

Kapitel 7

Wachstumsprozesse

In diesem Kapitel soll der Wachstumsprozeß von Zn(Se,OH)-Pufferschichten auf CIGSS-Absorbersubstraten vorgestellt werden. Dazu ist es zunächst notwendig, die Lösung des chemischen Bades zu analysieren, um festzustellen, welche Prozesse in Lösung während der Pufferschichtdeposition ablaufen und welche Spezies gebildet werden. Diese Untersuchungen werden mittels TEM und EDX durchgeführt. Ein Vergleich mit der Struktur der Zn(Se,OH)-Pufferschicht erlaubt Rückschlüsse auf das Wachstum. Unter Berücksichtigung von Modellen aus der Literatur wird in dieser Arbeit ein Modell für das Wachstum von Zn(Se,OH)-Pufferschichten aufgestellt. Dabei wird ebenso auf Veränderungen an der Oberfläche des Absorbers während der Zink-Vorbehandlung bzw. Pufferschichtdeposition eingegangen. Abschließend wird ein Vergleich zwischen trockenen und naßchemischen Depositionsverfahren gezogen.

7.1 Analyse des Niederschlags im chemischen Bad

Nach Zugabe von Se zum chemischen Bad, beginnt während des Zn(Se,OH)-Wachstums eine Trübung der Lösung einzusetzen und ein Niederschlag auszufallen (Kapitel 3). Zur Analyse dieses Niederschlags wurde nach dem Ende der Zn(Se,OH)-Pufferschichtdeposition etwas Lösung entnommen, mehrmals mit Alkohol und Wasser gereinigt, zentrifugiert und anschließend getrocknet. Das hierbei erhaltene weiße Pulver wurde auf ein Cu/C-Gitter aufgebracht und im TEM untersucht. Ein Teil des Pulvers wurde in Giesharz eingebettet, um Ultradünnschnitte für die Analyse mittels HR-TEM zu erzeugen.

Abbildung 7.1 zeigt eine TEM-Aufnahme der gereinigten Zn(Se,OH)-Lösung, die nach der Deposition einer Zn(Se,OH)-Pufferschicht entnommen wurde, sowie zwei EDX-Spektren, die aus den zwei im Bild sichtbaren, unterschiedlichen Bereichen stammen (Bereich 1 und Bereich 2). In Bereich 1 sind dunkel erscheinende 'Clusteragglomerate' zu erkennen, Bereich 2 enthält einen feinen Belag, der z.T. auch auf der Oberfläche der 'Cluster' zu finden ist.

In EDX-Spektrum a) aus Bereich 1 sind vor allem Linien der Elemente Zn und Se zu sehen. Die 'Cluster' sind jedoch Se-arm, das berechnete Verhältnis Se/Zn beträgt 0.7. Daneben ist Si, Ca und O in geringeren Mengen detektierbar. Es wird vermutet, daß diese Elemente vor allem

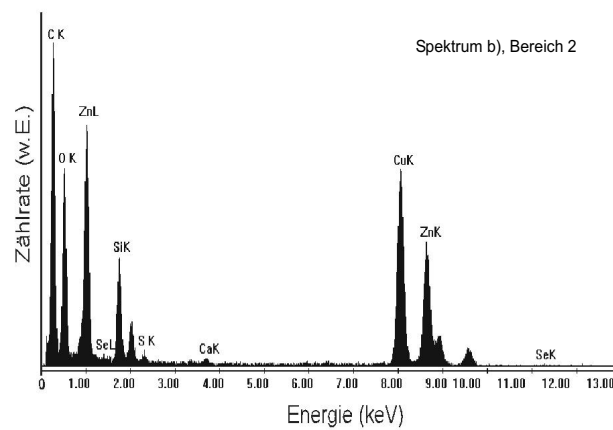
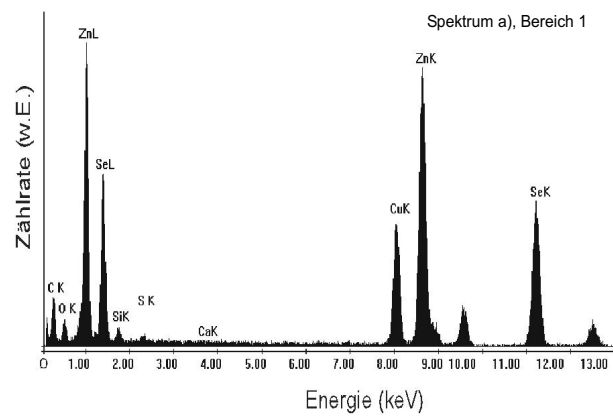
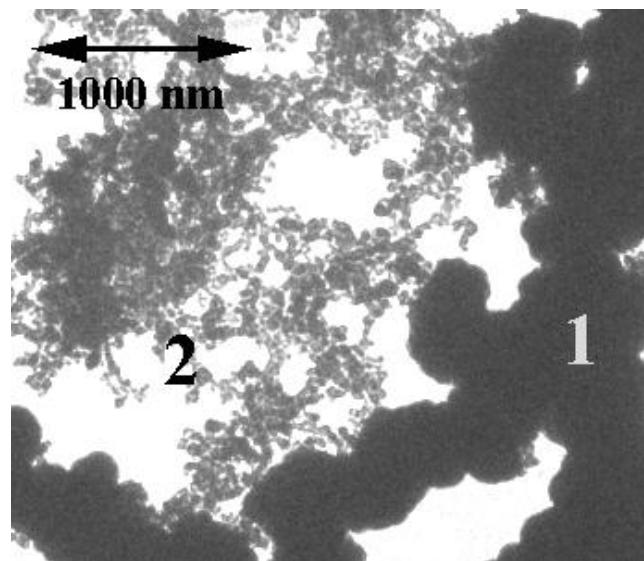


Abbildung 7.1: TEM-Übersichtsaufnahme von der gereinigten chemischen Badlösung, die nach einer Zn(Se,OH)-Pufferschichtdeposition entnommen wurde und auf einem Cu/C-Gitter aufgebracht wurde. Daneben sind zwei EDX-Spektren zu sehen. Spektrum a) stammt aus Bereich 1 ('Clusteragglomerate'), Spektrum b) aus Bereich 2 (feiner Belag).

vom Glassubstrat stammen, das den Absorber trägt und dessen Oberfläche im chemischen Bad angelöst wird. Der beobachtete Schwefel kann entweder auf eine Freisetzung aus dem Absorbersubstrat zurückgeführt werden oder auf Rückstände von ZnSO_4 , das durch den Reinigungsprozeß nicht ausgewaschen werden konnte. Cu und C stammen vom Gittersubstrat, auf das die Probe aufgebracht wird.

Das EDX-Spektrum b) des Belags aus Bereich 2 zeigt dagegen kein Se-Signal. Zn ist jedoch weiterhin detektierbar und das Sauerstoff-Signal nimmt deutlich an Intensität zu. Es wird daher vermutet, daß der Belag im wesentlichen aus den Elementen Zn und O besteht. Darüberhinaus werden Linien der Elemente Si und Ca beobachtet. Sie sind auf Verschmutzung der Lösung durch das Glassubstrat zurückzuführen.

Um die Kristallstruktur des jeweiligen Bereichs sichtbar zu machen und auf die Modifikation zu schließen, wird eine Analyse mittels HR-TEM durchgeführt. Abbildung 7.2 a) zeigt eine Hochauflösung von Bereich 2 aus Abbildung 7.1. Für Bereich 1 ist aufgrund der Dicke der 'Clusteragglomerate' keine direkte Hochauflösung möglich. Stattdessen werden Ultradünnschnitte der eingebetteten $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Lösung verwendet (Abbildung 7.2 b)).

Abbildung 7.1 a) zeigt kleine Kristallite mit einer Ausdehnung von ca. 5 nm. Die Analyse der

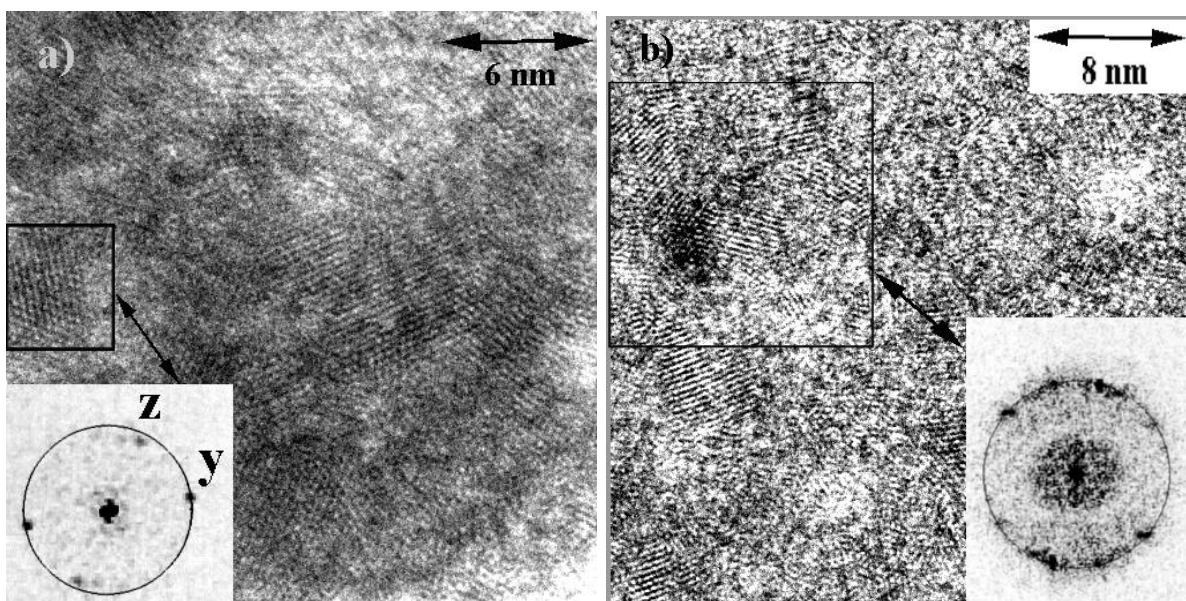


Abbildung 7.2: HR-TEM-Aufnahme von Bereich 2 (feiner Belag) aus Abbildung 7.1 (a) und HR-TEM-Aufnahme eines Ultradünnschnitts der in Giesharz eingebetteten, gereinigten Ausfällung des chemischen Bades nach einer $\text{Zn}(\text{Se},\text{OH})$ -Pufferschichtdeposition (b). Dargestellt ist jeweils das aus der Fourieranalyse erhaltene Beugungsbild des gekennzeichneten Bereichs.

Fouriertransformation ergibt intensitätsschwache Reflexe (Reflex z) mit einem Netzebenenabstand von $d = 0.28$ nm und intensitätsstarke Reflexe (Reflex y) mit einem Netzebenenabstand von $d = 0.26$ nm. Sie schließen einen Winkel von ca. 50° ein. Reflex z kann den (002)-Netzebenen und Reflex y den (101)-Netzebenen in hexagonalem ZnO zugeordnet werden, was mit der anhand von EDX gefundenen Zusammensetzung übereinstimmt (EDX-Spektrum b) aus Abbil-

dung 7.1). Die Literaturwerte für die Netzebenenabstände liegen etwas unter den gemessenen. Für die (002)-Netzebenen (Reflex z) beträgt $d_{Lit} = 0.261$ nm, für die (101)-Netzebenen (Reflex y) ist $d_{Lit} = 0.248$ nm (hexagonales ZnO, JCPDS 80-74).

Die Hochauflösung des Ultradünnschnitts in Bild b) zeigt ein ähnliches Bild wie die Zn(Se,OH)-Pufferschicht in Abbildung 6.10. Es stellt eine Agglomeration von ca. 5 nm großen Kristalliten dar. Das aus der Fouriertransformation erhaltene Beugungsbild zeigt eine Vielzahl von Reflexen mit einem mittleren Netzebenenabstand von $d = 0.33$ nm. Die Reflexe sind nicht eindeutig zuzuordnen, so daß wie zuvor neben der hexagonalen Modifikation auch das Auftreten der kubischen Kristallmodifikation möglich ist.

Schlußfolgerung und Diskussion Der Niederschlag, der im chemischen Bad während der Zn(Se,OH)-Pufferschichtdeposition ausfällt, besteht zum einen aus einem 'Clusteragglomerat' von ZnSe-Nanopartikeln, die eine Größe von ca. 5 nm und hexagonale oder kubische Kristallstruktur aufweisen. Der Netzebenenabstand beträgt $d = 0.33$ nm. Das Se/Zn-Verhältnis der Cluster beträgt 0.7, wie es auch für das Verhältnis in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht mittels ERDA-Messungen (Kapitel 5.2) und EDX-Messungen (Kapitel 6.2) gefunden werden konnte.

In Lösung liegt ein Anteil von Zn(OH)₂ vor, das aus den in hoher Konzentration vorliegenden Zn-Ionen in alkalischem Medium entsteht (Kapitel 3, Reaktionsgleichung (3.4)). Es wird angenommen, daß Zn(OH)₂ in Lösung keine Cluster bildet, sondern nur kleine Nanopartikel existieren. Diese Partikel können sich während dem Waschen, Zentrifugieren und Trocknen der Lösung für die Untersuchung im TEM zu ZnO umformen. ZnO-Nanopartikel werden als feiner Belag in den TEM-Aufnahmen sichtbar.

7.2 Wachstumsmodelle für Pufferschichten

Zunächst soll in diesem Abschnitt das Oberflächenmodell von Cahen und Noufi vorgestellt werden [Cah89]. Anschließend werden die Effekte des chemischen Bades an der Absorberoberfläche diskutiert [Kro00]. Unter Berücksichtigung der Modelle aus der Literatur wird die Bedeutung einer naßchemischen Abscheidung der Pufferschicht erläutert und ein Modell für die Oberflächenmodifikation des Absorbers während der Zink-Vorbehandlung sowie ein Wachstumsmodell für die Zn(Se,OH)-Pufferschicht diskutiert.

7.2.1 Oberflächenmodell des Absorbers

In Abbildung 7.3 ist schematisch ein möglicher Vorgang einer Sauerstoffreaktion an der Absorberoberfläche nach Cahen und Noufi dargestellt [Cah89]. Nach der Herstellung des Absorbermaterials im Vakuum wird angenommen, daß an der Oberfläche Indiumatome vorhanden sind, die nur dreifach koordiniert sind und ein nicht-abgesättigtes Elektronenpaar besitzen. Dort existiert eine Selenfehlstelle V_{Se} , die als Donator wirkt. Werden die Elektronen an das Leitungsband abgegeben, ist die Fehlstelle ionisiert und die Oberfläche ist positiv geladen. Eine positive Oberflächenladung sorgt dafür, daß die Grenzfläche des Absorbers invertiert wird. Die Inversion der

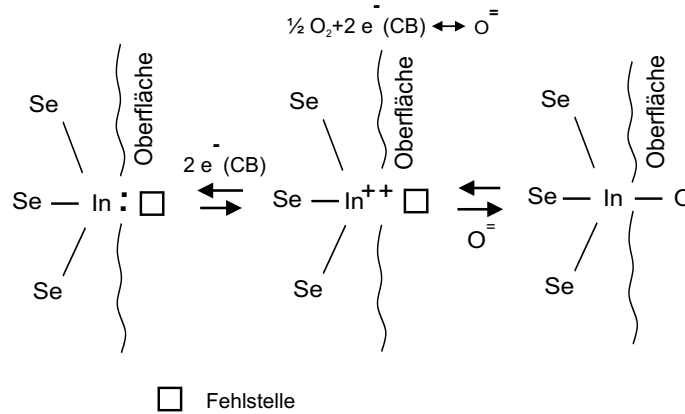


Abbildung 7.3: Darstellung einer möglichen Sauerstoffreaktion an der Absorberoberfläche nach Cahen und Noufi [Cah89]. Durch die Ionisierung einer Selenfehlstelle V_{Se} kann die Oberfläche des Absorbers positiv geladen werden. Findet eine Chemisorption von Sauerstoff statt, so werden zwei Elektronen für die Bindung zu In benötigt, die aus dem Leitungsband (CB) zur Verfügung gestellt werden. V_{Se} wird neutralisiert und die positive Oberflächenladung geht zurück.

Grenzfläche in Chalkopyritsolarzellen ist notwendig, um hohe Wirkungsgrade zu erreichen. Das wird in Kapitel 8 und 10 deutlich. Tatsächlich wurde eine Inversion der Grenzfläche an CIGS-Absorbern im Vakuum nach dem Herstellungsprozeß festgestellt [Sch93, Kro00].

Wird der Absorber nach dem Herstellungsprozeß aus dem Vakuum an Luft gebracht, so bildet sich an der Oberfläche eine O-In-Bindung. Die Selenfehlstellen werden durch Sauerstoffatome besetzt. Für die Bildung der O-In-Bindung sind zwei Elektronen nötig, die aus dem Leitungsband zur Verfügung gestellt werden können. Dadurch wird die positive Oberflächenladung verringert und die Inversion der Grenzfläche geht zurück. Aufgrund der hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen In und O geht die negative Ladung teilweise auf den Sauerstoff über. Sauerstoff auf einer Selenfehlstelle wirkt deshalb wie ein Akzeptor [Kro98]. Der Effekt der Chemisorption von Sauerstoff ist an der Absorberoberfläche somit unerwünscht, da dadurch die Inversion der Grenzfläche zurückgeht.

Wird der Absorber nun in das chemische Bad gebracht, so wird die Sauerstoffschicht entfernt. Die positive Oberflächenladung und damit die Inversion der Grenzfläche werden wieder hergestellt. Von Ammoniak allein wurde berichtet, daß bereits Oxide an $CuInSe_2$ -Oberflächen entfernt werden [Kes92]. Eine stark reduzierende Wirkung ist von Hydrazin bekannt [Aud51]. Metalloxidoberflächen konnten damit in den metallischen Zustand zurückversetzt werden [Lit86]. An $CuInSe_2$ -Oberflächen wurde festgestellt, daß Hydrazin eine vorhandene Oxidschicht entfernt [Zur87].

7.2.2 Heterogener und homogener Wachstumsprozeß

Für den Wachstumsprozeß der Pufferschicht im chemischen Bad werden in der Literatur verschiedene Mechanismen diskutiert. Grundsätzlich wird zwischen einem 'ion-by-ion'- und einem 'cluster-by-cluster'-Wachstumsprozeß unterschieden, d.h. zwischen heterogener Nukleation an einer Substratoberfläche und homogener Nukleation in Lösung [Fro95, Lin99] (Abbildung

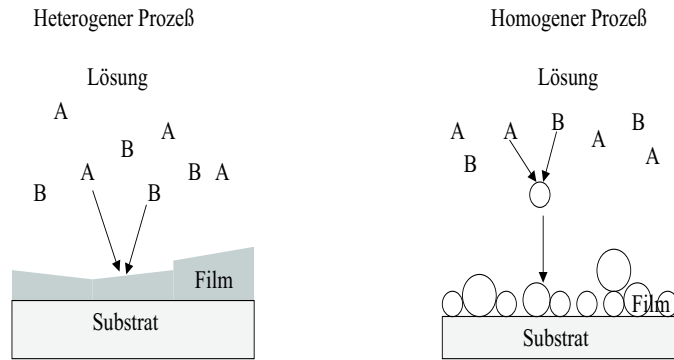


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung des heterogenen und homogenen Wachstumsprozesses. Beim heterogenen Prozeß reagieren Spezies A und B direkt an der Substratoberfläche. Eine der beiden Spezies wird dort adsorbiert und reagiert mit der anderen. Beim homogenen Prozeß findet eine Reaktion von Spezies A und B in der Lösung statt. Das Reaktionsprodukt lagert sich anschließend an der Substratoberfläche an. Es kann außerdem zu einer Agglomeration von Partikel kommen, die in der Lösung ausfallen.

7.4). Beim heterogenen Wachstumsprozeß wird davon ausgegangen, daß das Wachstum der Pufferschicht direkt an der Substratoberfläche stattfindet. Eine Spezies wird dort adsorbiert und reagiert mit einer anderen. Die Oberfläche kann dabei als Katalysator oder Wachstumskeim dienen [Lin99]. Die Konzentration der Spezies muß dabei das Löslichkeitsprodukt nicht überschreiten werden, was bedeutet, daß keine Ausfällung stattfindet.

Der homogene Wachstumsprozeß beginnt im Volumen der Lösung. Dort werden Partikel gebildet, die sich dann auf der Substratoberfläche anlagern. Die Bildung von Partikel in Lösung findet vornehmlich statt, wenn die Konzentration der Spezies das Löslichkeitsprodukt überschreitet. In diesem Fall kann es auch zu einer Clusteragglomeration der homogen gebildeten Partikel kommen. Sie fallen in Lösung aus und stehen für das Schichtwachstum nicht mehr zur Verfügung, da es mit zunehmender Clustergröße wahrscheinlicher wird, daß die Cluster in Lösung bleiben [Bay02]. Der Fällungsprozeß steht also in Konkurrenz zum Wachstum der Pufferschicht. Deshalb sollte der Fällungsprozeß bei Deposition einer Pufferschicht möglichst langsam und zeitverzögert erfolgen.

Der vorherrschende Wachstumsprozeß und die Wachstumsrate im chemischen Bad sind abhängig vom verwendeten Material. Außerdem spielen Konzentrationsverhältnisse, Temperatur, pH-Wert und die Art der Substratoberfläche eine Rolle [Cha00c].

Für CdS wird ein heterogener Wachstumsprozeß vorgeschlagen. Dabei werden Cadmiumhydroxidspezies an der Substratoberfläche adsorbiert und reagieren dort mit Thioharnstoff zu CdS [OB93]. Dieser Wachstumsprozeß führt auf Kohlenstofffilmen zu Kristallitgrößen von 20 - 80 nm [Fro95]. Auf CIGS-Absorbern wird von epitaktischem Wachstum berichtet [Nak00a].

Im Volumen des chemischen Bades von CdS werden mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie dagegen nur Kristallite in der Größenordnung 2 - 10 nm gefunden [Fro95]. Würde ein homogenes Wachstum der Schicht erfolgen, so müßten die Kristallite in der aufgewachsenen CdS-Schicht dieselbe Größenordnung haben. Ein homogener Prozeß wird

deshalb außer Betracht gelassen.

Für ZnSe-, ZnS- und In(OH)S-Pufferschichten hingegen wird davon ausgegangen, daß der homogene 'cluster-by-cluster'-Prozeß das Wachstum der Schicht dominiert [Fro95, Don95, Bay02]. Ein gleichzeitig stattfindender heterogener Wachstumsprozeß wird jedoch nicht ausgeschlossen und es wird vermutet, daß er zumindest bei Depositionsbeginn einen Beitrag zum Schichtwachstum leistet [Cha00b]. Die Größe der Kristallite, die in Lösung und in den aufgewachsenen Film gefunden werden, entsprechen sich und sind wesentlich kleiner als in CdS-Filmen. Der Kristallitdurchmesser liegt bei 10 nm.

Für den Ablauf des Schichtwachstums bei alternativen Pufferschichten werden in der Literatur verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Untersuchungen liegen vor allem zu ZnS vor. Dona

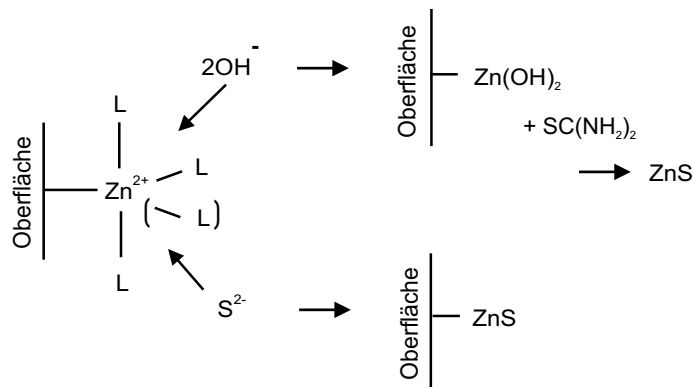


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung verschiedener in der Literatur vorgeschlagener Reaktionswege für den Ablauf des heterogenen Wachstumsprozeß von ZnS. L bezeichnet die Liganden des Zinkkomplexes. Im Fall eines Zink-Hydrazin-Komplexes sind dies 3, im Fall eines Zink-Ammoniak-Komplexes 4. [Don94, Mok95].

et al. [Don94] gehen davon aus, daß der heterogene Prozeß über Komplexe stattfindet. Diese adsorbieren an der Substratoberfläche und reagieren mit Schwefel zu ZnS (Abbildung 7.5). Eine entscheidende Rolle für das Wachstum spielt hier die Zugabe von Hydrazin, ohne das inhomogene Schichten und niedrige Wachstumsraten beobachtet wurden. Deshalb wird angenommen, daß aufgrund der niedrigeren Koordinationsnummer des Hydrazinkomplex (drei Liganden, Reaktionsgleichung 3.2) im Vergleich zum Ammoniakkomplex (vier Liganden, Reaktionsgleichung 3.3) eine Reaktion des Komplexes mit Schwefelionen sterisch ungehinderter abläuft [Don94].

Andere Autoren gehen davon aus, daß OH^- -Ionen eine Schlüsselrolle spielen und mit einem adsorbierten Zink-Ammoniak-Komplex zu $Zn(OH)_2$ reagieren (Abbildung 7.5). Dies wird dann im einem weiteren Reaktionsschritt zu ZnS umgewandelt [Mok95]. Denkbar wäre auch eine Adsorption von OH^- -Ionen an der Substratoberfläche, anschließende Reaktion mit einem Zinkkomplex zu $Zn(OH)_2$ und Umwandlung zu ZnS [Ola99].

Für den homogenen Wachstumsprozeß wird eine Reaktion freier Zinkionen Zn^{2+} mit Schwefelionen S^{2-} im Volumen der Lösung vorgeschlagen [Don94]. Das entstandene ZnS lagert sich

anschließend an die Substratoberfläche an. Dieser Prozeß geht bei der Abscheidung von ZnS schneller vonstatten als der heterogene [Don94]. Dadurch kann die Dominanz des homogenen Wachstumsprozesses im Fall des ZnS erklärt werden.

7.2.3 Modell für das Wachstum von Zn(Se,OH)-Pufferschichten

In dieser Arbeit wurde festgestellt, daß während der Zink-Vorbehandlung eine bis zu 5 nm dicke Zn(OH)₂/ZnO-Schicht auf die Absorberoberfläche aufwächst (Kapitel 4 und 6.2). Diese Schicht ist jedoch nicht kristallin, sondern besitzt eine amorphe Modifikation, wie mit Hilfe von HR-TEM-Untersuchungen festgestellt werden konnte.

Bevor der Absorber in das chemische Bad gebracht wird, existiert eine Oxidschicht an der

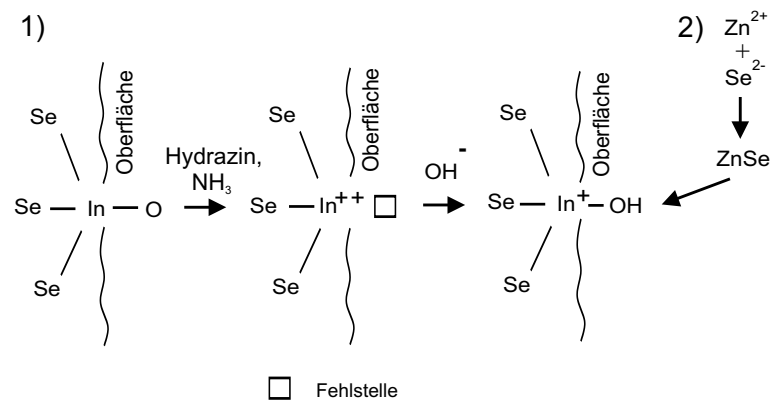


Abbildung 7.6: Schematische Darstellung des Oberflächenprozesses während der Zink-Vorbehandlung (Prozeß 1) und des homogenen Wachstumsprozesses (Prozeß 2), der während der Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht den Hauptbeitrag zum Schichtwachstum ausmacht.

Absorberoberfläche (Abbildung 7.6). Da im chemischen Bad während der Zink-Vorbehandlung Hydrazin- und Ammoniakanteile vorhanden sind, wird angenommen, daß die Oxidschicht von der Absorberoberfläche entfernt wird (Prozeß 1). Die Oberfläche ist nun wieder positiv geladen und invertiert. Da der pH-Wert während der Zink-Vorbehandlung bzw. der Pufferschichtdeposition bei 10 liegt, wird nun vorgeschlagen, daß im chemischen Bad negative Ionen wie z.B. OH⁻-Ionen an der Absorberoberfläche chemisorbieren. Eine Anlagerung von OH⁻-Ionen ist aufgrund der Coulombschen Anziehungskraft zwischen positiver Oberfläche und negativen OH⁻-Ionen plausibel. Die OH⁻-Ionen liefern jeweils ein für die Bindung notwendiges Elektron. Da Indium normalerweise vierfach koordiniert ist, bleibt die Oberfläche positiv geladen und damit invertiert.

Sich in Lösung befindendes Zn(OH)₂ kann über Wasserstoffbrückenbindungen an die angelagerten OH⁻-Ionen gebunden werden. Solche Bindungen sind in Zn(OH)₂-Schichten wahrscheinlich [Fis]. Darüberhinaus kann eine Reaktion der an der Oberfläche angelagerten OH⁻-Ionen mit einem Zinkkomplex (Ammoniakkomplex oder Hydrazinkomplex) und weiteren OH⁻-Ionen aus der Lösung zu Zn(OH)₂ stattfinden, wie von Oladeji angenommen [Ola99].

Wird nach Ende der Zink-Vorbehandlung dem chemischen Bad Selenharnstoff für die

Zn(Se,OH)-Pufferschichtdeposition zugegeben, so kann ein Teil der Zn(OH)₂-Schicht, die während der Zink-Vorbehandlung aufgewachsen ist, in ZnSe umgewandelt werden. Dies kann den Wachstumsprozeß am Anfang der Zn(Se,OH)-Pufferschichtdeposition beeinflussen.

Für den Hauptwachstumsprozeß wird jedoch ein homogener Prozeß vorgeschlagen: Aufgrund der Tatsache, daß in Zn(Se,OH)-Pufferschichten und in der Abscheidelösung des chemischen Bades Kristallite mit sehr ähnlicher Komposition, Größe und Kristallstruktur gefunden werden (Kapitel 6.2 und 7.1), wird angenommen, daß sich ZnSe-Kristallite mit einer Größe von ca. 5 nm in Lösung aus freien Zn²⁺- bzw. Se²⁻-Ionen bilden und sich auf der Substratoberfläche anlagern (Abbildung 7.6, Prozeß 2, homogener Prozeß). Eine Bildung von ZnSe aus Zinkkomplexen und Se²⁻-Ionen in Lösung kann ebenso stattfinden.

In Zn(Se,OH)-Pufferschichten einer Dicke von 10 nm - 20 nm, wie sie in CIGSS-Solarzellen eingesetzt werden, sind nur einzelne Kristallite sichtbar (Abbildung 6.7 und 6.8). Werden dickere Zn(Se,OH)-Pufferschichten abgeschieden, lagern sich die ZnSe-Kristallite aus der Abscheidelösung nach und nach an. Es findet jedoch nicht ausschließlich eine Anlagerung der ZnSe-Kristallite an die Substratoberfläche statt, sondern es bilden sich gleichzeitig Clusteragglomerate, die als Niederschlag in der Lösung während des Depositionsprozesses sichtbar werden. Nach einer gewissen Zeit sind nur noch große Cluster in Lösung vorhanden und das Se ist verbraucht, so daß das Zn(Se,OH)-Schichtwachstum zum Stillstand kommt.

Neben kristallinen Bereichen werden amorphe Bereiche in der Zn(Se,OH)-Pufferschicht beobachtet (Kapitel 6.1 und 6.2). Aus ERDA-Messungen (Kapitel 5.2), EDX-Messungen (Kapitel 6.2) und PES-Messungen (Kapitel 4) geht hervor, daß die Zn(Se,OH)-Pufferschichten Se-arm sind und Sauerstoff und Wasserstoff vor allem in Form von Hydroxid eingebaut wird. Von den mittels TEM beobachteten amorphen Bereichen wird vermutet, daß sie im wesentlichen aus Zn(OH)₂ bestehen. Das Zn(OH)₂-Wachstum wird an den ZnSe-Kristalliten durch Anlagerung von OH⁻-Ionen ähnlich dem oben an der Absorberoberfläche beschriebenen stattfinden.

Geht der Zn(Se,OH)-Pufferschichtdeposition keine Zink-Vorbehandlung voraus, erfolgt das Entfernen der Oxidschicht als erster Schritt im chemischen Bad vor dem eigentlichen Wachstumsprozeß. Neben OH⁻-Ionen können sich dann Se²⁻-Ionen direkt an die Absorberoberfläche anlagern. So wird ein direktes Wachstum von ZnSe auf der Absorberoberfläche möglich, wie es in Kapitel 6.2 beobachtet worden ist. Daneben findet homogenes ZnSe-Wachstum über die Anlagerung von Nanokristalliten statt, die sich in Lösung gebildet haben.

Vergleicht man nun trockene und naßchemische Depositionsverfahren für die Pufferschicht, so wird klar, warum mit naßchemischen Verfahren die bis jetzt höchsten Wirkungsgrade in Dünnschichtsolarzellen erzielt wurden. Mit trockenen Depositionsverfahren ist die Entfernung der Sauerstoffschicht von der Oberfläche des Absorbers, wie sie durch die Wirkung des chemischen Bades beobachtet wird, schwierig. Eine Anlagerung von OH⁻- bzw. Se²⁻-Ionen an der Absorberoberfläche wie es als Initialschritt für das Wachstum der Zn(OH)₂-Schicht bzw. der Zn(Se,OH)-Pufferschicht vorgeschlagen wird, findet bei trockenen Verfahren nur schwerlich

statt. Eine Inversion der Grenzfläche wird also kaum erreicht, was zu niedrigeren Wirkungsgraden führt. Die einfach durchzuführende naßchemische Methode zählt damit bis heute zu einem leistungsfähigen Instrument der Pufferschichtdeposition. Sie garantiert exzellente Wirkungsgrade in Chalkopyritdünnschichtsolarzellen.

7.3 Zusammenfassung

- Bei der Analyse des während der Zn(Se,OH)-Pufferschichtdeposition ausgefallenen Niederschlags wird deutlich, daß der Niederschlag aus zwei verschiedenen Spezies besteht: zum einen aus 'ZnSe-Clusteragglomeraten', zum anderen aus einem ZnO-Belag.
- HR-TEM-Aufnahmen zeigen, daß die ZnSe-Cluster aus ca. 5 nm großen hexagonalen bzw. kubischen ZnSe-Nanokristalliten bestehen. Der Belag besteht aus ZnO, das in der hexagonalen Modifikation vorliegt. Es wird angenommen, daß das ZnO aus Zn(OH)₂ entsteht, das sich während der Deposition der Zn(Se,OH)-Pufferschicht in der Lösung bildet.
- Für den Wachstumsprozeß der Zn(OH)₂-Schicht aus der Zink-Vorbehandlung und für das Entstehen einer positiven Oberflächenladung wird vorgeschlagen, daß die an der Absorberoberfläche vorhandene Oxidschicht durch die Hydrazin- bzw. Ammoniakanteile im chemischen Bad entfernt wird. OH⁻-Ionen chemisorbieren an der Oberfläche, wobei die Oberfläche positiv geladen bleibt. Zn(OH)₂ bindet über Wasserstoffbrückenbindungen an die angelagerten OH⁻-Ionen bzw. eine Reaktion mit Zinkkomplexen findet statt.
- Die sich in Lösung bildenden ZnSe-Kristallite und die in der Pufferschicht gefundenen Kristallite besitzen die gleiche Größe und Zusammensetzung. Deshalb wird angenommen, daß sich in Lösung bildende ZnSe-Nanokristallite an der Substratoberfläche anlagern. Das Wachstum der Zn(Se,OH)-Pufferschicht findet somit hauptsächlich über einen homogenen Wachstumsprozeß statt, wobei Zn(OH)₂ in die Pufferschicht miteingebaut wird. ZnSe und Zn(OH)₂ liegen jedoch in der Pufferschicht im wesentlichen als zwei getrennte Spezies vor.