts ist dieselbe Aufnahme von oben gezeigt, zusammen mit der für die Tiefenprofilierung genutzten 400  $\mu\text{m}$  langen Messstrecke.

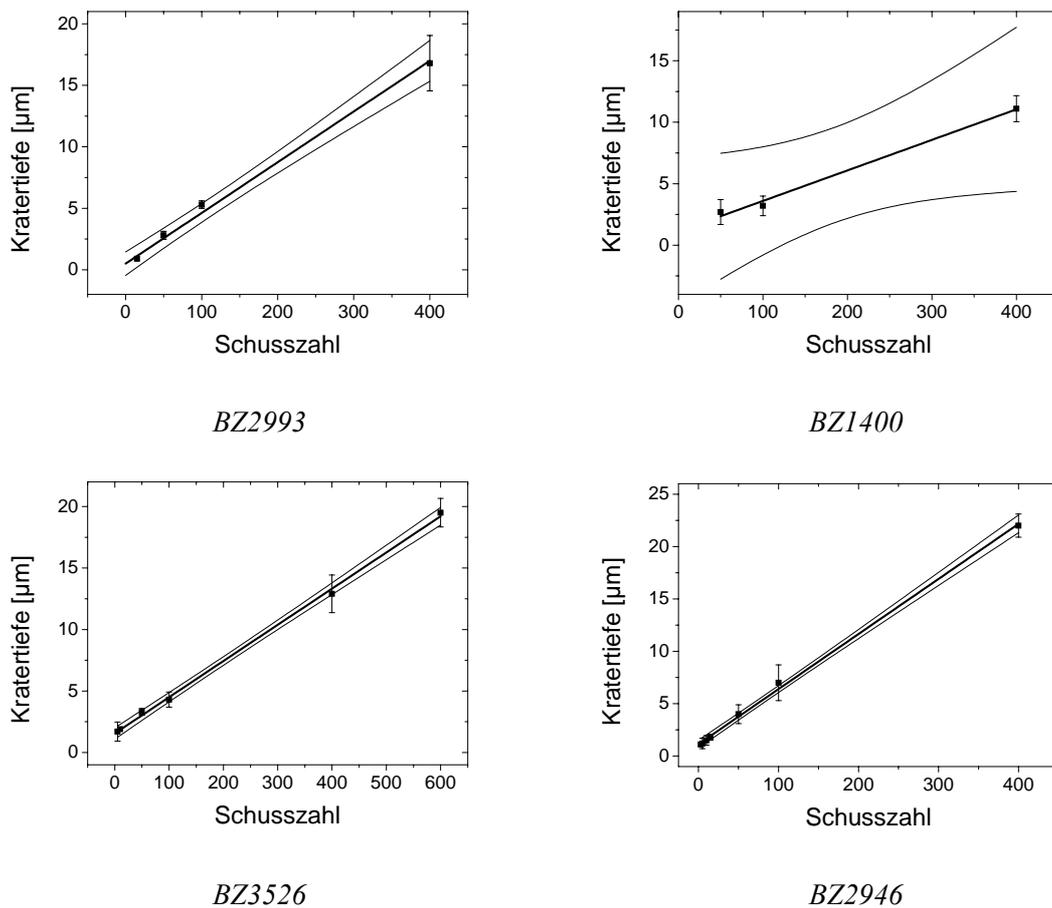
Aus Abb. 5-14 werden die Schwierigkeiten deutlich, die diese Messungen mit sich brachten. Auf Grund der starken Strukturierung der Oberfläche ergaben sich bei den Kratern keine Stufenprofile, daher mussten die Kratertiefen statistisch ermittelt werden. Dies geht auch aus dem entsprechenden Tiefenprofil hervor (Abb. 5-15).



**Abb. 5-15:** Kraterprofil für *BZ2911*, das sich aus der Auswertung der in Abb. 5-14 gezeigten Messstrecke ergibt (Kratер erstellt mit 100 Impulsen bei 100  $\mu\text{m}$  Spotgröße, 5 Hz, 0,1  $\text{J}/\text{cm}^2$ ).

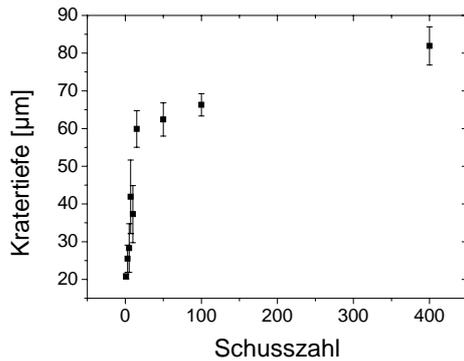
Auf Grund der begrenzten Messzeit konnten nicht für alle Proben sämtliche erzeugten Kratertiefen vermessen werden. Priorität hatten dabei die Proben *BZ2911*, *BZ2946* und *BZ3526* mit ihrem komplexeren Aufbau. *BZ3629* wurde wegen des Zeitmangels nicht

gemessen, da der vollständige Schichtaufbau bereits durch *BZ2911* vertreten war und daher für jeden Schichtaufbau eine Korrelationskurve erstellt werden konnte. Mit Hilfe der ermittelten Kratertiefen konnten für die Proben Kalibrationskurven zur Umrechnung der Anzahl der Laserimpulse in eine Tiefenskala erstellt werden (Abb. 5-16). Die eingezeichneten Konfidenzintervalle basieren jeweils auf einem Vertrauensniveau von 95 %.



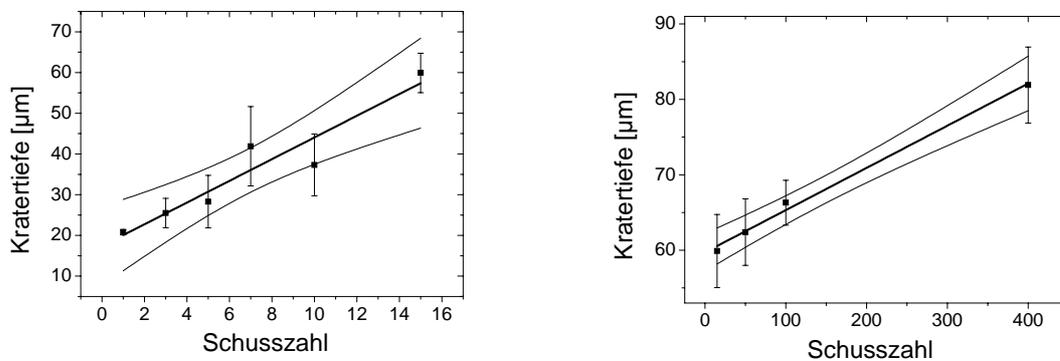
**Abb. 5-16:** Abhängigkeit der mittels Weißlicht-Interferometrie bestimmten Kratertiefen von der Anzahl der abgegebenen Laserimpulse.

Bei den in Abb. 5-16 gezeigten Proben ist die Kratertiefe über den gesamten betrachteten Bereich proportional zur Anzahl der Schüsse, die unterschiedlichen Schichtmaterialien zeigen also jeweils ein vergleichbares Ablationsverhalten. Da bei *BZ1400* nur drei Messwerte aufgenommen wurden, ist die Reststandardabweichung der Kalibrationsgerade vergleichsweise groß, daher ergeben sich die sehr breiten Konfidenzintervalle. Anders stellt sich die Situation bei einem vollständigen Schichtsystem dar (Abb. 5-17).



**Abb. 5-17:** Abhängigkeit der Kratertiefe von der Anzahl der Laserimpulse für *BZ2911* (1 - 400 Impulse).

In Abb. 5-17 zeigen sich im Verlauf der Kratertiefen zwei unterschiedliche Bereiche, die sich jeweils durch Ausgleichsgeraden beschreiben lassen (Abb. 5-18).



**Abb. 5-18:** Abhängigkeit der Kratertiefen von der Anzahl der Laserimpulse für *BZ2911* bei 1-15 Impulsen (links) und 15-400 Impulsen (rechts).

Die Verläufe aus Abb. 5-17 und Abb. 5-18 bestätigen die Beobachtungen, die bereits anhand der transienten Signale in Abb. 5-13 gemacht wurden. Die Kratertiefe nimmt mit den ersten 15 Laserimpulsen sehr schnell zu, die Abtragsrate ist in diesem Bereich also sehr hoch. Die Porosität des LSM-Materials erlaubt es offensichtlich dem Laserlicht, tief in die Probe einzudringen und entsprechend viel Material pro Impuls abzutragen. Ab etwa 60  $\mu\text{m}$  (entspr. 15 Impulsen) verringert sich die Abtragsrate erheblich. Die obere Kathodenschicht mit ihrer mittleren Dicke von 55  $\mu\text{m}$  (Tabelle 5-1) ist nun vollständig durchdrungen worden und die nachfolgenden Schichten werden ablatiert. Die Abtragsrate entspricht ab dieser Tiefe denen der Proben ohne Kathodenschicht. Dies lässt sich auch durch einen Vergleich der Abtragsraten belegen, die zusammen mit den weiteren Daten der Kalibrationskurven in Tabelle 5-2 zusammengestellt sind.

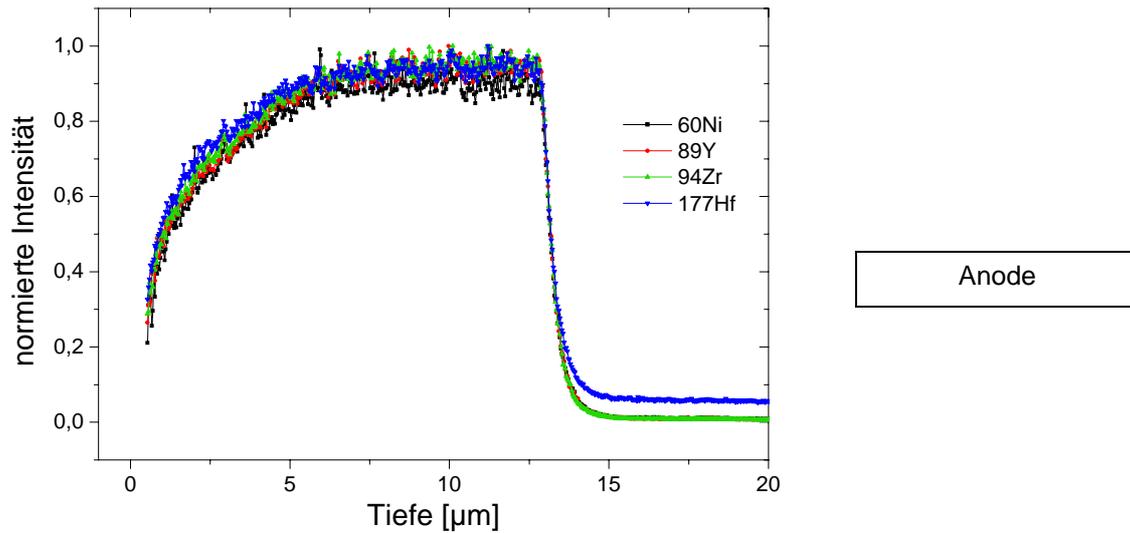
**Tabelle 5-2:** Daten der Ausgleichskurven für die Tiefenkalibration

|                         | Achsenabschnitt [ $\mu\text{m}$ ] | Steigung [ $\mu\text{m} / \text{Impuls}$ ] | $R^2$  |
|-------------------------|-----------------------------------|--|--------|
| BZ2993                  | $0,5 \pm 0,30$                    | $0,041 \pm 0,002$                          | 0,9954 |
| BZ1400                  | $1,1 \pm 0,47$                    | $0,025 \pm 0,002$                          | 0,9937 |
| BZ3526                  | $1,6 \pm 0,17$                    | $0,029 \pm 0,001$                          | 0,9986 |
| BZ2946                  | $1,1 \pm 0,15$                    | $0,053 \pm 0,001$                          | 0,9984 |
| BZ2911 (1-15 Impulse)   | $17 \pm 3,5$                      | $2,7 \pm 0,42$                             | 0,9082 |
| BZ2911 (15-400 Impulse) | $59,7 \pm 0,6$                    | $0,057 \pm 0,003$                          | 0,9950 |

Die durchschnittlichen Abtragsraten, die durch die Steigungen angegeben werden, bewegen sich mit Ausnahme des Anfangsbereiches von *BZ2911* zwischen 24 bis 56 nm pro Schuss jeweils in vergleichbaren Größenordnungen. Die y-Achsenabschnitte sind immer größer als 0 und übersteigen auch stets deutlich die durch die Steigung angegebenen durchschnittlichen Abtragsraten pro Schuss. Es wird daher beim ersten Schuss stets mehr Material abgetragen als bei den folgenden. Dies erscheint plausibel, wenn angenommen wird, dass durch den ersten Schuss zunächst relativ schwach anhaftendes poröses Material an der Oberfläche abgetragen wird, während das verbleibende Material schmilzt und dadurch verdichtet wird. Somit wird im Folgenden weniger des nunmehr kompakten und fest anhaftenden Materials ablatiert. Außerdem kann der Laser zu Beginn der Ablation durch die Poren tiefer in die Probe eindringen und die Energie dadurch effektiver einkoppeln. Die Bestimmtheitsmaße sind mit Ausnahme der ersten Teilmessung von *BZ2911* stets größer als 99 %, daher erlauben die Kalibrationskurven eine Umrechnung der transienten Signale in Tiefenskalen.

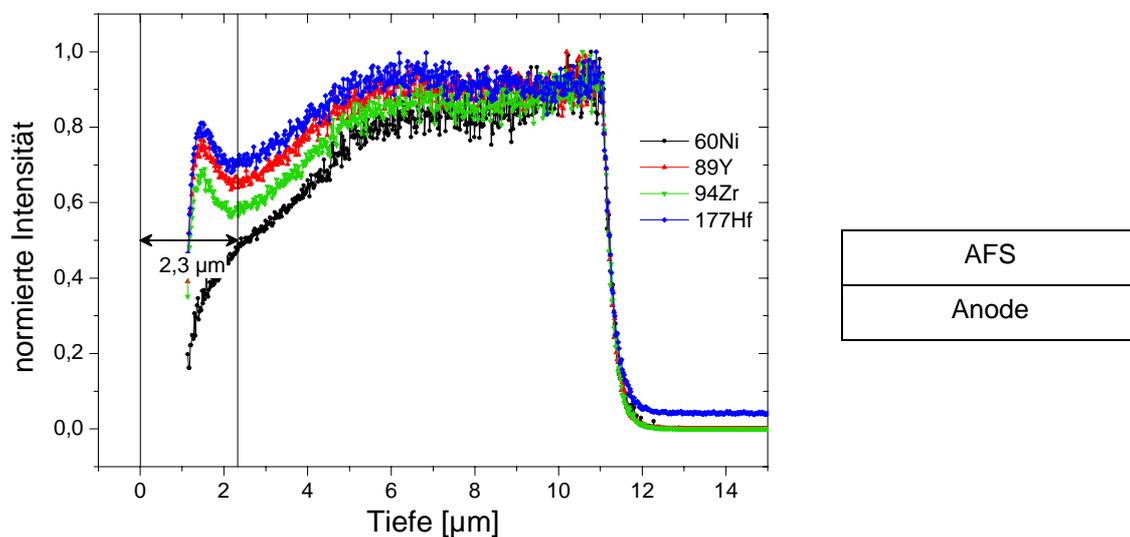
#### 5.2.3.4 Erstellung der ortsabhängigen Tiefenprofile

Mit den Korrelationen zwischen Schussanzahl und Kratertiefe aus Tabelle 5-2 können die zeitlichen Skalierungen in Ortskoordinaten umgerechnet werden. Die folgenden Diagramme geben den Verlauf der aus jeweils zehn Punktmessungen gemittelten und auf ihren jeweiligen Maximalwert normierten Intensitäten wider. Da beim ersten Schuss bereits eine beträchtliche Tiefe von etwa  $1 \mu\text{m}$  (*BZ2993*) bis über  $20 \mu\text{m}$  (*BZ2911*) abgetragen wurde, beginnen die Verläufe nicht bei  $0 \mu\text{m}$ , sondern bei der Tiefe, die durch den ersten Schuss erreicht wurde. Die Oberfläche der jeweiligen Probe beginnt jedoch natürlich bei einer Kratertiefe von  $0 \mu\text{m}$ .



**Abb. 5-19:** Tiefenprofilmessung an *BZ2993* ( $100 \mu\text{m}$ ;  $5 \text{ Hz}$ ;  $0,1 \text{ J/cm}^2$ ). Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

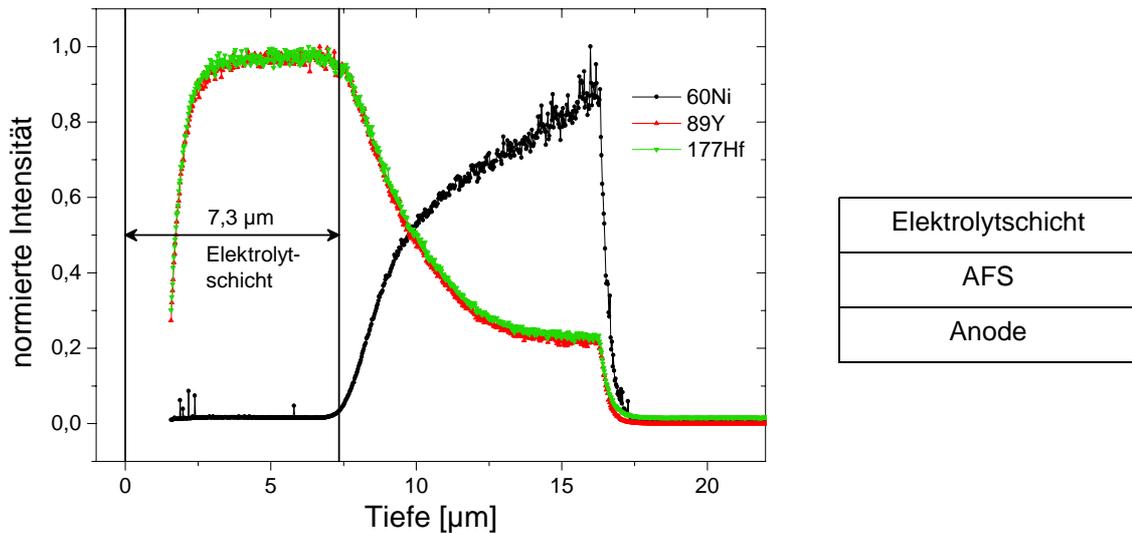
Die Verläufe sind bei *BZ2993* für alle Elemente nahezu identisch, wie es bei dieser Probe mit ihrer einheitlichen Zusammensetzung auch erwartet werden konnte.



**Abb. 5-20:** Tiefenprofilmessung an *BZ1400* ( $100 \mu\text{m}$ ;  $5 \text{ Hz}$ ;  $0,1 \text{ J/cm}^2$ ). Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

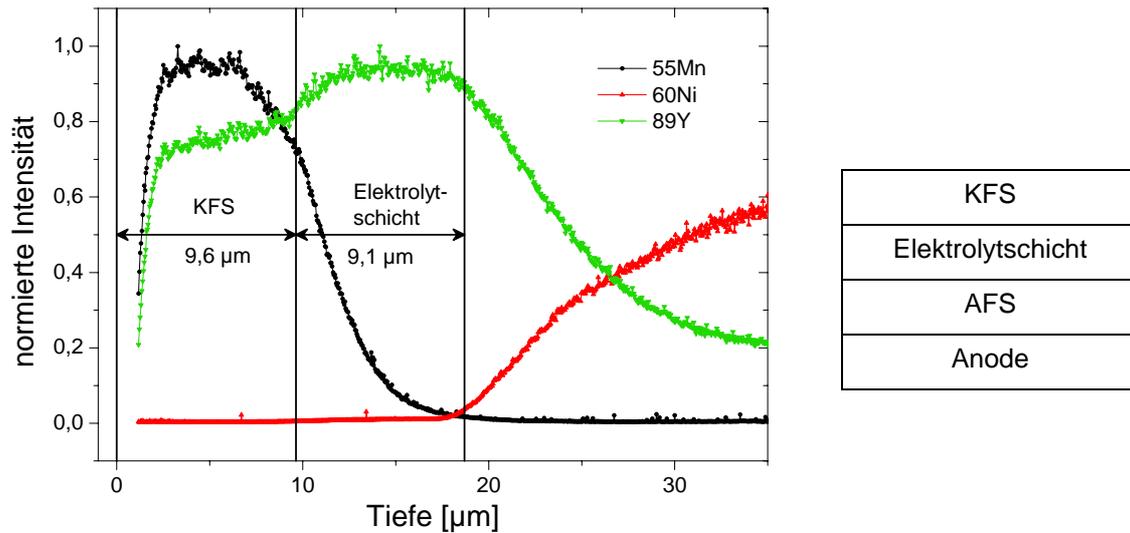
Yttrium, Zirkonium und Hafnium zeigen lokale Maxima zu Beginn der Schicht, während das Nickel einen stetigen Anstieg zeigt. Dies zeigt, dass das Hafnium ein Begleiter von Yttrium und Zirkonium ist. Die lokalen Maxima gehen vermutlich auf die erhöhte Dichte

der AFS zurück, die bei einer gleich bleibenden Abtragsrate eine höhere ablatierte Masse pro Schuss verursacht.



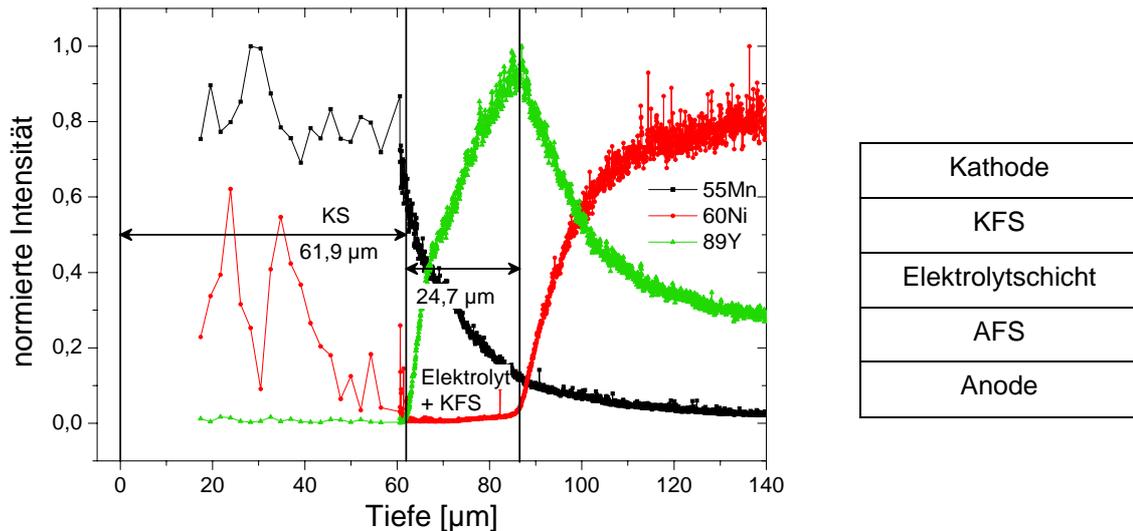
**Abb. 5-21:** Tiefenprofilmessung an *BZ3526* ( $100\ \mu\text{m}$ ;  $5\ \text{Hz}$ ;  $0,1\ \text{J}/\text{cm}^2$ ). Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

Bei *BZ3526* lässt sich zum ersten Mal ein geschichteter Aufbau erkennen (Abb. 5-21), da die Yttrium-, Zirkonium- und Hafniumsignale deutlich vor dem Nickelsignal beginnen. Dies lässt sich auf die Elektrolytschicht zurückführen. Der Anstieg des Nickelsignals markiert den Beginn der Anodenfunktionsschicht. Da sich kein Peakmaximum für diese Schicht ausgebildet hat, konnten die Dicken der Schichten nicht aus den Abständen der halben Peakmaxima ermittelt werden. Stattdessen wurden als Schichtbeginn die Punkte definiert, bei denen die Intensität des ansteigenden Signals das Dreifache der Standardabweichung des Untergrundsignals systematisch, also nicht auf Grund eines Spikesignals, überstieg. Dieses Verfahren wurde für alle folgenden Schichtdickenbestimmungen angewendet. Die Dicke der Elektrolytschicht ergibt sich zu etwa  $7,3\ \mu\text{m}$ , was sehr gut mit der aus den EDX - Messungen bestimmten durchschnittlichen Dicke von  $7,8\ \mu\text{m}$  übereinstimmt (Tabelle 4-1).



**Abb. 5-22:** Tiefenprofilmessung an *BZ2946* ( $100 \mu\text{m}$ ;  $5 \text{ Hz}$ ;  $0,1 \text{ J/cm}^2$ ). Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

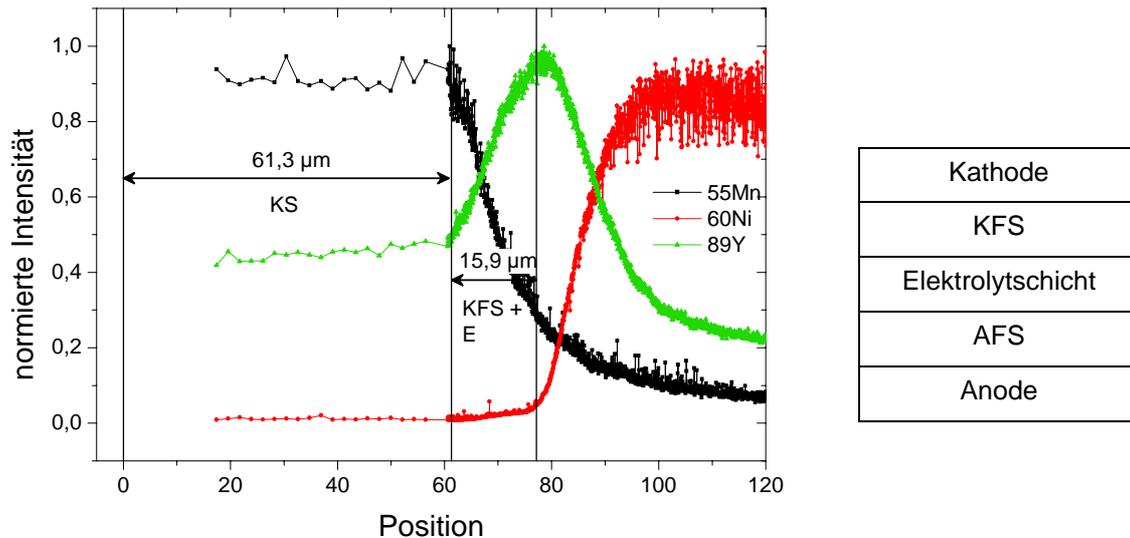
Bei *BZ2946* lassen sich die Kathodenfunktionsschicht zur  $9,6 \mu\text{m}$  (REM:  $12,4 \mu\text{m}$ ) und die Elektrolytschicht zu  $9,1 \mu\text{m}$  (EDX:  $6,3 \mu\text{m}$ ) bestimmen (Abb. 5-22). Die Abweichungen lassen sich dadurch erklären, dass die Schichtgrenzen wegen der nur allmählich ansteigenden Verläufe nicht eindeutig zu bestimmen waren. Die Summe der beiden Schichtdicken von  $18,7 \mu\text{m}$  stimmt jedoch mit der Summe der aus den REM / EDX-Messungen (s. Kapitel 5.2.1) bestimmten Schichtdicken sehr gut überein ( $12,4 \mu\text{m} + 6,3 \mu\text{m} = 18,7 \mu\text{m}$ ).



**Abb. 5-23:** Tiefenprofilmessung an *BZ2911* ( $100\ \mu\text{m}$ ;  $5\ \text{Hz}$ ;  $0,1\ \text{J}/\text{cm}^2$ ). Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

Im Tiefenprofil von *BZ2911* (Abb. 5-23) liegen auf Grund der anfänglich hohen Abtragsrate nur wenige Datenpunkte innerhalb des Bereichs, der der KS zugeordnet werden kann, dadurch zeigen sich in diesem Bereich stark schwankende Intensitäten. Die Dicke der KS lässt sich zu etwa  $61,9\ \mu\text{m}$  bestimmen, was knapp außerhalb des Fehlerbereichs der REM-Messungen von  $55\ \mu\text{m} \pm 6,8\ \mu\text{m}$  liegt. Die folgenden Schichten zeigen keine eindeutigen Phasengrenzen, nur der Beginn der Anodenfunktionsschicht lässt sich anhand des ansteigenden Nickelsignals erkennen. Damit ergibt sich die Summe der Schichtdicken von KFS- und Elektrolytschicht zu  $24,7\ \mu\text{m}$  (REM/EDX:  $12\ \mu\text{m} + 8\ \mu\text{m} = 20\ \mu\text{m}$ ). Auffällig ist, dass innerhalb der Kathodenschicht Nickelsignale auftreten, die anschließend wieder auf den Blindwert zurückgehen. Dies könnte auf eine Verunreinigung des LSM-Materials durch Nickel hindeuten.

Für *BZ3629* wurde keine Korrelationskurve aufgezeichnet. Da jedoch die Kathodenschicht nach den REM-Messungen dieselbe Schichtdicke von  $55\ \mu\text{m}$  aufwies, konnte die Kratertiefenkalibration von *BZ2911* verwendet werden, um die transienten Signale umzurechnen.



**Abb. 5-24:** Tiefenprofilmessung an *BZ3629* ( $100\ \mu\text{m}$ ;  $5\ \text{Hz}$ ;  $0,1\ \text{J}/\text{cm}^2$ ). Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

Im Gegensatz zu *BZ2911* wurde bei *BZ3629* kein Nickel in der KS gefunden (Abb. 5-24). Mit  $61,3\ \mu\text{m}$  ist die Dicke der KS vergleichbar mit der von *BZ2911*. Die Summe aus KFS und Elektrolytschicht liegt hier jedoch mit  $15,9\ \mu\text{m}$  unterhalb des mit EDX bestimmten Wertes von  $23,4\ \mu\text{m}$ . Die Summe der KS, KFS und Elektrolytschicht, die sich von der Oberfläche bis zum Beginn des Nickelsignals bestimmen lässt, liegt jedoch mit  $77,2\ \mu\text{m}$  wiederum dicht am Wert aus den REM / EDX-Messungen von  $78,4\ \mu\text{m}$ .

#### 5.2.4 Messungen der Brennstoffzellen mit 3D-Mikro-RFA

Die dreidimensionale Mikro-RFA ist eine neu entwickelte Analysetechnik mit großem Anwendungspotential, insbesondere für die Charakterisierung von Schichtsystemen. Durch Bewegung des Informationsvolumens durch die Proben kann deren Aufbau hinsichtlich der Reihenfolge und der Dicke der Schichten nachvollzogen werden, während simultan anhand der charakteristischen Röntgenstrahlung Informationen über die elementare Zusammensetzung der Schichten zugänglich sind.

Das Ziel der Entwicklung dieser Technik für die Schichtanalytik ist, den Aufbau von Schichtsystemen anhand der registrierten Röntgenintensitäten zu rekonstruieren und dadurch eine Charakterisierung sowohl der Schichtdicken als auch der Zusammensetzung der Einzelschichten zu ermöglichen. Um die komplexen Wechselwirkungen berücksichtigen zu können, sind umfangreiche Testmessungen an verschiedenen gut charakterisierten Proben wie z.B. polymeren Wechselschichten <sup>[111]</sup> nötig.

Die in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffzellen bilden wegen der unterschiedlichen Dicken ihrer Einzelschichten, einer Gesamtdicke bis etwa 80  $\mu\text{m}$ , und den wechselnden Zusammensetzungen der Schichten ein System, das sehr gut geeignet ist, Möglichkeiten und Grenzen dieser Technik zu evaluieren. Die Schichten liegen mit Dicken von z.T. weniger als zehn Mikrometern an der unteren Grenze des Auflösungsvermögens, während die enthaltenen schweren Elemente in Verbindung mit der Gesamtdicke der Schichten zu erheblichen Absorptionseffekten führen. Darüber hinaus erschwert die Zusammensetzung der Schichten die Analyse, da die enthaltenen Elemente meist in mehreren Schichten und variierenden Konzentrationen vorliegen.

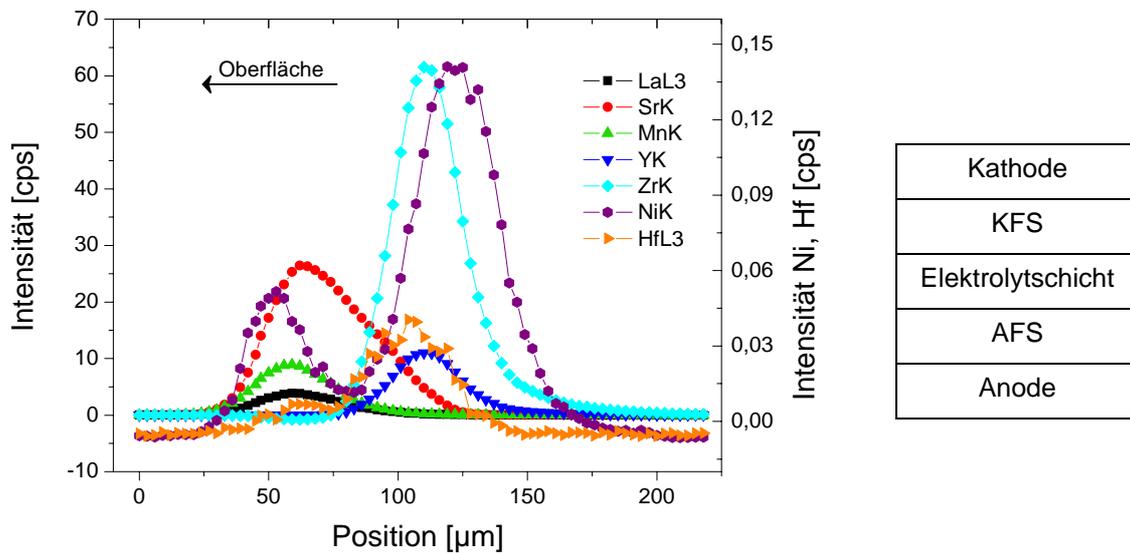
Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden zum größten Teil an der „ $\mu$ -Spot“-Mikrofokus-Beamline am BESSY II durchgeführt. Die hier vorgestellten Auswertungen sind insofern vorläufiger Natur, da weder die elementabhängigen Ausdehnungen der Informationsvolumina noch die wechselnden Zusammensetzungen der Schichten berücksichtigt werden konnten. Im Folgenden werden daher vor allem die Bestimmung der einzelnen Schichtdicken sowie die qualitative Bestimmung der Zusammensetzung im Vordergrund stehen. Die Detektion von Hafnium, welches als Verunreinigung in einigen Schichten vorkommt, ermöglicht durch einen Vergleich mit entsprechenden Literaturdaten eine Abschätzung der Empfindlichkeit der Messmethode. Messungen an einem Laboraufbau erlauben einen Vergleich der Leistungsfähigkeit eines möglicherweise in Zukunft kommerziell erhältlichen Gerätes mit der sehr aufwendigen Messtechnik am Synchrotron.

#### 5.2.4.1 Durchführung der Messungen am Synchrotron-Aufbau

Vor den Messungen mussten die Röntgenoptiken so justiert werden, dass die beiden Foki ein minimales Informationsvolumen definierten. Hierzu wurde eine nur wenige Mikrometer dicke Wolframfolie durch den Anregungsbereich bewegt und die Ausrichtung der Röntgenoptiken solange verändert, bis bei maximaler Signalintensität die Halbwertsbreite des Zählratenverlaufs des Wolframs minimiert wurde. Diese Halbwertsbreite wurde als Ausdehnung des Anregungsvolumens definiert. Bei dem Versuchsaufbau an der Mikrofokus-Beamline lag die Ausdehnung des Untersuchungsvolumens für die ZnK-Linie bei etwa 30  $\mu\text{m}$ , während sie beim Laboraufbau mit etwa 80  $\mu\text{m}$  deutlich größer war. Dies liegt vor allem an den verwendeten Optiken, da die vergleichsweise größeren Polykapillarlinsen des Laboraufbaus keinen so kleinen Brennfleck erzeugen wie die Linsen beim Synchrotronaufbau.

Für die Messungen wurden die Proben jeweils so positioniert, dass sich das Anregungsvolumen knapp vor der Probenoberfläche befand. Die Proben wurden dann orthogonal durch das Probenvolumen gefahren und die emittierten Röntgensignale im Abstand von drei Mikrometern mittels eines Si(Li)-Detektors in Form von Spektren aufgezeichnet. Aus diesen wurden nach Abzug des Untergrundes die Nettointensitäten der Peaks extrahiert. Da die Helligkeit der anregenden Synchrotronstrahlung infolge der Strahlverluste im Speicherring mit der Zeit abnahm, wurden die gemessenen Signale auf die Ausgangsintensität  $I_0$  des anregenden Strahls normiert. Die kontinuierliche Messung von  $I_0$  erfolgte mittels einer Ionisationskammer, durch die der Primärstrahl vor dem Eintritt in die erste Optik geleitet wurde.

In Abb. 5-25 sind als erstes Beispiel die für *BZ3629* gemessenen Zählratenverläufe gezeigt.

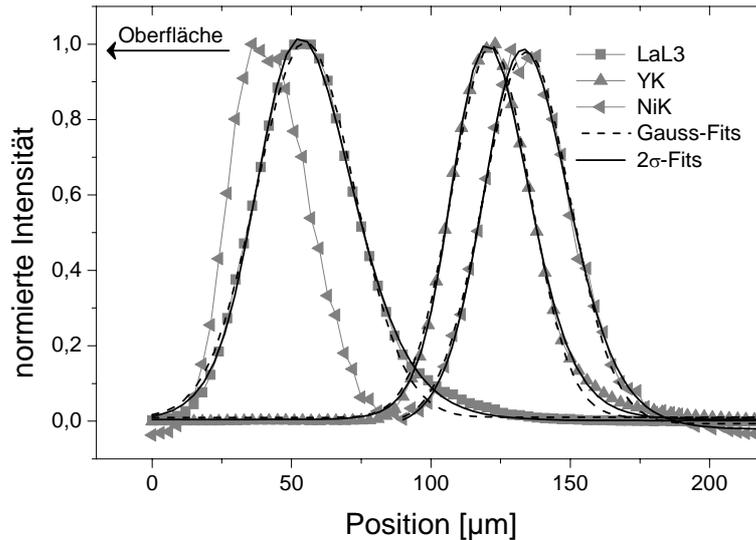


**Abb. 5-25:** Verläufe der auf  $I_0$  normierten Röntgenintensitäten für die in Probe *BZ3629* enthaltenen Elemente. Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

Aus Abb. 5-25 wird deutlich, dass eine Unterscheidung der verschiedenen Schichten mit dieser Technik möglich ist. Die Reihenfolge der Peakmaxima (LSM-Elemente, Yttrium und Zirkonium, Nickel) entspricht der Schichtabfolge. Auf das unerwartete erste Maximum des Nickelsignals wird in Kapitel 5.2.4.2.3 eingegangen.

Da das Informationsvolumen ( $30 \mu\text{m}$ ) und die dickste Schicht (KS,  $55 \mu\text{m}$ ) vergleichbare Dimensionen haben, zeigt sich bei keinem der Verläufe ein Intensitätsplateau. Auf Grund der zunehmenden Selbstabsorption geht auch das Nickelsignal trotz des für diese Technik

unendlich dicken Substrates auf Null zurück. Wie bereits mit der LA-ICP-MS beobachtet wurde, lässt sich auch hier Hafnium, welches mit einer Konzentration von etwa 0,5 Gew% im YSZ-Material vorhanden ist <sup>[108]</sup>, als Begleiter von Zirkonium und Yttrium identifizieren. Dies erlaubt eine Einschätzung der Nachweisempfindlichkeit der Methode. Die Intensitäten der verschiedenen Elemente unterscheiden sich um bis zu drei Größenordnungen voneinander und gehen mit zunehmender Tiefe deutlich zurück. Für eine Bestimmung der Schichtdicken wurden daher die Zählraten auf ihre jeweiligen Maximalintensitäten normiert. Die mit der Tiefe zunehmende Absorption zeigt sich insbesondere beim Nickel und Hafnium mit Zählraten von unter 0,2 cps, und führt dazu, dass deren Verläufe auf Grund des ungünstigen Signal-Untergrund-Verhältnisses verrauscht sind. Daher mussten die Signalverläufe durch Ausgleichsfunktionen angefüttet werden, um eine Schichtdickenbestimmung durch Vermessung der Abstände äquivalenter Punkte durchführen zu können. Der einfachste Ansatz ist hierfür die Annahme von gaussförmigen Zählratenverläufen, da bei unendlich dünnen Proben die Kurven in der Tat die Form einer Normalverteilung annehmen würden. Bei dickeren Proben jedoch muss ein derartiger Intensitätsverlauf immer mehr von der reinen Gaussform abweichen, da sich bei einer Schicht, deren Dicke die Ausmaße des Anregungsvolumens übersteigt, bei Vernachlässigung der Selbstabsorption ein konstantes Intensitätsplateau einstellen würde. Gaußförmige Anstiege ergäben sich in diesem Fall nur beim Ein- und Austritt des Anregungsvolumens, allerdings wären diese wegen der mit der Tiefe zunehmenden Absorption nicht symmetrisch. Da sich jedoch in Abb. 5-25 selbst bei den Proben mit den dicksten Schichten kein Plateau einstellt, sollten die Verläufe durch eine Normalverteilung beschrieben werden können. In Abb. 5-26 werden die Zählratenverläufe für eine Messung an *BZ2911* mittels einer Gaussfunktion und einer der Normalfunktion ähnlichen Funktion angefüttet, wobei durch letztere die Asymmetrie der Signalanstiege berücksichtigt werden kann.



**Abb. 5-26:** Zählratenverläufe für *BZ2911* mit Anpassung durch die Gauss- und die  $2\sigma$ -Funktion.

Die asymmetrische Funktion ähnelt einer Gaussfunktion, lässt jedoch im Gegensatz zu dieser zwei unterschiedliche Äste jenseits des Peakmaximums zu, indem sie mit  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  zwei verschiedene Standardabweichungen berücksichtigt. Aus diesem Grund wird sie auch als doppelt-sigmoidale Funktion oder kurz als „ $2\sigma$ “-Funktion bezeichnet (Gl. 5-5).

$$y = y_0 + \left( A \cdot \left( 1 + \exp\left(-\frac{(x - x_{\max} + \frac{w_1}{2})}{\sigma_1}\right)^{-1} \right) \right) \cdot \left( 1 - \left( 1 + \exp\left(-\frac{(x - x_{\max} + \frac{w_1}{2})}{\sigma_2}\right)^{-1} \right) \right) \quad 5-5$$

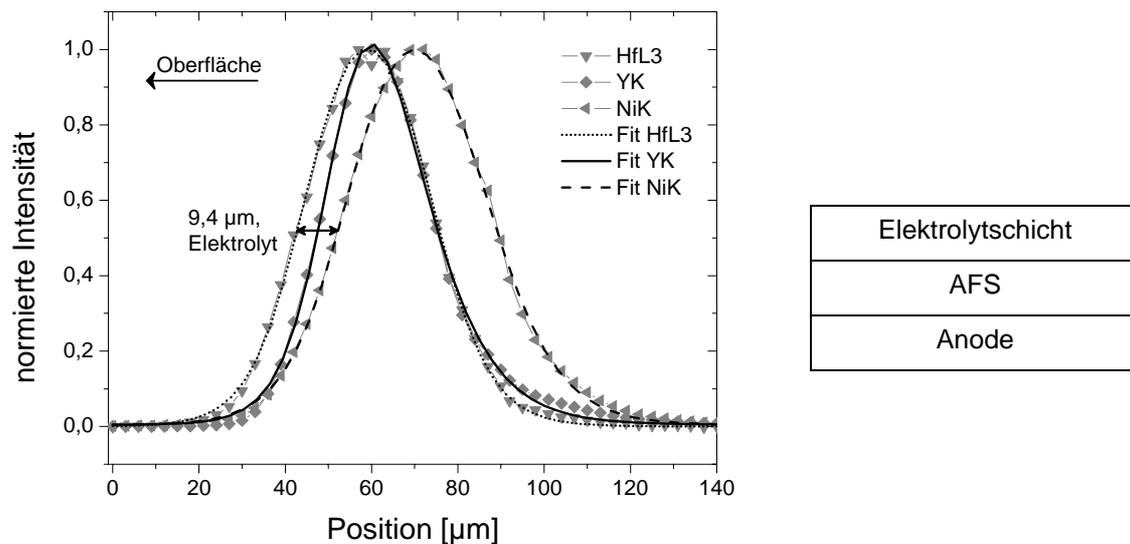
Diese Funktion beschreibt die Kurven besser als die Gaussfunktion, was insbesondere bei den fallenden Ästen erkennbar ist, und auch durch die Bestimmtheitsmaße für die Fittings des Lanthan-Verlaufs belegt wird (Gauss-Fit:  $R^2 = 0,9947$ ;  $2\sigma$ -Fit:  $R^2 = 0,9987$ ). Sie wurde unter rein pragmatischen Gesichtspunkten ausgewählt und spiegelt in ihren Parametern keine unmittelbaren physikalischen Gegebenheiten wider, sondern soll vielmehr eine möglichst exakte Schichtdickenbestimmung anhand der Abstände äquivalenter Punkte der verschiedenen Zählratenverläufe ermöglichen. Die Gausskurve beschreibt die Verläufe bei „dünnen“ Schichten bis etwa zehn Mikrometer hinreichend genau, gibt jedoch mit zunehmender Schichtdicke die Verläufe immer weniger gut wider. Die  $2\sigma$ -Funktion liefert hingegen für den gesamten Schichtdickenbereich gute Ergebnisse und ist auf Grund ihrer Ähnlichkeit mit der Gaussfunktion auch physikalisch plausibel.

Die Dicke der Schichten kann nicht aus den Abständen der Maxima bestimmt werden, da das Informationsvolumen mit einer Halbwertsbreite von etwa 30  $\mu\text{m}$  ausgedehnter ist als die dünnsten Schichten und somit die Maximalintensitäten der Verläufe nicht an äquivalenten Punkten erreicht werden. Daher erfolgt die Bestimmung der Schichtdicken aus den Abständen der halben Peakhöhen.

#### 5.2.4.2 Ergebnisse der Messungen am Synchrotron-Aufbau

Auf Grund der begrenzten Messzeit am BESSY II wurden die Proben *BZ2993* und *BZ1400* nicht vermessen, da sie keine Schichtstrukturen aufweisen, die mit dieser Technik unterscheidbar sind, und daher für die Evaluierung der Technik von untergeordneter Bedeutung waren. Die Proben wurden jeweils an zwei unterschiedlichen Positionen gemessen, um eine Abschätzung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen. Zum Teil wurden in den Diagrammen nicht alle Elemente aufgeführt, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Da einige Elemente miteinander vergesellschaftet sind und dadurch ähnliche Verläufe zeigen, wurde in diesen Fällen nur ein für die jeweilige Schicht repräsentatives Element gezeigt. Die Auswahl hierfür wurde auf der Basis der Energie seiner charakteristischen Röntgenlinie getroffen, die möglichst gut mit der des anderen für die Abstandsmessung genutzten Elementes übereinstimmen sollte. Dies betrifft zum einen das Zirkoniumsignal, welches gemeinsam mit Yttrium verläuft, sowie die Strontium- und Mangansignale, auf die zugunsten des Lanthans verzichtet wurde. In den Fällen, in denen diese Elemente kein einheitliches Verhalten zeigten, wurden sämtliche Verläufe aufgeführt.

## 5.2.4.2.1 Messungen an BZ3526



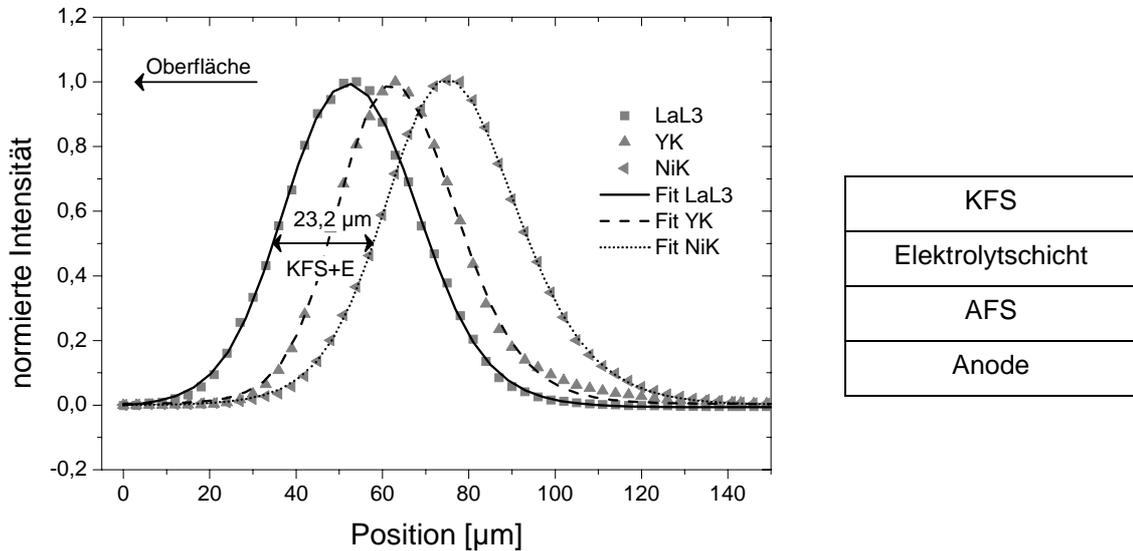
**Abb. 5-27:** Auf die jeweiligen Maximalwerte normierte Zählratenverläufe für BZ3526 mit Bestimmung der Elektrolyt-Schichtdicke. Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

Eine Dickenbestimmung ist bei dieser Probe für die Elektrolytschicht durch die Messung des Abstandes zwischen den halben Peakhöhen zwischen Hafnium bzw. Yttrium und Nickel möglich (Abb. 5-27), da Nickel nicht in der Elektrolytschicht enthalten ist. Hier zeigt sich der Einfluss der unterschiedlichen Linienenergien auf das Informationsvolumen, der eine Schichtdickenbestimmung erschwert. Obwohl Nickel nicht in der Elektrolytschicht enthalten ist, steigen die YK- und die NiK-Signale fast gleichzeitig an. Auf Grund der im Vergleich zur NiK-Linie (7,471 keV) höheren Energie der YK-Strahlung (14,931 keV) ist das Informationsvolumen für Yttrium kleiner, weshalb der Signalanstieg später beginnt, als es der Schichtaufbau erwarten ließe. Die Energie der HfL-Linie hingegen kommt mit 7,898 keV der Energie der NiK-Linie recht nahe, weshalb auch die Informationsvolumina vergleichbar groß sind. Infolgedessen verlaufen die Signale von Hafnium und Nickel fast parallel.

Eine Bestimmung der Schichtdicke über die halben Peakhöhen ist also nur für Linien sinnvoll, die ähnliche Energien aufweisen. Der Abstand zwischen Nickel und Hafnium liefert mit einer Schichtdicke von 9,4 µm einen Wert, der etwas oberhalb des mittels EDX bestimmten Wertes von 7,8 µm liegt, während der Abstand zwischen Nickel und Yttrium mit 4,5 µm die Schichtdicke deutlich unterschätzen würde. Auch die Tiefenauflösung kann als Kriterium dienen, welche Linien verglichen werden können. Nach dem  $2\sigma$ -Kriterium

liegt diese für den Verlauf des Hafniumsignals mit 18  $\mu\text{m}$  dicht am Wert für Nickel mit 20  $\mu\text{m}$ , während sie für Yttrium bei 15  $\mu\text{m}$  deutlich niedriger ist.

#### 5.2.4.2.2 Messungen an *BZ2946*

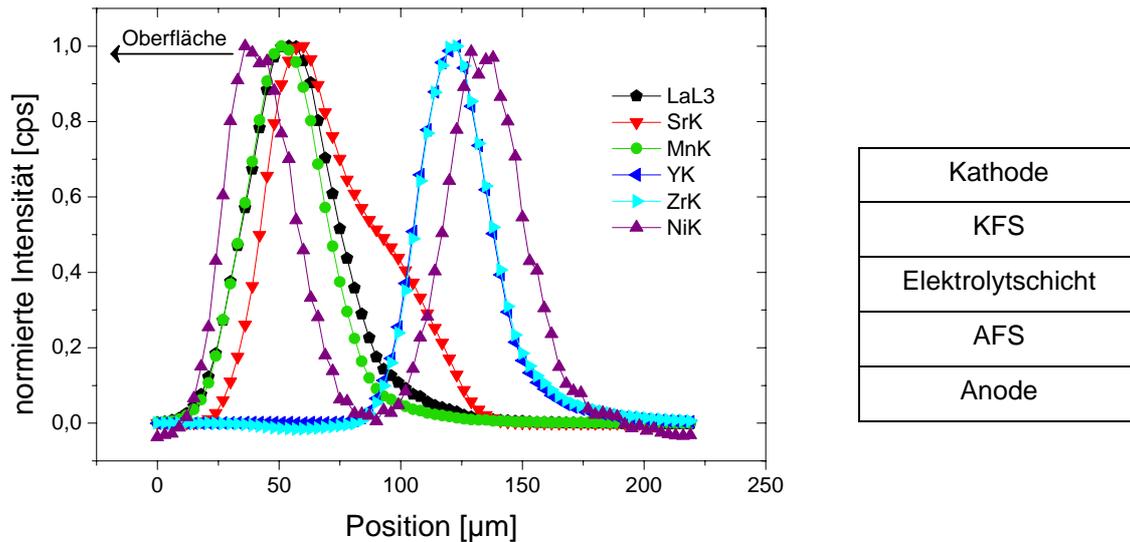


**Abb. 5-28:** Normierte Zählratenverläufe für *BZ2946* mit Bestimmung der gemeinsamen Schichtdicke von Kathodenfunktions- und Elektrolytschicht. Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

Bei *BZ2946* lässt sich die Summe der Schichtdicken von KFS und Elektrolytschicht über den Abstand der Peaks von Lanthan und Nickel bestimmen (Abb. 5-28). Eine Bestimmung der Elektrolytschicht ist nicht möglich, da Yttrium zusätzlich in der KFS vorhanden ist, und sich dessen Intensität daher aus Beiträgen beider Schichten zusammensetzt. Der gemessene Wert für die Dicke der KS-Schicht liegt mit 23,2  $\mu\text{m}$  etwas oberhalb des mit REM bestimmten Wertes von 18,7  $\mu\text{m}$ , was sich durch die im Vergleich zum Lanthan ( $\text{LaL}_3 = 5,483 \text{ keV}$ ) etwas höhere Energie der NiK-Linie erklären lässt.

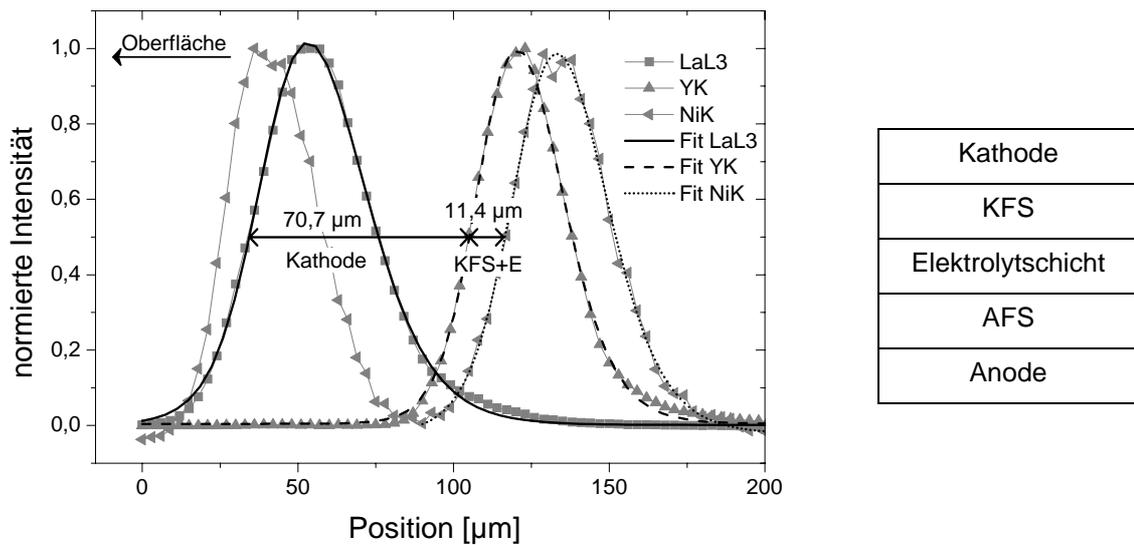
#### 5.2.4.2.3 Messungen an *BZ2911*

In Abb. 5-29 sind die normierten Intensitäten für *BZ2911* zunächst ohne Schichtabstände gezeigt, da es bei den Strontium- und den Nickelsignalen Auffälligkeiten gibt.



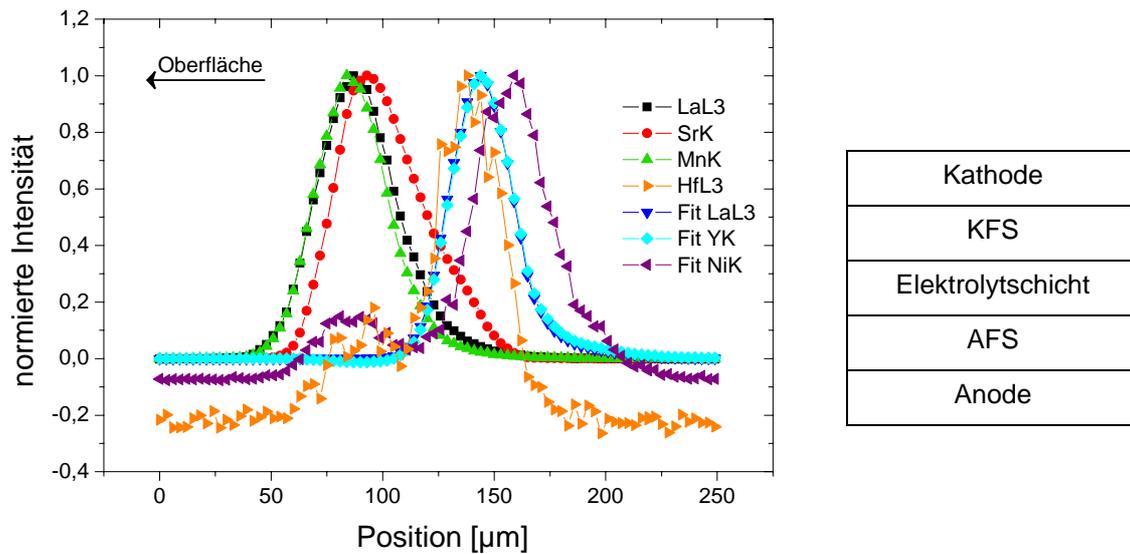
**Abb. 5-29:** Normierte Zählratenverläufe für *BZ2911*. Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

Strontium (14,140 keV) beginnt auf Grund der hohen Energie der Röntgenlinie erwartungsgemäß etwas später als die übrigen LSM-Elemente, läuft dann jedoch erheblich weiter aus. Offenbar hat es sich also in der KFS-Schicht angereichert. Lanthan (4,650 keV) verläuft zunächst synchron mit Mangan (5,894 keV), reicht dann aber ebenfalls etwas weiter in die Zelle hinein. Diese Informationen waren aus den Ablations-Messungen nicht zugänglich, da die hohe Abtragsrate der Kathodenschicht keine derart detaillierte Charakterisierung zuließ. Außerdem zeigt sich ein vorzeitiger Nickelpeak, der auf eine Verunreinigung der KS hindeutet. Dies bestätigt die Ergebnisse der LA-ICP-MS, bei denen ebenfalls Nickel innerhalb der Kathodenschicht nachgewiesen wurde (Abb. 5-23).



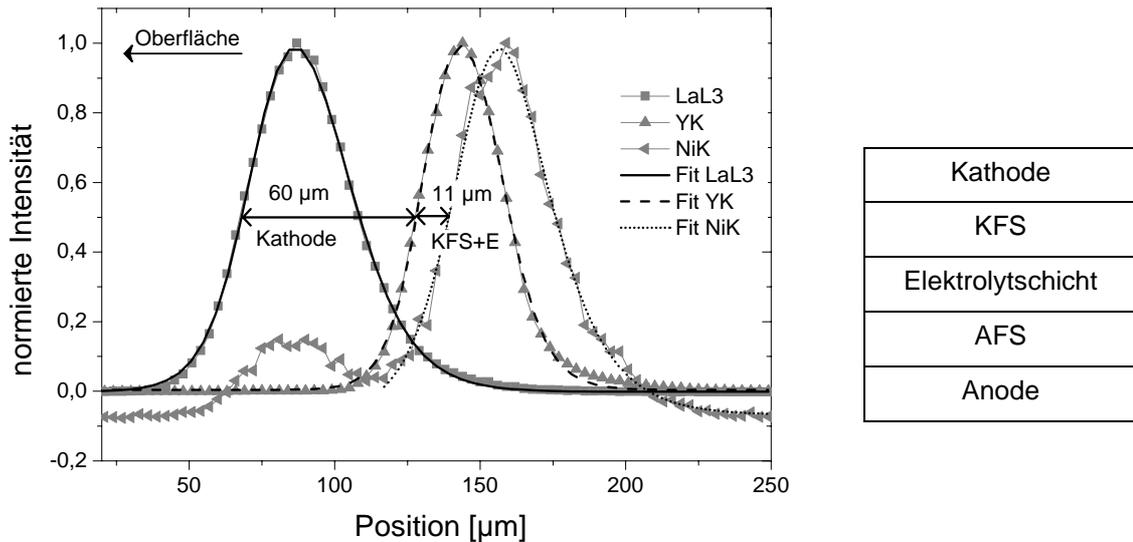
**Abb. 5-30:** Normierte Zählratenverläufe für *BZ2911* mit Bestimmung der Schichtdicke der Kathode sowie der gemeinsamen Dicke von Kathodenfunktions- und Elektrolytschicht. Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

Die Dicke der Kathodenschicht wird mit  $70,7 \mu\text{m}$  gegenüber den REM-Ergebnissen ( $55 \mu\text{m}$ ) deutlich überschätzt (Abb. 5-30), während die Gesamtdicke von KFS und Elektrolytschicht mit  $11,4 \mu\text{m}$  gegenüber  $20 \mu\text{m}$  ebenso deutlich unterschätzt wird. Beides lässt sich wieder mit den Energiedifferenzen zwischen den verwendeten Röntgenlinien erklären. Da die LaL- und die NiK-Linie energetisch gut zueinander passen, stimmt die Gesamtdicke von KS, KFS und Elektrolytschicht mit  $82,1 \mu\text{m}$  jedoch wieder relativ gut mit den REM / EDX-Werten von  $75 \mu\text{m}$  überein, insbesondere wenn die hohen Unsicherheiten der REM-Messungen für die KS-Schicht berücksichtigt werden.

5.2.4.2.4 Messungen an *BZ3629*

**Abb. 5-31:** Normierte Zählratenverläufe für *BZ3629*. Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

Auch bei *BZ3629* zeigt sich Nickel als Verunreinigung in der Kathodenschicht, allerdings mit einer geringeren Konzentration als bei *BZ2911* (Abb. 5-29), da der erste Peak erheblich kleiner als der zweite ist. Dies konnte bereits anhand der Messungen mit LA-ICP-MS erwartet werden, da bei diesen Messungen kein Nickel in der Kathodenschicht von *BZ3629* zu finden war, es sollte sich daher zumindest deutlich weniger Nickel in der KS befinden als bei *BZ2911*. Wie bei *BZ2911* läuft das Strontiumsignal weiter aus als die Signale von Lanthan und Mangan, es scheint sich daher um eine systematische Diffusion von Strontium in die KFS-Schicht zu handeln. Auch der im Vergleich zum Mangan etwas breiter auslaufende Lanthanpeak tritt wie in Abb. 5-29 auf.

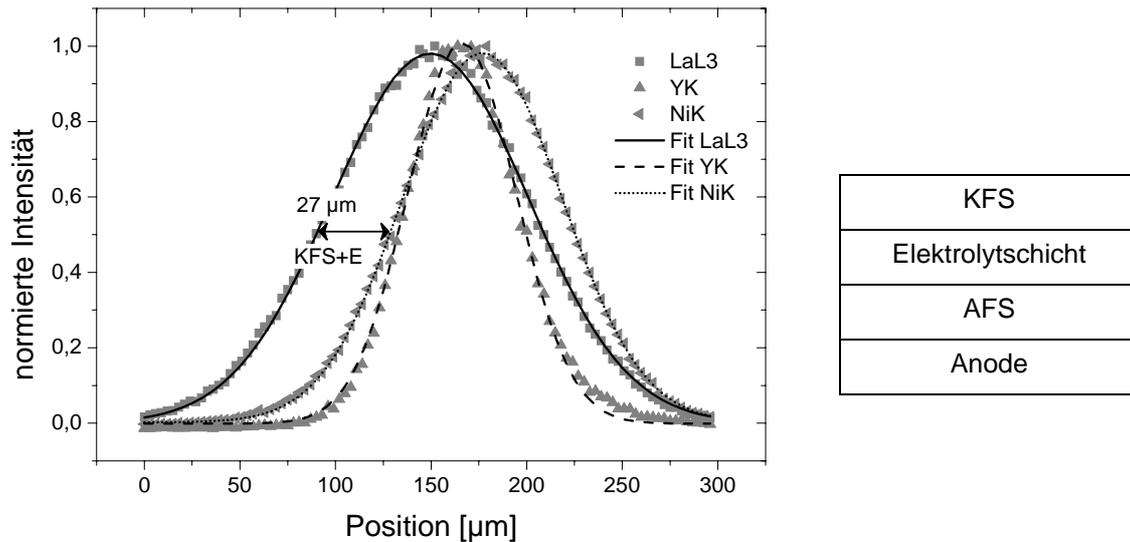


**Abb. 5-32:** Normierte Zählratenverläufe für *BZ3629* mit Bestimmung der Schichtdicke der Kathode sowie der gemeinsamen Dicke von Kathodenfunktions- und Elektrolytschicht. Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

Die ermittelte Schichtdicke für die Kathodenschicht liegt mit  $60\ \mu\text{m}$  (Abb. 5-32) etwas über den REM-Messungen ( $55\ \mu\text{m}$ ), während die Gesamtschichtdicke von der Oberfläche bis zur Anodenfunktionsschicht mit  $71\ \mu\text{m}$  gegenüber  $78,4\ \mu\text{m}$  unterschätzt wird. Bei der Vergleichsmessung wurde die Dicke der KS mit  $68\ \mu\text{m}$  bestimmt, was wiederum auf die großen Schichtdicken-Schwankungen dieser Schicht hindeutet.

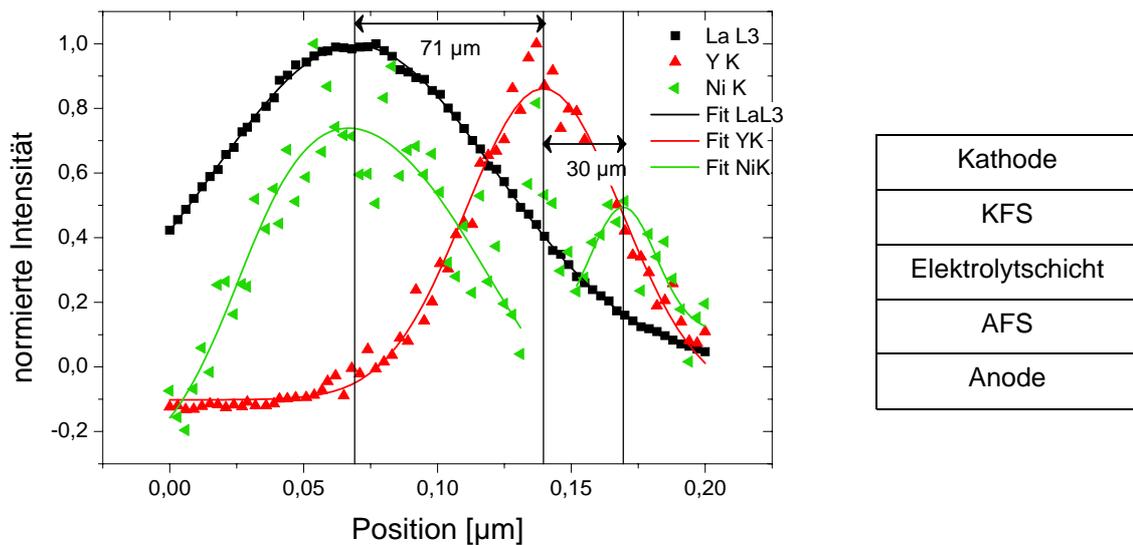
#### 5.2.4.3 Labormessungen an *BZ2946* und *BZ2911*

Der Laboraufbau entsprach weitgehend dem Aufbau am BESSY II. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre mit Molybdäntarget, daher wurde im Anregungskanal eine Kapillar-Volllinse verwendet, um die isotrope Strahlung mit höherer Effizienz zu sammeln. Die Auswertung der Laborergebnisse ist im Vergleich zu den Synchrotronmessungen insofern schwieriger, als dass infolge der Röhrenanregung der spektrale Untergrund erheblich größer und durch die gestreute Bremsstrahlung diskontinuierlich ist. Die für die Extraktion der Netto-Intensitäten erforderliche Untergrundkorrektur ist daher aufwendiger und noch immer nicht zufrieden stellend gelöst. Da die Auswertungen noch immer Bestandteil laufender Arbeiten sind, können an dieser Stelle nur für *BZ2946* und *BZ2911* Ergebnisse vorgestellt werden.



**Abb. 5-33:** Am Laboraufbau gemessene Zählratenverläufe für *BZ2946* mit Bestimmung der gemeinsamen Schichtdicke von Kathodenfunktions- und Elektrolytschicht. Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

Eindrucksvoll zeigt sich in Abb. 5-33 noch einmal die Energieabhängigkeit des Informationsvolumens, in der das YK-Signal sogar nach dem NiK-Signal ansteigt. Die wegen des großen Informationsvolumens schlechtere Tiefenauflösung macht sich hier deutlich bemerkbar und beträgt nach dem  $2\sigma$ -Kriterium für das Lanthan etwa 70  $\mu\text{m}$ , für Nickel 57  $\mu\text{m}$  und für Yttrium 37  $\mu\text{m}$ . Infolgedessen liegen die Messfehler bei diesen Analysen höher als bei den Synchrotron-Experimenten, und zwar mindestens im Bereich einiger Mikrometer. Die Gesamtdicke von KFS und Elektrolytschicht bemisst sich hier zu 27  $\mu\text{m}$  und liegt damit fast 50 % über den REM / EDX-Werten von 18,7  $\mu\text{m}$ .



**Abb. 5-34:** Am Laboraufbau gemessene Zählratenverläufe für *BZ2911* mit Bestimmung der gemeinsamen Schichtdicke von Kathodenfunktions- und Elektrolytschicht. Rechts ist der schematische Schichtaufbau der Probe gezeigt.

Bei der Labormessung an *BZ2911* (Abb. 5-34) befand sich das Informationsvolumen zu Beginn der Messung bereits zum Teil innerhalb der Kathodenschicht, daher können die Schichtdicken nicht aus den Abständen der halben Peakhöhen ermittelt werden, es wird stattdessen auf die Abstände der Peakmaxima zurückgegriffen. Da die Ausdehnung des Informationsvolumens die Dicke der Schichten deutlich übersteigt, erlaubt in diesem Fall auch diese Methode eine zuverlässige Schichtdickenbestimmung. Wiederum ist die Verunreinigung der KS durch Nickel erkennbar. Auf Grund der geringeren Brillanz der Anregungsquelle können die Signale der tiefer gelegenen Schichten kaum noch detektiert werden, weshalb es insbesondere für Nickel zu starken Signalschwankungen kommt und die Gaussform der Verläufe nur noch ansatzweise erkennbar ist. Entsprechend groß sind die Fehler bei der Quantifizierung der Schichtdicken, die sowohl für die Gesamtdicke von Elektrolyt- und Kathodenfunktionsschicht als auch für die Gesamtdicke von KS, KFS und Elektrolyt deutlich zu hohe Werte ergeben. Nur für die Schichtdicke der KS, die sich in der Größenordnung des Informationsvolumens befindet, sind die Werte mit den am Synchrotron gemessenen vergleichbar.

### 5.2.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Messungen mit 3D-Mikro-RFA

In Tabelle 5-3 sind die durch 3D-Mikro-RFA ermittelten Schichtdicken für die gemessenen Brennstoffzellen im Vergleich zu den EDX-Werten zusammengestellt.

**Tabelle 5-3:** Vergleich der Schichtdickenbestimmungen mit 3D-Mikro-RFA und REM/EDX

|                   | Elektrolyt |     | E+KFS |         | KS   |     | KS+KFS+E |         |
|-------------------|------------|-----|-------|---------|------|-----|----------|---------|
|                   | 3D         | EDX | 3D    | REM/EDX | 3D   | REM | 3D       | REM/EDX |
| BZ3526 (1)        | 9,4        | 7,8 | -     | -       | -    | -   | -        | -       |
| BZ3526 (2)        | 10,1       | 7,8 | -     | -       | -    | -   | -        | -       |
| BZ2946 (1)        | -          | 6,3 | 23,2  | 18,7    | -    | -   | -        | -       |
| BZ2946 (2)        | -          | 6,3 | 22,4  | 18,7    | -    | -   | -        | -       |
| BZ2911 (1)        | -          | 8,0 | 11,4  | 20      | 70,7 | 55  | 82,1     | 75      |
| BZ2911 (2)        | -          | 8,0 | 8,6   | 20      | 78,8 | 55  | 87,4     | 75      |
| BZ3629 (1)        | -          | 9,4 | 9     | 23,4    | 68,4 | 55  | 77,4     | 78,4    |
| BZ3629 (2)        | -          | 9,4 | 11    | 23,4    | 60   | 55  | 71,1     | 78,4    |
| BZ2946<br>(Labor) | -          | 6,3 | 27    | 18,7    | -    | -   | -        | -       |
| BZ2911<br>(Labor) | -          | 8,0 | 30    | 20      | 71   | 55  | 101      | 78,4    |

In der Übersicht zeigt sich noch einmal deutlich der Einfluss, den die Energien der für die Dickenmessungen verwendeten charakteristischen Linien auf die Quantifizierung der Schichtdicke haben. In den Fällen, in denen die Schichtdicken aus den Abständen der Verläufe von Linien vergleichbarer Energie bestimmt werden konnten, wie bei der Elektrolytschicht von *BZ3526*, der Gesamtdicke von Elektrolyt und KFS bei *BZ2946* (beides über den Abstand HfL - NiK) sowie den addierten Schichtdicken von Elektrolyt-, Kathodenfunktions- und Kathodenschicht von *BZ2911* und *BZ3629* (LaL - NiK) werden die jeweiligen Schichtdicken etwas überschätzt, liegen jedoch mit relativen Abweichung von bis zu 30 % noch verhältnismäßig nahe an den EDX-Messungen. Auf Grund der ungenügenden Tiefenauflösung treten die größten Fehler in diesen Fällen bei den dünnen Schichten auf, während die Gesamtdicke von Elektrolytschicht, KFS und KS meist gut mit den EDX-Messungen übereinstimmt.

Die Messungen, bei denen auf Schichtverläufe von Linien mit stark unterschiedlichen Energien zurückgegriffen werden musste, wie bei der Bestimmung der Gesamtdicke von Elektrolytschicht und KFS (YK - NiK) und der KS (LaL - YK) bei *BZ2911* und *BZ3629* sind die Fehler mit bis zu 60 % erheblich größer. Die Mehrfachbestimmung der Schichtdicken ergeben bei den dünnen Schichten reproduzierbare Werte, während sich die bereits aus den REM-Messungen bekannten starken Schwankungen der Dicke der Kathode auch bei diesen Messungen zeigen, hier weichen die beiden Messungen um bis zu 16 % voneinander ab.

Die geringere Tiefenauflösung des Laboraufbaus führt zu einer deutlichen Überschätzung der Werte. Eine Steigerung der analytischen Leistungsfähigkeit wird durch die Verwendung stärker fokussierender Optiken erwartet, die neben einem kleineren Informationsvolumen zusätzlich eine Erhöhung der Brillanz und damit eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erwarten lassen.

### 5.2.5 Zusammenfassung der Messungen an den Brennstoffzellen

Eine exakte Bestimmung der Schichtdicken der Brennstoffzellensysteme ist durch eine Kombination aus REM- und EDX-Messungen möglich. Mit Ausnahme der Kathodenschicht zeigten sich einheitliche Schichtverläufe, was auf homogene Beschichtungen schließen lässt. Die Angaben der Hersteller konnten jedoch nicht bestätigt werden, sondern es wurden im Allgemeinen niedrigere Werte gemessen. Daher scheint die Bestimmung der Schichtdicke aus der abgeschiedenen Masse und der Oberfläche keine geeignete Methode für eine zuverlässige Schichtdickenbestimmung zu sein. Die Kathodenschicht ist auf Grund ihrer Struktur sehr anfällig gegenüber äußeren mechanischen Einflüssen, daher traten bei ihr die größten Unsicherheiten auf. Die Mikro-RFA ist für die Analyse der lateralen Homogenität der dünneren Schichten geeignet, während bei den vollständigen Zellen die Absorption auf Grund der dicken Kathodenschicht zu stark ist, so dass Signale der tiefer gelegenen Schichten nicht detektiert werden können. Verletzungen der Oberfläche, die mit bloßem Auge nur schwer zu erkennen sind, lassen sich durch Verteilungsbilder hingegen zuverlässig erkennen. Die laterale Homogenität der Schichten war bei allen Proben gegeben, es zeigten sich keine Inhomogenitäten in den Schichten.

Die LA-ICP-MS ermöglicht nach sorgfältiger Optimierung der Laserparameter Tiefenprofilanalysen der Brennstoffzellen, jedoch müssen die extrem unterschiedlichen Abtragsraten von Kathode und den übrigen Schichten experimentell ermittelt werden, um die transienten Signale mit den erzielten Kratertiefen zu korrelieren. Die konfokale

Weißlicht-Mikroskopie ist hierfür eine geeignete Methode. Schwierigkeiten ergeben sich dabei wiederum auf Grund der uneinheitlichen Oberfläche der Kathodenschicht, die eine präzise Bestimmung der Kratertiefen erschwert.

Die dreidimensionale Mikro-RFA mit Synchrotronanregung erlaubt eine zerstörungsfreie Charakterisierung der Brennstoffzellensysteme hinsichtlich der Schichtdicken sowie einer qualitativen Analyse. Die Nachweisempfindlichkeit lässt sich anhand der Hafniumsignale abschätzen, welches in einer Tiefe von etwa 70  $\mu\text{m}$  noch im sub-Prozent-Bereich nachgewiesen werden konnte. Eine exakte Bestimmung der Schichtdicken wird durch die Energieabhängigkeit des Informationsvolumens erschwert, hier müssen noch zusätzliche mathematische Korrekturen erfolgen, um eine Rekonstruktion dieses Schichtsystems zu ermöglichen. Die Messungen am Laboraufbau konnten die Abfolge der Schichten sichtbar machen, die Ermittlung der Schichtdicken ist jedoch auf Grund der im Vergleich zur Synchrotronanregung geringeren Brillanz und Tiefenauflösung stark fehlerbehaftet und zeigt die momentan noch vorhandenen Grenzen der Technik auf.

## 6 Anhang

### Danksagungen

Zunächst möchte ich meiner „Doktormutter“ Frau Prof. Dr. Carla Vogt für das interessante Thema und die Betreuung während der Arbeit danken. Außerdem gilt mein Dank Frau Dr. habil. Nina Ulrich für ihre Bereitschaft, als Zweitprüferin zu fungieren, sowie Herrn Prof. Dr. Peter Behrens für die Übernahme des Ko-Referats. Darüber hinaus gilt mein Dank all denen Personen, die mir durch die Zusammenarbeit und/oder ihre menschlichen Qualitäten geholfen haben, die Arbeit zu einem guten Ende zu führen. Insbesondere geht daher mein Dank an

- Alle, die während der letzten dreieinhalb Jahre mit mir zusammen im Arbeitskreis für Analytische Chemie gearbeitet haben. Unsere erweiterten cineastischen Kenntnisse, so manches gute Essen und unzählige Liter Tee zeugen davon, dass die vergangenen Jahre nicht ausschließlich der Arbeit gewidmet waren, sondern dass auch die wichtigen Dinge nicht zu kurz kamen
- Boris Mogwitz und Mohamed Azeroual für die gemeinsame Arbeit an den Silberselenid-Schichten
- Frank Heinemeyer für die Zusammenarbeit an den Solarzellen
- Wilhelm Meulenberg für die Bereitstellung der Brennstoffzellen
- Jürgen Vogt für die PIXE-Messungen
- David Püschmann vom IMR für die Hilfe am Weißlicht-Mikroskop
- Birgit Kanngießer, Wolfgang Malzer, Ioanna Mantouvalou und Lars Lühl für die Zusammenarbeit an den Brennstoffzellen und die angenehme Atmosphäre in der manchmal unangenehmen Atmosphäre der Messhalle von BESSY II
- Ina Schaumann und Robert Lehmann, die während ihres Praktikums mit mir an den Brennstoffzellen gemessen haben
- Susan Gruhl für die Einweisung in die Geheimnisse der LA-ICP-MS und so manche Diskussion, warum das eigentlich alles nicht funktioniert
- Marco Lange für die Hilfe bei den ICP-OES-Messungen

Darüber hinaus danke ich meiner Familie und vor allem meinem Vater für die stetige Unterstützung. Dank ihrer und Gottes Hilfe war es mir möglich, diesen langen und manchmal steinigen Weg zu gehen.

Und nicht zuletzt gilt das größte Dankeschön natürlich meiner geliebten Birgit, die in der ganzen langen Zeit so viel Verständnis hatte, wenn es abends mal wieder spät wurde, und immer für mich da war.

## Literaturverzeichnis

- [1] R. Jenkins, *X-Ray Fluorescence Spectrometry, Vol. 152*, 2 ed., John Wiley and sons, New York, **1999**.
- [2] K. H. A. Janssens, F. C. V. Adams, A. Rindby, *Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis*, John Wiley and sons Ltd., Chichester, **2000**.
- [3] H. Guenzler, *Analytiker-Taschenbuch Nr.21*, Springer, Berlin Heidelberg, **2000**.
- [4] S. L. Flegler, J. W. H. jr, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie: Grundlagen-Methoden-Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, **1995**.
- [5] S. A. E. Johansson, J. L. Campbell, K. G. Malmqvist, *Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), Vol. 133*, John Wiley and sons, **1995**.
- [6] D. A. Skoog, J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Heidelberg-Berlin, **1996**.
- [7] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach, *Roentgenfluoreszenzanalytische Methoden*, Vieweg Verlag, Braunschweig / Wiesbaden, **1995**.
- [8] C. Vogt, R. Dargel, C. Täschner, K. Bartsch, *GIT-Laborfachzeitschrift* **2004**, 683.
- [9] C. Vogt, R. Dargel, *Applied Surface Science* **2005**, 252, 53.
- [10] C. A. MacDonald, W. M. Gibson, *X-Ray Spectrometry* **2003**, 32, 258.
- [11] K. Tsuji, J. Injuk, R. v. Grieken, *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, **2004**.
- [12] B. Kanngiesser, W. Malzer, I. Reiche, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, 211, 259.
- [13] W. Malzer, B. Kanngiesser, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2005**, 60, 1334.
- [14] K. Janssens, K. Proost, G. Falkenberg, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2004**, 59, 1637.
- [15] K. Nakano, K. Tsuji, *Bunseki Kagaku* **2006**, 55, 427.
- [16] L. Vincze, B. Vekemans, F. E. Brenker, G. Falkenberg, K. Rickers, A. Somogyi, M. Kersten, F. Adams, *Analytical Chemistry* **2004**, 76, 6786.
- [17] B. Kanngiesser, W. Malzer, A. F. Rodriguez, I. Reiche, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **2005**, 60, 41.
- [18] B. Hattendorf, C. Latkoczy, D. Guenther, *Analytical Chemistry* **2003**, 341.

- [19] R. E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S. S. Mao, *Talanta* **2002**, *57*, 425.
- [20] K. Niemax, *Fresenius Journal Of Analytical Chemistry* **2001**, *370*, 332.
- [21] D. Bleiner, A. Plotnikov, C. Vogt, K. Wetzig, D. Guenther, *Fresenius Journal Of Analytical Chemistry* **2000**, *368*, 221.
- [22] V. Kanicky, H. R. Kuhn, D. Guenther, *Analytical And Bioanalytical Chemistry* **2004**, *380*, 218.
- [23] V. Kanicky, I. Novotny, J. Musil, J. M. Mermet, *Applied Spectroscopy* **1997**, *51*, 1042.
- [24] V. Kanicky, V. Otruba, J. M. Mermet, *Fresenius Journal Of Analytical Chemistry* **2000**, *366*, 228.
- [25] V. Margetic, M. Bolshov, A. Stockhaus, K. Niemax, R. Hergenroder, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry* **2001**, *16*, 616.
- [26] M. P. Mateo, L. M. Cabalin, J. Laserna, *Applied Optics* **2003**, *42*, 6057.
- [27] A. Plotnikov, C. Vogt, V. Hoffmann, C. Taschner, K. Wetzig, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry* **2001**, *16*, 1290.
- [28] L. St-Onge, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry* **2002**, *17*, 1083.
- [29] L. I. L. Balcaen, J. Lenaerts, L. Moens, F. Vanhaecke, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry* **2005**, *20*, 417.
- [30] D. Bleiner, F. Belloni, D. Doria, A. Lorusso, V. Nassisi, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry* **2005**, *20*, 1337.
- [31] P. W. J. M. Boumans, *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, John Wiley and sons, **1987**.
- [32] D. C. Harris, *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, Vieweg, **1997**.
- [33] NanoFocus-AG, Oberflächenmessung mit hochauflösender berührungsfreier 3D-Konfokaltechnik, [www.nanofocus.info](http://www.nanofocus.info)
- [34] S. Hofmann, *Surface And Interface Analysis* **1999**, *27*, 825.
- [35] G. H. Morrison, K. L. Cheng, M. Grasserbauer, *Pure And Applied Chemistry* **1979**, *51*, 2243.
- [36] A. Plotnikov, C. Vogt, K. Wetzig, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry* **2002**, *17*, 1114.
- [37] R. Xu, A. Husmann, T. F. Rosenbaum, M. L. Saboungi, J. E. Enderby, P. B. Littlewood, *Nature* **1997**, *390*, 57.
- [38] Bergmann-Schaefer, *Festkörper*, de Gruyter, Berlin, **2005**.
- [39] J. P. Jan, *Solid State Physics-Advances In Research And Applications* **1957**, *5*, 1.
- [40] J. Wecker, R. Kinder, R. Richter, *Physik in unserer Zeit* **2002**, *5*, 210.

- [41] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Vandau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Physical Review Letters* **1988**, *61*, 2472.
- [42] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Physical Review B* **1989**, *39*, 4828.
- [43] M. Jullière, *Physics Letters* **1975**, *54 A*, 225.
- [44] G. Beck, Dissertationsschrift, *Magnetowiderstandseffekt im System Silberselenid-Silber*, Justus-Liebig Universität (Giessen), **2002**.
- [45] S. Jin, M. McCormack, T. H. Tiefel, R. Ramesh, *Journal Of Applied Physics* **1994**, *76*, 6929.
- [46] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Physical Review Letters* **1993**, *71*, 2331.
- [47] S. Gangopadhyay, R. W. Cross, G. Elliner, S. Jackson, A. G. Jenner, R. D. Greenough, P. E. Dyer, X. Bao, R. M. Metzger, M. R. Parker, *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials* **1995**, *147*, L225.
- [48] S. A. Solin, T. Thio, D. R. Hines, J. J. Heremans, *Science* **2000**, *289*, 1530.
- [49] S. A. Solin, *Scientific American* **2004**, *291*, 45.
- [50] P. Junod, *Helv. Phy.Acta* **1959**, *32*, 567.
- [51] Z. Ogorelec, A. Hamzic, M. Basletic, *Europhysics Letters* **1999**, *46*, 56.
- [52] S. S. Manoharan, S. J. Prasanna, D. E. Kiwitz, C. M. Schneider, *Physical Review B* **2001**, *6321*.
- [53] G. Beck, J. Janek, *Physica B-Condensed Matter* **2001**, *308*, 1086.
- [54] Y. A. Soh, G. Aeppli, *Nature* **2002**, *417*, 392.
- [55] M. von Kreutzbruck, B. Mogwitz, F. Gruhl, L. Kienle, C. Korte, J. Janek, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*.
- [56] J. Janek, B. Mogwitz, G. Beck, M. Kreutzbruck, L. Kienle, C. Korte, *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, *32*, 179.
- [57] G. Beck, A. Janek, *Solid State Ionics* **2004**, *170*, 129.
- [58] B. Mogwitz, F. Gruhl, M. v. Kreutzbruck, C. Korte, J. Janek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1744.
- [59] F. Gruhl, Dissertationsschrift, *Magnetowiderstandseffekte in Silberselenid-Schichten*, Justus-Liebig-Universität (Giessen), **2004**.
- [60] <http://www.presetext.de/pte.mc?pte=060722003>, **2006**.
- [61] A. Husmann, J. B. Betts, G. S. Boebinger, A. Migliori, T. F. Rosenbaum, M. L. Saboungi, *Nature* **2002**, *417*, 421.
- [62] L. Jiang, E. R. Nowak, *Fluctuation And Noise Letters* **2004**, *4*, L465.

- [63] M. Azeroual, Masterarbeit, *Kontrolle und Analyse der durch PLD hergestellten Ag(x)Se(y)-Schichten mittels Mikro-RFA und Untersuchung mittels ICP-MS und ICP-AES*, Universität Hannover **2004**.
- [64] K. Doerffel, *Statistik in der Analytischen Chemie*, 5th ed., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, **1990**.
- [65] L. L. Kazmerski, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2006**, 150, 105
- [66] J. Schmid, *Photovoltaik - Strom aus der Sonne*, C.F.Mueller Verlag, Heidelberg, **1994**.
- [67] M. D. Archer, H. R. (Eds.), *Clean Electricity from Photovoltaics*, Imperial College Press, London, **2001**.
- [68] Wikipedia, in <http://de.wikipedia.org/wiki/Solarzelle>.
- [69] M. Köntges, F. Heinemeyer, D. Knittel, Cheonan University, **2005**.
- [70] F. Kessler, D. Rudmann, *Solar Energy* **2004**, 77, 685.
- [71] F. Kessler, D. Herrmann, M. Powalla, *Thin Solid Films* **2005**, 480, 491.
- [72] B. M. Basol, V. K. Kapur, A. Halani, C. Leidholm, *Solar Energy Materials And Solar Cells* **1993**, 29, 163.
- [73] B. M. Basol, V. K. Kapur, C. R. Leidholm, A. Halani, K. Gledhill, *Solar Energy Materials And Solar Cells* **1996**, 43, 93.
- [74] M. Powalla, B. Dimmler, *Thin Solid Films* **2001**, 387, 251.
- [75] M. Powalla, B. Dimmler, *Solar Energy Materials And Solar Cells* **2001**, 67, 337.
- [76] D. Rudmann, D. Bremaud, H. Zogg, A. N. Tiwari, *Journal Of Applied Physics* **2005**, 97.
- [77] C. A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, R. Scheer, *Thin Solid Films* **2005**, 480, 515.
- [78] J. R. Tuttle, A. Szalaj, J. Keane, in *28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Piscataway,NJ, **2000**, p. 1042.
- [79] F. Heinemeyer, M. Koentges, D. Knittel, in *20th European Solar Energy Conference*, Barcelona, **2005**.
- [80] M. Koentges, F. Heinemeyer, D. Knittel, in *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Dresden, **2006**.
- [81] L. Assmann, J. C. Bernede, A. Draci, C. Amory, E. Halgand, M. Morsli, *Applied Surface Science* **2005**, 246, 159.
- [82] T. Wada, N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, *Japanese Journal Of Applied Physics Part 2-Letters* **1996**, 35, L1253.

- [83] S. Nishiwaki, N. Kohara, T. Negami, T. Wada, *Japanese Journal Of Applied Physics Part 2-Letters* **1998**, 37, L71.
- [84] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kalin, F. V. Kurdesau, A. N. Tiwari, M. Dobeli, *Thin Solid Films* **2005**, 480, 433.
- [85] D. Rudmann, Dissertation, *Effects of sodium on growth and properties of CIGS thin films and solar cells*, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zuerich (Zuerich), **2004**.
- [86] K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta, *Progress In Photovoltaics* **2004**, 12, 69.
- [87] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, London, **2003**.
- [88] H. J. Moeller, *Semiconductors for Solar Cells*, Artech House, Inc, Norwood, **1993**.
- [89] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hisikawa, W. Warta, *Progress In Photovoltaics* **2006**, 14, 45.
- [90] K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, *Progress In Photovoltaics* **2003**, 11, 225.
- [91] A. Romeo, A. Terheggen, D. Abou-Ras, D. L. Batzner, F. J. Haug, M. Kalin, D. Rudmann, A. N. Tiwari, *Progress In Photovoltaics* **2004**, 12, 93.
- [92] R. King, D. Law, C. Fetzer, R. Sherif, K. Edmondson, in *20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Barcelona, **2005**, pp. 118.
- [93] O. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt, *Thin Solid Films* **2005**, 480, 520.
- [94] P. Jackson, P. O. Grabitz, A. Strohm, G. Bilger, H. W. Schock, in *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Paris, **2004**, pp. 1936.
- [95] D. Rudmann, D. Bremaud, A. F. da Cunha, G. Bilger, A. Strohm, M. Kaelin, H. Zogg, A. Tiwari, *Thin Solid Films* **2005**, 480, 55.
- [96] T. Markvart, L. Castaner, Eds., *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Oxford, **2003**.
- [97] J. H. Werner, J. Mattheis, U. Rau, *Thin Solid Films* **2005**, 480, 399.
- [98] D. Spemann, K. Otte, M. Lorenz, T. Butz, *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms* **2005**, 231, 440.
- [99] R. Fernandez-Martinez, R. Caballero, C. Guillen, M. T. Gutierrez, M. I. Rucandio, *Analytical And Bioanalytical Chemistry* **2005**, 382, 466.
- [100] P. W. J. M. Boumans, *Line Coincidence Tables For Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*, 2nd ed., Pergamon Press Ltd., Oxford, **1984**.

- 
- [101] S. Jiang, Masterarbeit, *Schichtanalyse an CIGS-Solarzellensystemen*, Universität Hannover (Hannover), **2006**.
- [102] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 ed., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1995**.
- [103] [www.fz-juelich.de](http://www.fz-juelich.de)
- [104] K. Lefjeff-Hey, F. Mahlendorf, J. Roes, *Brennstoffzellen : Entwicklung, Technologie, Anwendung*, 2 ed., C.F.Mueller Verlag, Heidelberg, **2001**.
- [105] R. Decher, *Direct Energy Conversion - Fundamentals of Electric Power Production*, Oxford University Press, Inc., New York, **1997**.
- [106] R. M. Ormerod, *Chemical Society Reviews* **2003**, 32, 17.
- [107] P. Holtappels, U. Vogt, T. Graule, *Advanced Engineering Materials* **2005**, 7, 292.
- [108] J. S. Becker, U. Breuer, J. Westheide, A. I. Saprykin, H. Holzbrecher, H. Nickel, H. Dietze, *Fresenius Journal Of Analytical Chemistry* **1996**, 355, 626.
- [109] J. S. Becker, J. Westheide, A. I. Saprykin, H. Holzbrecher, U. Breuer, H. J. Dietze, *Mikrochimica Acta* **1997**, 125, 153.
- [110] J. T. Westheide, J. S. Becker, R. Jaeger, H.-J. Dietze, J. A. C. Broekaert, *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry* **1996**, 11, 661.
- [111] I. Schaumann, Diplomarbeit, *Charakterisierung von polymeren Schichtsystemen*, Universität Hannover (Hannover), **2006**.

## Geräteverzeichnis

### Laser-Ablationssystem

|                    |   |
|--------------------|---|
| Gerätebezeichnung: | UP 213 (Firma: New Wave Research Co. Ltd.)  |
| Charakteristiken:  | Nd:YAG-Laser; frequenzverfünffacht auf 213 nm<br>Pulslänge 3-5 ns; 2-2,5 mJ Leistung; Spotgrößen: 4-350 $\mu\text{m}$ ;<br>Repetitionsrate: 1-20 Hz (diskontinuierlich);<br>Transportgas: Argon<br>Software: MEO Laser; Version 1.9.0.0 |

### ICP-MS

|                    |  |
|--------------------|--|
| Gerätebezeichnung: | Thermo X7 (Firma: Thermo Electron Corporation)                     |
| Massenfilter       | Quadrupol  |
| Detektor           | Dualer Kanalelektronenvervielfacher (Puls-Count- und Analog-Modus) |
| Zerstäuber         | Meinhard   |
| Probenzuführung    | LASER-Ablation   |
| Software           | Plasma-Lab Version 2.2.3.124                                       |
| Plasmaleistung     | 1200 W   |

### Mikro-RFA

|                   |  |
|-------------------|--|
| Gerätebezeichnung | Eagle $\mu$ Probe II (Firma: EDAX, Vertrieb durch Röntgenanalytik Messtechnik GmbH)          |
| Röntgenröhre      | Beschleunigungsspannung 10-40 [keV]<br>Filamentstrom 20-1000 $\mu\text{A}$<br>Rhodium-Target |
| Auswertesoftware  | EDAX Vision 32   |
| Detektor          | Si (Li)-Detektor   |

### Röntgenoptik

|                        |  |
|------------------------|--|
| Typbezeichnung         | Polykapillaroptik (Firma: XOS)   |
| Geometrische Parameter | Länge [mm]: 80,2<br>Fokusabstand [mm]: 8,9<br>Maximaler Durchmesser der Optik[mm]: 4 (ungekapselt)<br>Durchmesser des Ausgangsquerschnitts [mm]: 4,6 (cover) |
| Brennfleckgröße        | ca. 50 $\mu\text{m}$ (5,9 keV)   |

**Rasterelektronen-Mikroskop**

|                   |  |
|-------------------|--|
| Gerätebezeichnung | XL 30 (Firma: Philips Electronics)   |
| Spannung          | 1-30 kV  |
| Charakteristiken  | Wolfram-Glühkatode; Elemente mit $Z > 5$ bestimmbar                              |
| Auswertesoftware  | Genesis Spectrum, vs. 4.61<br>EDAX ZAF Quantification (standardlos) Version 2.50 |
| Detektor          | Si (Li)- Halbleiterdetektor  |

**PIXE**

|                    |   |
|--------------------|---|
| Gerätebezeichnung: | LIPSION High Energy Ion-Nanoprobe (Eigenbau), Universität Leipzig,<br>Institut für experimentelle Physik II |
| Protonenenergie    | 2,25 MeV Protonen   |
| Strahlbreite       | etwa 500 nm<br>Ladungsmenge 0,5 $\mu\text{C}$   |
| Detektor           | HPGe-Detektor, spektrale Auflösung 150 eV bei 5,9 keV<br>60 $\mu\text{m}$ PE-Filter                         |
| Auswertesoftware   | Geopixe II  |

**ICP-OES**

|                   |   |
|-------------------|---|
| Gerätebezeichnung | Spectroflame M (Firma: Spectro Analytical Instruments)                                    |
| Optik             | Vier Polychromatoren, ein Monochromator mit Stickstoffspülung                             |
| Probenzuführung   | peristaltische Pumpe, 2,2 ml/min  |
| Zerstäuber        | Cross-flow  |
| Plasmagasflüsse   | 55 Skalenteile Kühlgas<br>25 Skalenteile Hilfgas<br>75 Skalenteile Zerstäubergas, 2,7 bar |
| Leistung          | 1200 Watt   |
| Beobachtungshöhe  | 14,3 mm   |

**Weißlicht-Interferometer**

|                   |  |
|-------------------|--|
| Gerätebezeichnung | μ-Surf (Firma: Nanofokus)  |
| Charakteristiken  | Stellweg Schrittmotor 150 nm<br>CCD-kamera mit 1024 x 1024 pixel<br>Arbeitsabstand 0,66 mm |
| Lichtquelle       | 100 Watt Xenon Lichtquelle   |
| Objektiv          | 320-S, 50 fach Vergrößerung<br>Messfeld 320*309 μm <sup>2</sup><br>Vert. Auflösung 2 nm    |
| Auswertesoftware  | Nanofocus Microsurf Vs. 6.1  |

**3D-Mikro-RFA : Aufbau am BESSY II***Röntgenoptik im Anregungskanal*

|                        |  |
|------------------------|--|
| Typbezeichnung         | Minilense 51mls03 (Firma: IFG); halbiert und damit effektiv eine Halblinse   |
| Geometrische Parameter | Länge [mm]: 74<br>Fokusabstand [mm]: 7,4 ± 0,2<br>Durchmesser Eingangsquerschnitt [mm]: 6,7 (structure); 7,5 (cover)<br>Durchmesser Ausgangsquerschnitt [mm]: 2,5 (structure); 2,7 (cover) |
| Brennfleckgröße        | zwischen 36 μm (3 keV) bis 20 μm (30 keV) - FWHM, mit 5 μm-Blende, Abstand 4 mm  |
| Intensitätsgewinn      | 1367fach (3 keV) bis 758fach (30 keV) (im Vgl. zu 5 μm Blende)   |

*Röntgenoptik im Detektionskanal*

|                        |  |
|------------------------|--|
| Typbezeichnung         | Polykapillar-Halblinse 58mkl 01 (Firma: IFG)   |
| Geometrische Parameter | Länge: 12,8 mm<br>Fokusabstand: 4 ± 0,1 mm<br>Durchmesser Eingangsquerschnitt [mm]: 2,1 (structure); 3,5 (cover)<br>Durchmesser Ausgangsquerschnitt [mm]: 1 (structure); 1,6 (cover) |
| Brennfleckgröße        | 17 μm (5 keV) bis 16 μm (15 keV) - FWHM, mit 5 μm-Blende, Abstand 4 mm   |
| Intensitätsgewinn      | 300fach (im Vgl. zu 5 μm Blende)   |

*Detektor*

Si(Li)-Detektor, Fa. Röntec

**3D-Mikro-RFA : Laboraufbau***Röntgenröhre*

|                  |   |
|------------------|---|
| Typbezeichnung   | MCB;40-1BMo (Firma: RTW)  |
| Charakteristiken | Maximalspannung: 40 kV<br>Maximalleistung: 30 W<br>Targetmaterial: Molybdän |

*Röntgenoptik im Anregungskanal*

|                        |   |
|------------------------|---|
| Typbezeichnung         | Polykapillar-Volllinse 02MLS06 (Firma: IFG)   |
| Geometrische Parameter | Länge [mm]: 53,6<br>Fokusabstand [mm]: $22,2 \pm 0,1$<br>Durchmesser des Eingangsquerschnitts [mm]: 5,3 (structure); 7,2 (cover)<br>Durchmesser des Ausgangsquerschnitts [mm]: 3,2 (structure); 5,5 (cover) |
| Brennfleckgröße        | 85 $\mu\text{m}$ (8 keV) bis 65 $\mu\text{m}$ (19 keV) - FWHM, mit 5 $\mu\text{m}$ -Blende, Abstand 4 mm  |

*Röntgenoptik im Detektionskanal*

|                        |   |
|------------------------|---|
| Typbezeichnung         | Polykapillar-Halblinse 28mk1112 (Firma: IFG)  |
| Geometrische Parameter | Länge [mm]: 23,1<br>Fokusabstand [mm]: 16<br>Durchmesser Eingangsquerschnitt [mm]: 4,3 (structure); 5 (cover)<br>Durchmesser Ausgangsquerschnitt [mm]: 2,5 (structure); 3 (cover)<br>Brennfleckgröße [ $\mu\text{m}$ ]: 15-20 |

*Detektor*

Si(Li)-Detektor, Fa. Röntec

**Trennmaschine**

|                   |                                      |
|-------------------|--------------------------------------|
| Gerätebezeichnung | Phoenix Beta (Firma: Buehler)        |
| Charakteristiken  | 30-600 U/min<br>Motorleistung 0,2 kW |

## Lebenslauf

Rainer Dargel

geb. 21.08.1976 in Bremerhaven

ledig

- 1982-1995      Grundschule und Gymnasium in Bremerhaven,  
Abschluss „Allgemeine Hochschulreife“
- 1996 – 1997    Diplomstudium Physik an der Universität Bremen,  
anschließend Fachrichtungswechsel
- 1997 - 2003    Diplomstudium Chemie an der Universität Hannover,  
Diplomarbeit zum Thema: „Bestimmung von Schichtdicken  
und Untersuchung von Oberflächeneffekten mit Mikro-RFA“,  
Abschluss „Diplom-Chemiker“
- 2003-2007     Promotionsstudium, Dissertationsthema: „Charakterisierung  
von modernen Schichtsystemen und Entwicklung neuer  
Bestimmungsverfahren für deren Zusammensetzung“

## Bisherige Veröffentlichungen

### Artikel

- C. Vogt, R. Dargel, C. Täschner, K. Bartsch; „Schichtdickenmessung mit Mikro-RFA“; GIT-Laborfachzeitschrift; (7) 683-685; 2004
- C. Vogt, R. Dargel; „Determination of layer thickness with Mikro-XRF“; Applied Surface Science 2005, 252, 53
- R. Dargel, M. Azeroual, B. Mogwith, J. Janek, C. Vogt; “Nondestructive analysis of silver selenide films obtained by Pulsed-Laser-Deposition (PLD) with Micro-XRF”; Journal of Materials Science (akzeptiert)

### Posterpräsentationen

- R. Dargel, M. Azeroual, C. Vogt, „Kontrolle von PLD-Silberselenidschichten mit Mikro-RFA“; 3. BAM-Line-Seminar; 2004
- I. Mantouvalou, W. Malzer, L. Lühl, B. Kanngießer, I. Schaumann, R. Dargel, C. Vogt; „Reconstruction of stratified materials by means of 3D-micro-xray-fluorescence spectroscopy“; BESSY-User-Meeting; 2006
- F. Witte, R. Dargel, K. Bechstein, U. Schade, C. Vogt; „Synchrotron based IR-Microspectroscopy – A tool for detection of organic structures in the vicinity of implanted magnesium alloys“; Fest der Wissenschaften der Universität Hannover, Tag der Forschung; Hannover; 2006.
- F. Witte, R. Dargel, K. Bechstein, U. Schade, C. Vogt: „Synchrotron based IR-Microspectroscopy – A tool for the detection of organic structures in the vicinity of implanted magnesium alloys“; 52nd Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society; Paper No 0938; Chicago; 2006

### Sonstiges

- R. Dargel, K. Bechstein, F. Witte, U. Schade, C. Vogt; Determination of organic structures in the vicinity of implanted magnesium alloys with synchrotron based IR-Micro-Spectroscopy; BESSY-Jahresbericht; 2005
- Vortrag „Detection of trace impurities in CIGS-Solar cells by LA-ICP-MS“, Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Taormina, 2007