

2 GRUNDLAGEN

Die Herstellung dünner Schichten ist durch zahlreiche Methoden möglich [10, 11], wobei oft völlig unterschiedliche Bezeichnungen für ein und dasselbe Beschichtungsprinzip verwendet werden. Besonders verbreitet sind beispielsweise verschiedenste Variationen der traditionellen elektrochemischen Verfahren (ECD) und Methoden der physikalischen Abscheidung aus der Dampfphase. Die letztgenannten Methoden werden im allgemeinen unter dem Begriff PVD (Physical Vapour Deposition) zusammengefaßt, wenn keine chemischen Reaktionen sichtbar sind. Manchmal wird dann jedoch wieder nach Entstehung dieser Dampfphase zwischen Aufdampfprozessen, Kathodenzerstäubungsverfahren (oft auch als Sputtern bezeichnet) und Molekularstrahlepitaxie (MBE) unterschieden. Ähnliche Verfahren, bei denen chemische Veränderungen ablaufen, werden im Unterschied zur PVD dagegen als CVD (Chemical Vapour Deposition) bezeichnet, obwohl keine scharfe Grenze existiert. Neben der chemischen Gasphasenabscheidung seien als Beispiele für weitere chemische Verfahren zur Schichtabscheidung das Tauchverfahren, Festkörper Dampf Reaktionen (SVR) und die Spraypyrolyse genannt. Aufgrund der Kinetik und Transportreaktionen sind diese chemischen Methoden in der Regel wesentlich komplexer als die physikalischen Methoden. Der apparative Verzicht auf Hochvakuum bietet bei chemischen Methoden allerdings oft den Vorteil eines wesentlich geringeren technologischen Aufwandes. Obwohl die Verfahren auf den ersten Blick wenig gemeinsam haben, gibt es einige allgemein anwendbare Modelle zum Wachstum dünner Schichten. Eine Einführung in die wichtigsten Modelle zum Wachstum dünner Schichten gibt der nun folgende Abschnitt.

2.1 Wachstum dünner Schichten

Die Bildung einer dünnen Schicht auf einer Festkörperoberfläche, die im folgenden als Substrat bezeichnet wird, resultiert aus verschiedenen Elementarreaktionen. In Abb.1 sind einige der Prozesse dargestellt, die letztlich zur Schichtbildung führen.

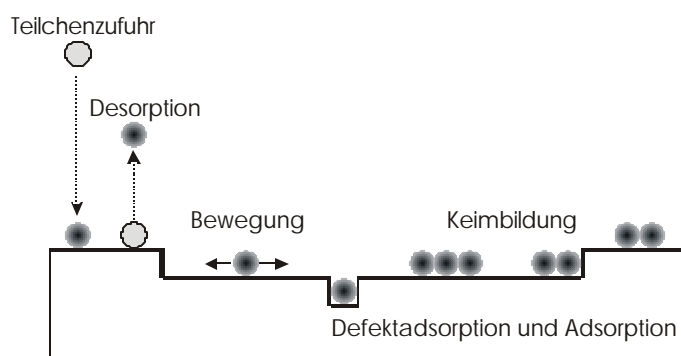


Abb.1: Schematische Darstellung der wichtigsten mikroskopischen Prozesse beim Schichtwachstum.

Das Schichtwachstum resultiert deshalb aus dem Ablauf der folgenden Prozesse:

- Auftreffen mikroskopischer Spezies am Substrat
- Keimbildungsprozesse
- Wachstum der Keime zur Schicht
- Reifungsprozesse

Die Unterscheidung dieser Schritte hat zwar einen formalen Charakter, da sich die einzelnen Schritte zeitlich überlagern [12], ist aber für ein Verständnis der prinzipiellen Vorgänge nützlich. Das Auftreffen einzelner Spezies auf dem Substrat ist eine generelle Voraussetzung für das Schichtwachstum, da ohne Lieferung von Material auf dem Substrat überhaupt kein Wachstum stattfinden kann. Die Menge der Teilchenzufuhr läßt sich durch Kontrolle der Prozeßparameter wie Sputterrate oder Verdampfungstemperatur meist leicht regeln. Ist die Massenzufuhr am Substrat größer als der Abtrag, so kommt es zum Wachstum. Allerdings können auch andere Transportreaktionen, also ein Wärmestrom oder die Lieferung von Katalysatoren, das Schichtwachstum beeinflussen.

Die Bildung eines Niederschlags ist eine Phasenbildung und folgt damit ähnlichen Gesetzen, wie sie für die Kondensation kleiner Tröpfchen oder die Entstehung von Dampfblasen gelten. Aufgrund mechanischer Adhäsion, chemischer Adsorption oder der Van-der-Waals-Kräfte kann es zur Haftung der Spezies am Substrat kommen. Dabei stellen Substrateinflüsse, wie Stufen an der Oberfläche, energetisch begünstigte Positionen dar. Wenn sich die Teilchen nicht solange bewegen, bis sie wieder verdampfen, sondern sich am Substrat oder aneinander lagern und wachstumsfähige submikroskopische Partikel, sogenannte Keime, bilden, kommt es zum Wachstum. Da die Bildung neuer Phasen stets die Existenz dieser Keime voraussetzt, sind die Keimbildungsprozesse für das Wachstum dünner Schichten eine unerläßliche Voraussetzung und steuern das weitere Schichtwachstum. Dabei spielt die Größe der Keime eine wichtige Rolle, da von ihr die Oberflächenenergie und damit die thermodynamische Stabilität der Keime abhängt. Kleine Keime, sogenannte Subkeime, können nicht über längere Zeit existieren, da sie thermodynamisch nicht stabil sind. Nur große Keime, deren Radius den kritischen Keimradius übertrifft, existieren länger. Neben der Größe der wachstumsfähigen Keime, die den kritischen Keimradius übertreffen muß, sind besonders die Oberflächenenergien der Keime γ_K für das folgende Wachstum von Bedeutung [13].

Das Verhältnis zwischen Oberflächenenergie γ_K , Grenzflächenenergie γ^* , sowie der Oberflächenenergie γ_S des Substrat nimmt Einfluß auf den Wachstumsprozeß. Ist die Oberflächenenergie des Substrates größer als die Oberflächenenergie des Beschichtungsmaterials plus Grenzflächenenergie, also $\gamma_S > \gamma^* + \gamma_K$, so sind die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat sehr groß. In diesem Fall baut sich eine Adsorbatlage vollständiger Bedeckung auf dem Substrat auf. Der Aufbau neuer Atomlagen beginnt immer erst dann, wenn die vorherige Lage komplettiert worden ist. Diese Filmbildung durch zweidimensionales Wachstum einzelner Schichten wird als Frank – Van-der-Merwe Lagenwachstum bezeichnet. Im umgekehrten Fall, wenn die Summe aus der Oberflächenenergie im Adsorbat und der Grenzflächenenergie größer ist als die Oberflächenenergie des Substrats, so ist die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat geringer als die Wechselwirkung innerhalb der Adsorbatteilchen. Aufgrund der Mobilität der Adsorbatteilchen auf der Substratoberfläche sammelt sich bei $\gamma_K + \gamma^* > \gamma_S$ dann das Filmmaterial im Verlauf des Wachstums in dreidimensionalen Keimen, die auf dem Substrat Inseln bilden. Dieser Wachstumsmechanismus, bei dem es von Beginn an zur Inselbildung kommt, wird als Volmer-Weber-Wachstum bezeichnet. Neben den Modellen von Lagenwachstum und Inselwachstum beobachtet man in Experimenten manchmal nach schichtweisem Aufwachsen einer oder mehrerer Atomlagen eine nachfolgende Inselbildung. Dieser Fall eines anfänglichen Schichtwachstums mit anschließender Inselbildung wird als Stranski-Krastanov-Wachstum bezeichnet. Die hier vorgestellten Wachstumsmodelle wurden ursprünglich für das Wachstum aus der Gasphase entwickelt, lassen sich aber mit Einschränkungen auf die Kristallbildung aus einer Schmelze oder Lösung übertragen. Der nächste Abschnitt betrachtet die Besonderheiten, die bei der Abscheidung aus einer Lösung zu beachten sind und erläutert das Phänomen der Übersättigung.

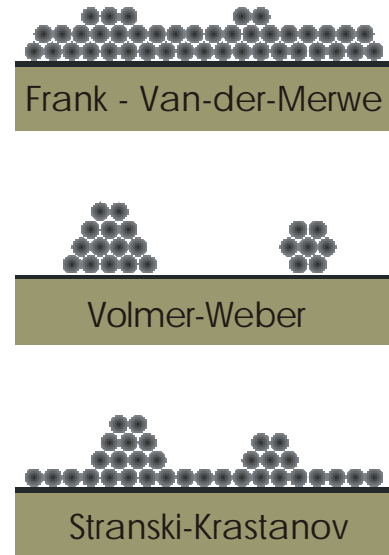


Abb.2: Keimbildungsmodelle als Erklärung für das Auftreten von Schichtwachstum, Inselwachstum und Mischwachstum.

2.2 Übersättigung und Ostwald-Miers-Bereich

Die im vorherigen Abschnitt diskutierten Keimbildungsprozesse lassen sich unter dem Begriff „heterogene Nukleation“ zusammenfassen, wenn sich das Beschichtungsmaterial vom Substratmaterial unterscheidet, wie es in der vorliegenden Arbeit stets der Fall war. Die Vorgänge beim Wachstum aus einer Lösung sind oft wesentlich komplizierter als die im letzten Abschnitt vorgestellten Modelle, da der Ort der Keimbildung bei Wachstumsprozessen in einer Lösung nämlich nicht nur auf dem Substrat, sondern auch in der Lösung liegen kann. Dies wird im Gegensatz zur heterogenen Keimbildung als „homogene Keimbildung“ oder „spontane Nukleation“ bezeichnet. Die spontane Nukleation ist im allgemeinen schneller als die heterogene, da sie keine Diffusionsprozesse benötigt.

Bei der Schichtabscheidung aus einer chemischen Lösung muß es einen Teilchenfluß zur Substratoberfläche geben, der das zur Keimbildung benötigte Material liefert. Dieser muß in einer Lösung größer sein als die Umkehrreaktion, nämlich die Auflösung des bereits abgeschiedenen Materials, damit überhaupt Wachstum möglich ist. Der Teilchenstrom und das resultierende Schichtwachstum werden deshalb maßgeblich von den Konzentrationsverhältnissen in der Lösung gesteuert. In übersättigten Lösungen ist die Bildung fester Stoffe stets auf submikroskopische Dimensionen beschränkt [13]. Für ein Kristallwachstum ist vielmehr ein bestimmter Übersättigungszustand notwendig [14, 15]. Hierbei ist zu beachten, daß kleinere Kristalle besser löslich sind als größere Kristalle. Bei Alterung einer Mischung verschieden großer Kristallite in ihrer Mutterlauge wachsen deshalb große Kristalle auf Kosten der kleineren weiter, was als Ostwald-Reifung bezeichnet wird. Die größte Löslichkeit findet man für Keime mit der kritischen Keimgröße und die dieser Löslichkeit entsprechende Konzentration muß von der Übersättigung zumindest zeit- und bereichsweise erreicht werden, bevor es zur Bildung einer neuen Phase kommen kann, wenn keine Impfkeime vorhanden sind. Bei nur sehr geringer Überschreitung des Löslichkeitsprodukts wird die Löslichkeit des Keims in der Regel noch nicht überschritten und es kommt bei der Überschreitung des Löslichkeitsprodukts deshalb zunächst zur Übersättigung. Solch eine übersättigte Lösung stellt thermodynamisch einen metastabilen Zustand dar.

Für die Abscheidung fester Stoffe aus einer Lösung ist der genaue Übersättigungsgrad das alleinige Maßgebende [15]. Die Übersättigung k beschreibt die Abweichung der Löslichkeit c von der makroskopischen Löslichkeit c_S und ist als $k = (c - c_S) / c_S$ definiert. Das Auftreten der Übersättigung wurde bereits thermodynamisch mit dem Fehlen geeigneter Keime begründet. Für quantitative thermodynamische Berechnungen läßt sie sich allerdings nicht verwenden, da sie bei Gleichgewichtsprozessen, bei denen c und c_S stets gleich sind, immer 0 beträgt.

In Abb.3 sind der Bereich, in dem ein Salz löslich ist, und der Bereich, in dem das Löslichkeitsprodukt überschritten ist, schematisch dargestellt. Schichtwachstum, also die makroskopische Abscheidung fester Stoffe, kann nur im grau hinterlegten Gebiet stattfinden. Das Gebiet in der Nähe der Löslichkeitskurve, in dem eine Lösung übersättigt ist, es aber aufgrund der zu geringen Übersättigung nicht zur homogenen Keimbildung in der Lösung kommen kann, wird als Ostwald-Miers-Bereich bezeichnet. Dieser Bereich liegt zwischen dem stabilen Gebiet der Untersättigung und dem instabilen Bereich, in dem es zur spontanen Ausfällung kommt. Demzufolge sind die Verhältnisse im Ostwald-Miers-Bereich als metastabil zu bezeichnen und Lösungen sind in diesem Bereich gegenüber Einflüssen sehr empfindlich.

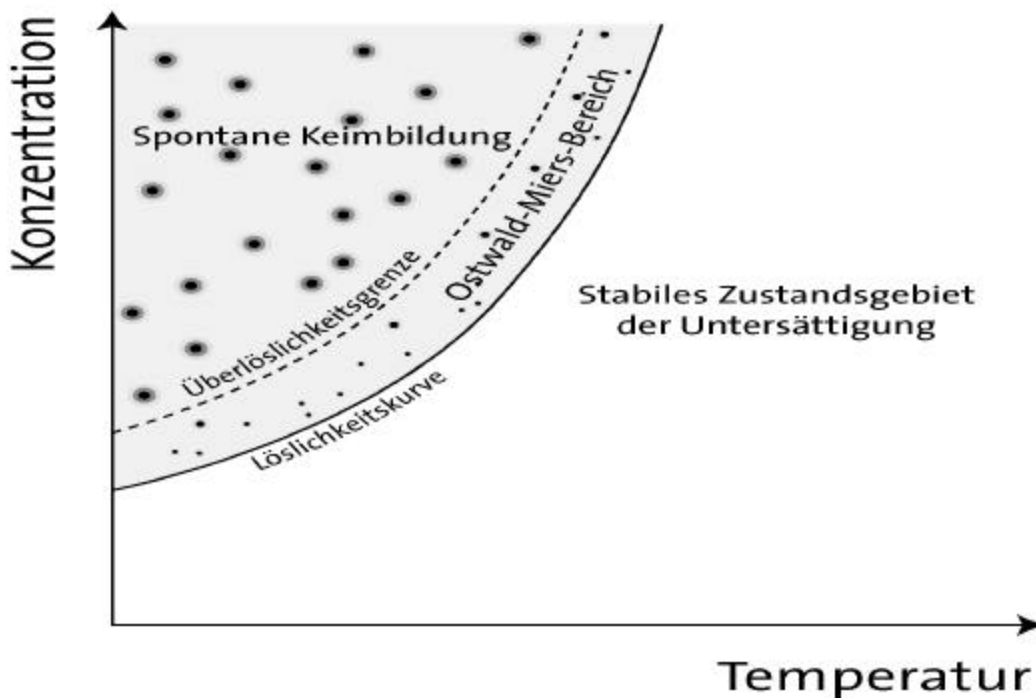


Abb.3: Stabiler Bereich einer Lösung und Zustandsgebiet mit spontaner Ausfällung sowie dazwischenliegendes metastabiles Gebiet (Ostwald-Miers-Bereich).

Obwohl in einem derartigen metastabilen System die homogene Keimbildung aufgrund der Konzentrationsverhältnisse nicht möglich ist, kann es in solch einer Lösung aufgrund von Substrateinflüssen zur heterogenen Keimbildung kommen. Dies liegt daran, daß Substrateinflüsse, wie Stufenplätze oder nicht abgesättigte chemische Bindungen, die Energiebarriere zur heterogenen Keimbildung erniedrigen [16]. Wenn man in derartigen Lösungen das Wachstum an zugesetzten Impflingen stattfinden läßt, kann der Bereich gezielt für das Wachstum großer Kristalle benutzt werden. Der Bereich ist insbesondere für die Züchtung von Einkristallen von großer Bedeutung, da häufig nur in unmittelbarer Nähe der Löslichkeitskurve ein fehlerfreies Wachstum möglich ist. Allerdings ist es im Experiment schwierig, die Konzentrationen und Versuchsparameter so zu steuern, daß die Bedingungen metastabil bleiben, da dieser Bereich meist eng umgrenzt ist.

2.3 Chemische Badabscheidung

Die Methode der chemischen Badabscheidung basiert auf der kontrollierten Abscheidung schwer löslicher Salze. Manchmal wird sie auch als Wachstum aus homogener Lösung bezeichnet, da die Lösung anfangs homogen ist. Da die Lösung im Gegensatz zur Arbeit im Ostwald-Miers-Bereich während des Wachstums jedoch nicht homogen bleibt, ist die Bezeichnung aber irreführend [17]. Ein Vorteil der Beschichtung in chemischen Lösungen ist, daß diese ohne große Ausrüstung hergestellt werden können und die Methode somit sehr kostengünstig ist. Man muß lediglich eine Chalkogenidquelle und Komplexierungsmittel zur Lösung eines Metallsalzes geben und alles erhitzen [18]. Die Zugabe des Komplexierungsmittels hält einerseits die Konzentration freier Metallkationen niedrig, wie es in Gleichung (1) für Zinkionen formuliert ist, und dient andererseits infolge der Rückreaktion zur Aufrechterhaltung eines gewissen Levels an Metallkationen [19]. Durch die thermisch kontrollierte, langsame Zersetzung einer Chalkogenidkomponente, siehe Gleichung (2), wird die Sulfidionenkonzentration allmählich erhöht und das Löslichkeitsprodukt des Metallsulfids so langsam überschritten. Nachdem dieses passiert ist, kann es zur Bildung des Metallsulfids kommen, wie es in Gleichung (3) für ZnS beschrieben ist.

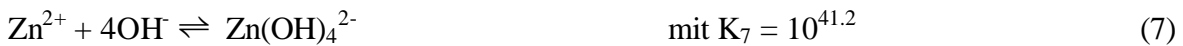


Die Abscheidung einer Schicht aus einer derartigen Lösung läßt sich einfach realisieren, indem man ein Substrat in die Lösung taucht und es später wieder entnimmt. Substrate jeder Morphologie und Geometrie können so gleichmäßig beschichtet werden, und die Schichtdicke läßt sich durch die Reaktionszeit steuern. Die Durchführung der Prozedur ist einfach, jedoch ist das Wachstum mit den bisherigen drei Reaktionsgleichungen noch nicht vollständig beschrieben, da diese nicht notwendigerweise zu Schichtwachstum führen, sondern genauso gut die Bildung kolloidalen ZnS bedeuten könnten. Letztlich kommt es erst zum Schichtwachstum, wenn sich verschiedene chemische und physikalische Vorgänge, die teilweise schon in den vorherigen Kapiteln beschrieben worden sind, ereignen. Hierzu gehören Dissoziation des Metallsalzes und die Solvatisierung oder Komplexierung der Ionen. Ebenso spielen elektrostatische Erscheinungen, Adsorptionsvorgänge sowie Transportreaktionen eine Rolle. Alle Prozesse, die sich in der Lösung ereignen können, müssen deshalb bei der chemischen Badabscheidung berücksichtigt werden.

In einer Lösung mögliche Vorgänge sind:

- ❶ Homogene Reaktionen in der Lösung
- ❷ Homogene Keimbildung und Kolloidbildung
- ❸ Diffusionsvorgänge zwischen Lösung und Substrat

Um die Wechselwirkung der Zinkionen mit dem Lösungsmittel H_2O modellhaft zu beschreiben sind in den Gleichungen (4-7) die Solvatisierung der Zinkionen, die Bildung von Zinkhydroxid und die Bildung von Hydroxokomplexen formuliert. Auf eine vollständige Beschreibung der Vorgänge wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet, es soll aber darauf verwiesen werden, daß die Hydrathülle der Zinkionen auch größer diskutiert wird [20] und die Bildung weiterer Spezies wie $\text{ZnO}(\text{OH})_2^{2-}$ möglich ist [21].



Die hier formulierten Reaktionen beschreiben aus thermodynamischer Sicht die Entstehung der Produkte, sagen jedoch nichts über den Reaktionsweg aus. Die in Gleichung (5) formulierte Bildung von kolloidalem Zinkhydroxid läßt sich bereits als eine Keimbildung betrachten. Dieser Standpunkt erscheint jedenfalls dann gerechtfertigt, wenn sich die Subkeime und Keime nicht wieder auflösen, sondern vergrößern und Zinkhydroxid in makroskopischen Mengen entsteht. Bei der chemischen Badabscheidung von Zinkverbindungen wird in der Regel Ammoniak als Komplexmierungsmittel hinzugegeben. Da Ammoniak durch seine basische Wirkung Hydroxidionen freisetzt, wie es in Gleichung (8) formuliert ist, kann es Einfluß auf die schon beschriebenen Reaktionen nehmen. Es kann aber auch die Bildung von Ammoniakkomplexen verursachen, wie es in Gleichungen (9,10) beschrieben ist.



Ursprünglich wurde angenommen, daß die Bildung dieser Komplexe nur zur Regulierung der freien Ionenkonzentration dient und daß das Wachstum aus Ionen erfolgt [19]. Die Zugabe eines zweiten Komplexierungsmittels, meistens Triethanolamin oder Hydrazin, verbessert das ZnS-Schichtwachstum allerdings beträchtlich [22]. Dies deutet darauf hin, daß die Konzentration an Zinkionen, die sich durch Ammoniak allein regulieren läßt, für das Schichtwachstum nicht entscheidend ist. Es ist eher wahrscheinlich, daß diese Komplexierungsmittel mit den Zinkionen die Bildung von Zwischenprodukten bewirken, welche das ZnS-Schichtwachstum beschleunigen. Da Hydrazin das Wachstum deutlich verbessert, könnte eines dieser Zwischenprodukte der in Gleichung (11) formulierte Hydrazinkomplex sein [22]. Da die Zwischenprodukte bisher noch nicht mit analytischen Methoden nachgewiesen wurden, ist die Natur der notwendigen Zwischenprodukte noch nicht geklärt. Die Bildung der ZnS-Schichten könnte deshalb auch über die in Gleichung (9,10) formulierten Ammoniakkomplexe ablaufen [23, 24]. Ebenso ist der Einfluß ternärer Komplexe wie $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ und $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$ denkbar [25, 26]. Insbesondere der letzte Vorschlag ist insofern interessant, als daß bei der in Gleichung (12) beschriebenen Reaktion kein Komplexion gebildet wird, sondern eine richtige Komplexverbindung entsteht, die zur Keimbildung fähig sein könnte.



Da weder der genaue Reaktionsweg noch die notwendigen Zwischenprodukte bekannt sind, müssen zur Beschreibung des Schichtwachstums von ZnS die Bildung all dieser Spezies und deren Diffusion zur Substratoberfläche berücksichtigt werden. Dabei ergibt sich zusätzlich zu den in der Lösung stattfindenden chemischen Reaktionen und Transportvorgängen, die bereits diskutiert wurden, eine weitere Vielzahl von Vorgängen, die an der Substratoberfläche ablaufen können.

Die wichtigsten Grenzflächenphänomene sind:

- ❶ Adsorption der Reaktanden
- ❷ Heterogene chemische Reaktionen
- ❸ Einbau in den Kristall
- ❹ Desorption der Zerfallsprodukte von der Substratoberfläche

Zusätzlich muß bei der Beschreibung des Schichtwachstums berücksichtigt werden, daß sich durch spontane Nukleation Kolloide oder Partikel bilden können. Bei Aufenthalt dieser kolloidalen Partikel an der Substratoberfläche während des Schichtwachstum ist der Einbau dieser Partikel in die entstehenden Schichten möglich [27]. Bei Einbau der Kolloide und Partikel in die Schichten wird das Wachstum als „Ion by ion infilling by cluster-Wachstum“ bezeichnet [28]. Deshalb hängen Zusammensetzung, Morphologie und Dicke der Schicht auch von der Größe und Zusammensetzung der aus dem Bad ausfallenden Partikel ab. Das Schichtwachstum ergibt sich demnach erst aus der Kombination mehrerer Prozesse, die teils in der Lösung, teils an der Substratoberfläche ablaufen und kann über unterschiedliche Reaktionswege erfolgen. Da die vorher in der Lösung stattfindenden Vorgänge sehr zahlreich und teilweise unbekannt sind, läßt sich der Prozeß nicht vollständig beschreiben und kann derzeit nur anhand von Modellen diskutiert werden.

2.4 Thermodynamische Grundlagen

Die Thermodynamik ist eine phänomenologische, in sich geschlossene, von atomaren Vorstellungen unabhängige Theorie zur Beschreibung makroskopischer Eigenschaften der Materie. Sie erlaubt die Ermittlung von Abhängigkeiten der thermodynamischen Variablen eines Prozesses und sagt voraus, ob ein Prozeß mit bestimmten Parametern möglich ist. Aus der Thermodynamik läßt sich zum Beispiel ableiten, unter welchen Bedingungen Wachstum von ZnS möglich ist. Im sauren Milieu, also bei niedrigem pH, werden Sulfidionen leicht protoniert. Deshalb ist das Löslichkeitsprodukt von ZnS in diesem Bereich nicht leicht zu übertreffen. Unter alkalischen Bedingungen ist die Stabilität von Sulfidionen dagegen besser [29]. ZnS ist im alkalischen Bereich deshalb schwerer löslich und die chemische Badabscheidung von Zinkverbindungen wird deshalb üblicherweise bei hohen pH-Werten durchgeführt. Da die besten Ergebnissen in Bezug auf Solarzellen bei der Herstellung von ZnS-Schichten im alkalischen Bereich erzielt wurden, konzentriert sich die vorliegende Arbeit auf diesen Bereich. Um die Möglichkeit der ZnS-Bildung zu prüfen, wurde eine thermodynamische Berechnung durchgeführt, die von einer Zinkionenkonzentration von 10 mMol/l ausging. Als in der Lösung stabile Spezies wurden in dieser Berechnung $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ und $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ berücksichtigt. Als feste Komponenten wurden ZnO, e^- - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und ZnS in die Berechnungen einbezogen. Im Phasendiagramm Abb.4 sieht man, daß in einer 0.01 molaren Zinksalzlösung das Löslichkeitsprodukt von ZnS bereits bei sehr geringen Konzentrationen von Sulfidionen überschritten wird und ZnS dann die stabilste Phase ist. Unter den Reaktionsbedingungen

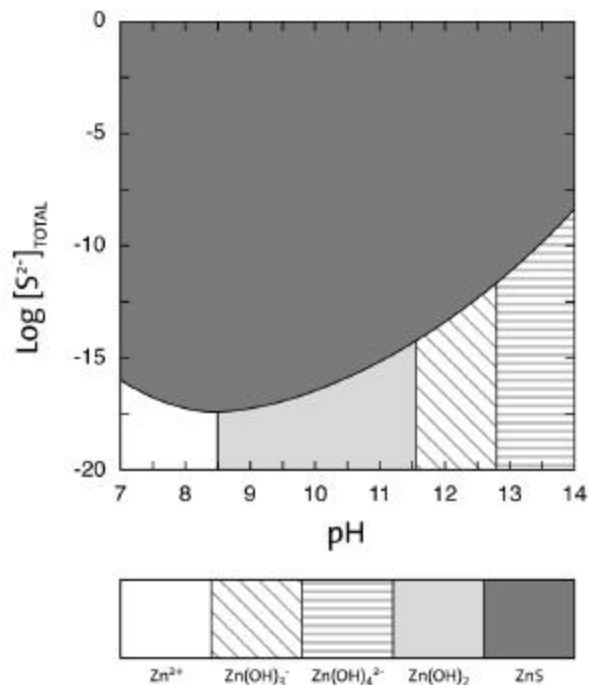


Abb.4: Zustandsdiagramm einer Zinksalzlösung in Abhängigkeit von der Sulfidionenkonzentration und dem pH-Wert bei $[\text{Zn}^{2+}]=0.01\text{M}$.

sollte die Bildung von ZnS stets stattfinden, wenn diese geringe Konzentration an Sulfidionen erreicht wird. Diese Aussage gilt bei der chemischen Badabscheidung allerdings nur in qualitativer Form, weil der Prozeß wie jeder Wachstumsprozeß ein Nichtgleichgewichtsprozeß ist. Die ZnS-Bildung aus der chemischen Lösung setzt außerdem voraus, daß eine Zinkverbindung zunächst gelöst wird, obwohl die Löslichkeit von Zinkionen in alkalischer Lösung nur gering ist [30]. Um die Löslichkeit von Zinkionen in wäßrigen Lösungen zu bestimmen, wurde die thermodynamische Berechnung wiederholt, und zwar diesmal unter der Annahme, daß keine Sulfidionen in der Lösung vorhanden sind. Das Ergebnis dieser Berechnung ist links in Abb.5 als Zustandsdiagramm der stabilen Zinkverbindungen in Abhängigkeit von der Zinkionenkonzentration dargestellt. Man sieht in der Abbildung an den grau hinterlegten Bereichen, daß sich feste Phasen von Zn(OH)_2 oder ZnO bilden können und die Löslichkeit von Zinkverbindungen im alkalischen Bereich begrenzt ist. Diese schlechte Löslichkeit der Zinkionen läßt sich verbessern, indem man die Zinkionen mit Ammoniak komplexiert, wie es in Gleichung (9,10) beschrieben ist.

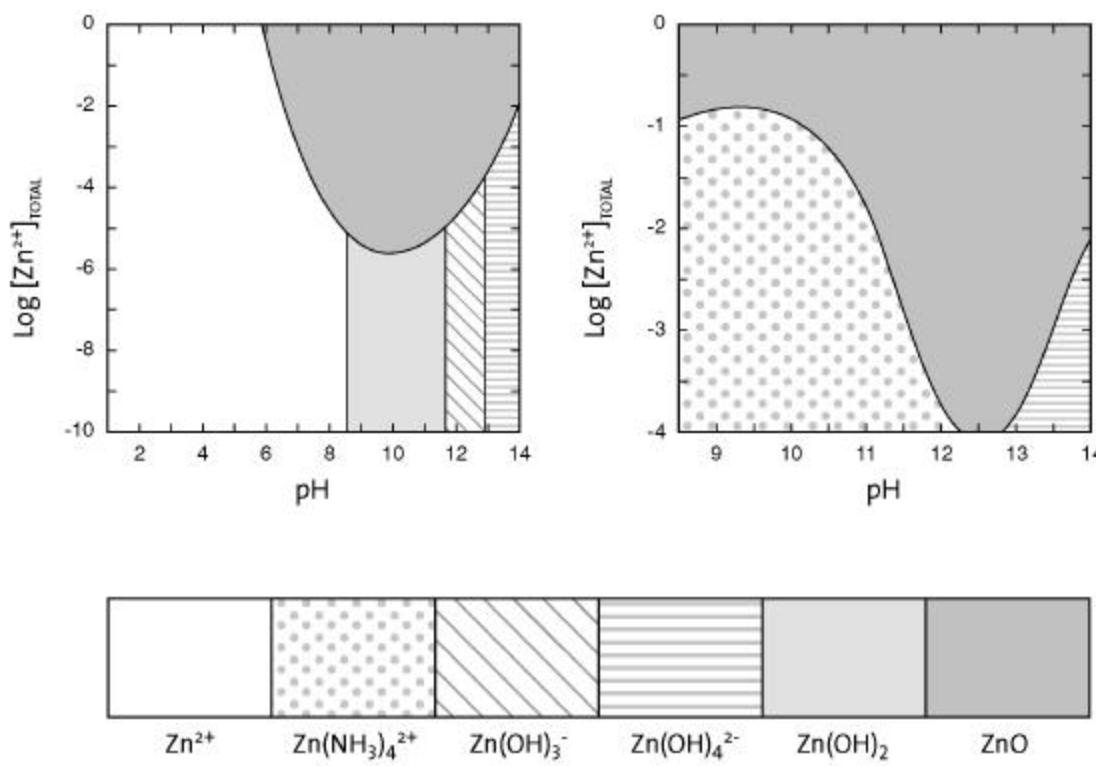


Abb.5: Zustandsdiagramme von Zinksalzlösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert, links kalkuliert für $[\text{NH}_3]=0\text{M}$ und rechts für $[\text{NH}_3]=1\text{M}$.

Eine thermodynamische Berechnung unter Berücksichtigung der Ammoniakzugabe, die in Abb.5 rechts dargestellt ist, bestätigt diesen Sachverhalt. Man erkennt deutlich, daß die Zugabe von Ammoniak die Löslichkeit der Zinkverbindungen erhöht. Der Einfluß des Hydrazins ist den Berechnungen zufolge von geringerem Einfluß, da die Gleichgewichtskonstante von Gleichung (11) kleiner ist als die von den Gleichungen (9,10). Bei Zugabe von Sulfidionen zu einer Zinksalzlösung, zum Beispiel durch Zugabe und Zersetzung von Thioharnstoff, sollte es aus thermodynamischer Sicht zur Bildung von ZnS kommen. Aus diesen thermodynamischen Betrachtungen lassen sich allerdings keine Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Reaktion machen, da die Thermodynamik die Zeit als variable Zustandsgröße nicht kennt. Die thermodynamische Betrachtung sagt deshalb weder wann, noch ob es überhaupt zu Wachstum kommt. Aus dieser Betrachtung ergibt sich ebenfalls nicht, ob sich das Produkt spontan in der Lösung bildet oder ob es zu Schichtwachstum kommt. Als wesentliche Konsequenz ergibt sich, daß aus den thermodynamischen Daten allein keine für das Wachstum ausreichende Beschreibung resultieren kann.

2.5 Einfluß kinetischer Faktoren

Da sich der Prozeß der chemischen Badabscheidung mit thermodynamischen Betrachtungen nicht ausreichend beschreiben läßt, ist es notwendig, zusätzlich kinetische Überlegungen hinzuzuziehen. Die Kinetik gibt an, wie schnell ein Prozeß, im allgemeinen eine chemische Reaktion oder ein physikalischer Vorgang, abläuft. Bei kinetischen Betrachtungen müssen alle Zwischenschritte berücksichtigt werden, da ein Prozeß nicht schneller als sein langsamster Zwischenschritt, der als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bezeichnet wird, sein kann. Um die Reaktionsgeschwindigkeit einer langsamen Reaktion zu beschleunigen, lassen sich Katalysatoren einsetzen. Diese erhöhen die Umsetzungsgeschwindigkeit, beeinflussen die thermodynamische Gleichgewichtslage aber nicht. Die Geschwindigkeit einer Reaktion läßt sich auch ohne Katalysatoren beschleunigen, indem die Reaktionsbedingungen verändert werden. Solche Veränderungen beeinflussen aber oft das thermodynamische Gleichgewicht, da Kinetik und Thermodynamik in der Regel zusammenhängen. Die kinetischen Abläufe werden durch die verschiedenen Aktivierungsenergien bestimmt, während die Thermodynamik die Vorgänge anhand der Stabilität der Produkte beschreibt. Obwohl die Aktivierungsenergien der Reaktionen und die Stabilitäten der Produkte miteinander verknüpft sind, können im Einzelfall gegenläufige Effekte entstehen. In dem Fall, daß die thermodynamisch stabilen Produkte entstehen, spricht man von thermodynamisch kontrolliertem Reaktionsverlauf, andernfalls von kinetisch kontrolliertem Reaktionsverlauf.

Bei der chemischen Badabscheidung nimmt die Freigabe der Sulfidionen aus dem Thioharnstoff Einfluß auf die Geschwindigkeit des ZnS-Wachstums, da die Zersetzung einer Chalkogenidquelle eine Voraussetzung für das ZnS-Wachstum ist. Diese Reaktion ist bei Raumtemperatur sehr langsam, ist bei höherer Temperatur und basischem pH-Wert aber schneller. Aus kinetischer Sicht ist es interessant, unter welchen Umständen diese Reaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Andere Reaktionsschritte nehmen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und können unter bestimmten Umständen zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden. Beispielsweise ist auch ohne Thioharnstoff-Zugabe Wachstum anderer Stoffe wie ZnO möglich [31]. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion wird, da kein Thioharnstoff verwendet wird, bei einem anderen Reaktionsschritt liegen. Ebenso kann die Geschwindigkeit des ZnS-Wachstums, gerade wenn der Thioharnstoffzerfall sich schnell ereignet, auch durch eine andere Reaktion gesteuert werden. Als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang für das Wachstum kommt insbesondere

die bereits diskutierte Bildung eines Zwischenprodukts in Frage. Unabhängig von dem genauen Reaktionsweg ist für das Schichtwachstum die Diffusion von Partikeln oder Reaktionspartnern zum Substrat nötig. Deshalb ist es notwendig, auch den Teilchentransport zur Grenzfläche, der durch Transportreaktionen beschrieben werden kann, zu berücksichtigen. Andererseits kann das Wachstum auch durch Vorgänge am Substrat limitiert sein, was mit der Adsorption oder Haftung der Precursor am Substrat zusammenhängt. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann also durch vorgelagerte Reaktionen oder durch Transportreaktionen oder durch Substrateinflüsse bestimmt werden. Die besondere Schwierigkeit einer kinetischen Untersuchung liegt auch darin, daß der Ort des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes nicht bekannt ist und dieser Ort eventuell auch je nach Reaktionsbedingungen variieren kann.

Hinweise auf den Reaktionsweg lassen sich durch Vergleich des Wachstums in der Lösung mit dem Wachstum auf dem Substrat finden, da das Wachstum in der Lösung von den Transportreaktionen und Substrateinflüssen unabhängig sein sollte. Findet der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Lösung statt, sollte eine Beschleunigung dieses Schrittes sowohl das Wachstum in der Lösung als auch das Wachstum am Substrat beschleunigen. Wenn das Wachstum durch eine Transportreaktion oder einen Substrateinfluß gesteuert wird, so sollte zwischen Schichtwachstum und Ausfällungsreaktion kein direkter Zusammenhang bestehen. Da sich das Wachstum aus verschiedenen Transportvorgängen und zahlreichen chemischen Reaktionen in der Lösung und am Substrat ergibt, ist eine Untersuchung des genauen Mechanismus sehr kompliziert. Durch Vergleich des Wachstums auf dem Substrat mit der spontanen Ausfällungsreaktion lassen sich einige Rückschlüsse auf den Mechanismus gewinnen. Diese Rückschlüsse gelten jedoch nur für das Wachstum unter den gewählten Bedingungen. Unter anderen Bedingungen mag die Reaktion einen ganz anderen Weg nehmen und vielleicht dennoch zu identischen Produkten führen.

2.6 Heterokontaktsolarzellen auf CuInS₂-Basis

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen basieren auf dem Absorbermaterial CuInS₂, welches im folgendem als CIS bezeichnet wird. Der schematische Aufbau einer CIS-Solarzelle, wie sie standardmäßig im HMI hergestellt wird, ist in Abb.6 dargestellt. Der Rückkontakt besteht aus einer etwa 1µm dicken Molybdänschicht. Darauf ist eine aktive Absorberschicht aus CIS aufgebracht, die etwa 2 µm dick ist. Auf der CIS-Schicht wiederum befindet sich eine sehr dünne Zwischenschicht, die üblicherweise aus Cadmiumsulfid besteht. Die Solarzelle

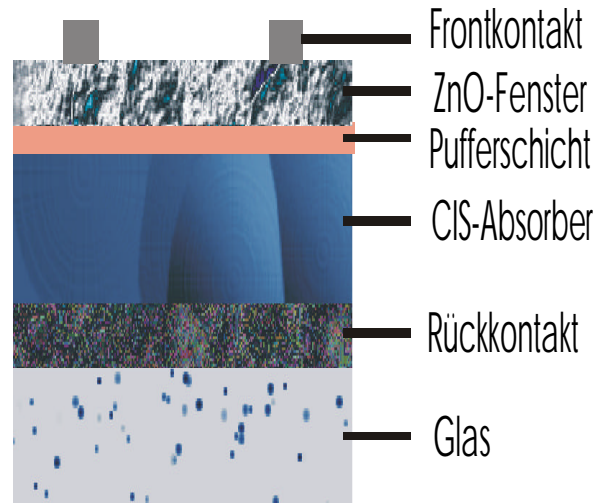


Abb.6: Schematischer Aufbau einer Dünnschicht-Solarzelle mit CIS-Absorber

wird komplettiert durch eine ZnO-Fensterschicht von etwa 300 nm und Frontkontakte aus Aluminium. Bei einer solchen Anordnung entsteht bei Belichtung elektrische Energie, die an den Kontakten abgegriffen werden kann. Ein für die praktische Anwendung von Solarzellen wichtiger Graph ist die Strom-Spannungskurve, die unter Belichtung aufgenommen wird und als Hellkennlinie bezeichnet wird. Aus ihr ergeben sich drei wichtige charakteristische Eigenschaften der untersuchten Solarzelle:

- Leerlaufspannung
- Kurzschlußstrom
- Füllfaktor

Der Kurzschlußstrom ist der Strom, der fließt, wenn keine Spannung anliegt, die Solarzelle also kurzgeschlossen ist. Die Leerlaufspannung erhält man, wenn der Solarzelle kein Strom entnommen wird. Für die Diodenkennlinie gilt bei Belichtung:

$$I(V) = I_0 (e^{qV/kT} - 1) - I_{PH} (V) \quad (13)$$

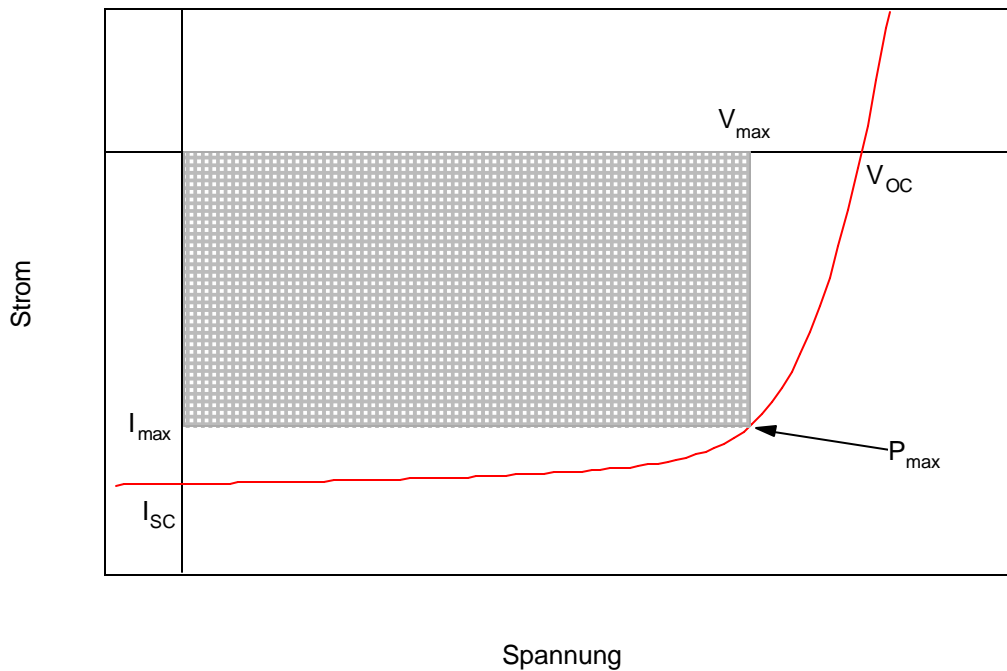


Abb.7: Strom-Spannungs-Charakteristik einer CIS-Solarzelle mit CdS-Zwischenschicht.

In Abb.7 ist eine solche Hellkennlinie dargestellt. Die maximale Leistung liefert eine Solarzelle nur am optimalen Arbeitspunkt, der als P_{max} eingezeichnet ist und dort liegt, wo das Produkt $I \times V$ am größten ist. Als Füllfaktor FF bezeichnet man das Verhältnis maximaler Leistung zu der Leistung, die durch das Produkt aus Leerlaufspannung V_{OC} und Kurzschlußstrom I_{SC} gegeben ist.

$$FF = I_{max} \cdot V_{max} / I_{SC} \cdot V_{OC} \quad (14)$$

Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle ergibt sich aus dem Verhältnis der von der Zelle photovoltaisch erzeugten elektrischen Leistung zur auffallenden Lichtleistung. Nimmt man als Lichtleistung $E_{AM1.5}$, das Spektrum der Sonne nach Durchtritt durch die 1.5-fache Erdatmosphäre, läßt sich der Wirkungsgrad nach Gleichung (15) berechnen.

$$\eta = V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF / E_{AM 1.5} \quad (15)$$

Neben der Hellkennlinie ist ferner die spektrale Empfindlichkeit einer Solarzelle interessant. Als Quanteneffizienz bezeichnet man den auf den einfallenden Photonenfluß normierten Photostrom. Sie gibt an, wieviele Ladungsträgerpaare pro einfallendem Photon an den Kontakten gesammelt werden. Dabei ist die Rekombinationswahrscheinlichkeit von der Konzentration der Minoritätsladungsträger abhängig.

Bislang ist der Einbau von chemisch abgeschiedenen Zwischenschichten in den Solarzellen nötig, obwohl die Funktionsweise dieser Schichten nicht ganz geklärt ist. Es ist wahrscheinlich, daß die Zwischenschicht etwas zur Valenzbandanpassung zwischen Absorber und Fenster beiträgt [32]. Andererseits bewirkt das Einfügen einer Zwischenschicht eine Schutzwirkung, die den Absorber beim Sputterprozess des Fenstermaterials auch vor Beschädigungen schützt [33]. Jedenfalls wäre ein Verzicht auf Cadmiumverbindungen schon alleine aus Umweltschutzgründen wünschenswert. Die vorliegende Arbeit zielt darauf ab, durch Abscheidung dünner Schichten von Zinkverbindungen die Solarzellen cadmiumfrei zu machen. Die Herstellung der Zwischenschichten aus umweltverträglicherem Material, nämlich aus Zinkverbindungen, ist im folgenden Kapitel geschildert.