

5 DISKUSSION

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aus chemischen Bädern, die Zinkacetat, Thioharnstoff, Ammoniak und Hydrazin beinhalten, verschiedene dünne Schichten auf unterschiedlichen Substraten abgeschieden. Die Schichten bestehen hauptsächlich aus Zink, Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff und beinhalten nur geringe Anteile von Kohlenstoff und Stickstoff. XPS-Untersuchungen zeigten, daß durch die Beschichtung eine komplette Oberflächenabdeckung der Substrate stattfand. Anhand von Elektronenbeugungsexperimenten wurde festgestellt, daß die Schichten hauptsächlich aus ZnS mit Wurtzit-Struktur bestehen. Mikroskopische Aufnahmen ergaben, daß die Schichten nanokristalline Bereiche enthalten, die in einer amorphen Matrix eingebettet sind. Der Einsatz dieser Schichten in Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen ermöglicht deren Herstellung unter vollständigem Verzicht auf Cadmiumverbindungen und Selenverbindungen.

5.1 Kolloidbildung und Schichtwachstum

Um den Ablauf des Schichtwachstums zu verstehen, ist es notwendig, auch die Vorgänge, die sich in der Lösung ereignen, zu berücksichtigen. Dabei ist insbesondere eine Betrachtung der Kolloidbildung in der Lösung aufschlußreich. Die Ergebnisse zeigen, daß es mit zunehmender Reaktionszeit zur Bildung von immer größeren Kolloidteilchen und Aggregaten in der Lösung kommt und deren Transparenz im Laufe der Reaktion kontinuierlich abnimmt. Substrate, die in eine derartige Lösung getaucht werden, werden mit der Zeit langsam beschichtet. Die Struktur einer Schicht, die in einer solchen Lösung hergestellt wurde, ist nach den SEM-Aufnahmen und den TEM-Untersuchungen als typisch kolloidal zu bezeichnen. Sicher ist bei Vergleich der Schichten mit den in der Lösung gebildeten Teilchen zu beachten, daß der Trocknungsprozeß mit strukturellen Veränderungen, zum Beispiel mit dem Verlust des Solvens und einer daraus resultierenden Schrumpfung der Partikel, einhergeht. Trotzdem sind die Ergebnisse aussagekräftig genug, um die Schlußfolgerung zu erlauben, daß die in der Lösung entstehenden Kolloide und Aggregate in die Schichten eingebaut werden.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit Untersuchungen, in welcher Weise die Zusammensetzung der Lösung Einfluß auf die Kolloidbildung und das Schichtwachstum nimmt. Dabei haben die Ergebnisse gezeigt, daß Lösungen ohne Hydrazin oder mit nur geringem Hydrazinanteil ihr Transmissionsvermögen bei Erwärmung nicht verlieren und es in solchen Lösungen ganz offensichtlich nicht zur Kolloidbildung kommt. Andererseits tritt bei Anwesenheit hoher Hydrazinkonzentrationen Kolloidbildung auf. Ein ähnlicher Sachverhalt ergibt sich aus den Ergebnissen für das Schichtwachstum. In Lösungen, die kein Hydrazin oder nur geringe Konzentrationen von Hydrazin beinhalten, findet keine signifikante Massenbelegung auf eingetauchten Substraten statt. Substrate, die in Lösungen mit höheren Hydrazinkonzentrationen getaucht werden, werden dagegen nachweislich beschichtet.

Ähnliche Parallelen zwischen der Kolloidbildung und dem Schichtwachstum ergaben sich bei der Variation von der Zinksalzkonzentration und der Thioharnstoffkonzentration. Mit höherer Übersättigung stieg die Größe der in der Lösung gebildeten Partikel an. Schichten, die aus solchen Lösungen hergestellt wurden, waren deutlich dicker und rauher als Schichten, die aus weniger konzentrierten Lösungen hergestellt wurden. Im Ergebnis finden sich deshalb bestimmte Zusammenhänge zwischen der Kolloidbildung und dem Schichtwachstum.

- Wenn Schichtwachstum beobachtet wird, werden stets kolloidale Partikel eingebaut.
- Unter Bedingungen, bei denen keine Kolloidbildung beobachtet wird, findet auch kein Schichtwachstum statt.
- Die Rauigkeit der Schichten hängt von der Bildung und Art der kolloidalen Partikel und Aggregate in der Lösung ab.

Aus diesen Ergebnissen ergibt sich, daß die Partikelbildung ein wichtiger Schritt im Wachstumsprozeß ist, der über weitere Vorgänge zur Schichtbildung führt. Die Lösung ist demnach nur am Beginn einer Abscheidungsreaktion homogen und in einem stabilen untersättigten Zustand. Durch die Zersetzung des Thioharnstoffs wird die Sulfidionenkonzentration schnell erhöht und das Löslichkeitsprodukt von ZnS offensichtlich bereits nach wenigen Minuten erreicht.

Durch Erzeugung weiterer Sulfidionen kommt es im fortschreitenden Reaktionsverlauf zur Übersättigung, und nach dem Durchqueren des Ostwald-Miers-Bereiches mit zunehmender Übersättigung zur Keimbildung. An den gebildeten Keimen kann die Übersättigung abgebaut werden, so daß sich die Konzentrationsverhältnisse in der Lösung der Löslichkeitsgrenze wieder nähern. Der Nachschub weiterer Sulfidionen durch die Zersetzung des Thioharnstoffs führt im folgenden Reaktionsverlauf zur Bildung von ZnS. Dieses weitere ZnS entsteht größtenteils als Ausfallprodukt in der kolloidalen Lösung, da in dieser inzwischen genug wachstumsfähige Keime vorhanden sind.

Die in der Lösung entstehenden Kolloide sind aufgrund ihrer Hydrathüllen relativ leicht polarisierbar. Sie können bei Kontakt miteinander Van-der-Waals-Kräfte ausrichten und Aggregate bilden. Bei Aufenthalt der Partikel an der Substratoberfläche ist bei Wechselwirkungen des Substrats mit den Partikeln in einer ähnlichen Weise eine Anlagerung der Partikel an das Substrat möglich. Parallel zu der Anlagerung der Kolloide ist an der Grenzfläche auch ein Schichtwachstum aus einzelnen Ionen möglich [28]. Dieser Prozeß wird durch die Anlagerung der, im atomaren Maßstab gemessen, sehr großen Kolloide jedoch überlagert. Deshalb entspricht das Wachstum einem „cluster by cluster“-Wachstum, also einem Partikeleinbau aus kolloidaler Lösung.

5.2 Steuerung der Stöchiometrie

Aufgrund der in Kapitel 2.4 angestellten thermodynamischen Betrachtungen sollte es bereits bei einer sehr geringen Sulfidionenkonzentration in einer Zinksalzlösung zur Bildung von Zinksulfid kommen. Bei den Experimenten fand jedoch nicht nur Bildung von ZnS, sondern auch die Bildung anderer Komponenten, die im folgenden mit ZnO_xH_y bezeichnet werden, statt. Eine ähnliche Bildung von Nebenprodukten wurde bei der chemischen Badabscheidung von CdS bereits festgestellt [44]. Für technische Anwendungen ist es aber von großer Bedeutung, die Schichtzusammensetzung zu kontrollieren [45]. Nach den hier vorliegenden Ergebnissen hängt die Zusammensetzung der Schichten hauptsächlich von der Ammoniakkonzentration ab, weshalb sich die Stöchiometrie der Schichten über die Ammoniakkonzentration in der Lösung steuern läßt. Die Ursache dieser Kontrollmöglichkeit dürfte in den basischen Eigenschaften des Ammoniaks zu finden sein. Daran anschließend stellt sich die Frage nach der korrespondierenden Säure, also dem Reaktionspartner. Wenn Ammoniak als klassische Brönstedt-Base reagiert, läßt sich der Einfluß des Ammoniaks einfach als Mittel zur Erhöhung der Hydroxidionenkonzentration in der Lösung verstehen. Andererseits kann Ammoniak auf die Zinkionen auch als Komplexmierungsmittel wirken, indem es als Elektronendonator die Funktion einer Lewis-Base übernimmt.

An dieser Stelle sollen einige Überlegungen zum pH-Wert angestellt werden. Der pH-Wert in der Lösung wird in erster Linie durch den Gehalt der Ammoniakkonzentration bestimmt. Da Hydrazin eine viel schwächere Base ist als Ammoniak, ist der Einfluß der Hydrazinkonzentration auf den pH-Wert nicht sehr groß. Auch der Einfluß des Zinksalzes und des Thioharnstoffs auf den pH-Wert ist gering. Die Zinkionen können zwar sauer reagieren, da aber äquivalente Konzentrationen an Acetationen hinzukommen, wird dieser Effekt teilweise wieder ausgeglichen. Insbesondere dann, wenn die Konzentration des Zinksalzes und des Thioharnstoffs gegenüber der Ammoniakkonzentration gering ist, wird der pH-Wert deshalb von der Ammoniakkonzentration dominiert. Der pH-Wert einer nicht zu verdünnten, schwachen Base läßt sich näherungsweise durch Gleichung (23) berechnen. Mit $pK_B = 4.75$ für eine ammoniakalische Lösung ergibt sich der pH-Wert nach Gleichung (24).

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} pK_B + \frac{1}{2} \lg c_0(\text{B}) \quad (23)$$

$$\text{pH} = 11.625 + \frac{1}{2} \lg c_0(\text{NH}_3) \quad (24)$$

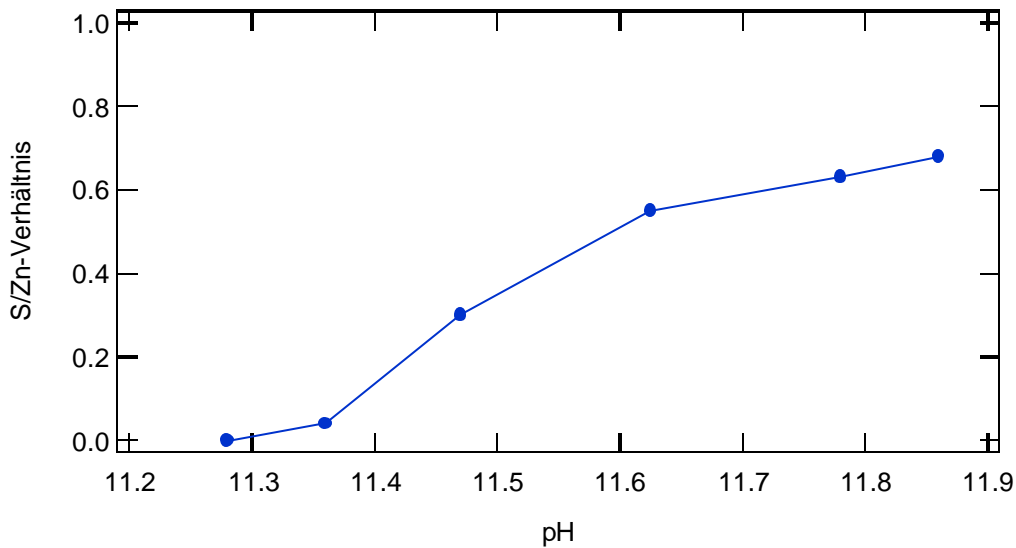


Abb.41: Abhängigkeit des S/Zn-Verhältnisses vom kalkulierten pH-Wert der Lösung. Konzentrationen der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$ und NH_3 variabel. Reaktionstemperatur $60\text{ }^\circ\text{C}$ und Reaktionszeit 40 min.

Abb.41 zeigt das S/Zn-Verhältnis einiger Proben in Abhängigkeit des nach Gleichung (24) berechneten pH-Werts. Die Berechnung ist insbesondere für die in Abb.41 dargestellten Experimente eine gute Näherung, da bei diesen Experimenten die Konzentrationen aller anderen Badkomponenten konstant gehalten wurden. Ein Einfluß anderer Komponenten als Ammoniak auf den pH-Wert würde deshalb nur die absoluten Werte verfälschen, nicht jedoch die relative Lage der Punkte zueinander. Das S/Zn-Verhältnis ist unterhalb von $\text{pH}=11.4$ äußerst gering. Es kommt hier hauptsächlich zu Wachstum von ZnO_xH_y . Das S/Zn-Verhältnis nimmt mit steigenden pH-Werten stetig zu und wird für pH-Werte über 11.6 grösser als 0.5. Offensichtlich liegt bei $\text{pH} = 11.6$ eine Grenze, oberhalb derer hauptsächlich Wachstum von ZnS stattfindet. Unterhalb dieser Grenze dominiert dagegen das ZnO_xH_y -Wachstum. Für die vorliegende Problemstellung hat sich somit der pH-Wert als entscheidende Bestimmungsgröße gezeigt. Eine Bestätigung dieser Interpretation, daß nicht die Ammoniakkonzentration der Lösung, sondern der pH-Wert der Lösung der die Zusammensetzung der Schichten regulierende Parameter ist, ergibt auch der Vergleich der Proben A und D in Tab.1. Der einzige Unterschied bei der Herstellung dieser Proben war der Zusatz von KOH bei der Herstellung von Probe D. Diese bei sehr hohem pH-Wert hergestellte Probe weist ein S/Zn-Verhältnis von 0.65 auf, während das S/Zn-Verhältnis der anderen Probe lediglich 0.04 beträgt. Ein Blick auf Probe E zeigt darüber hinaus, daß ZnS-Wachstum auch in Abwesenheit von Ammoniak möglich ist. Die Funktion des Ammoniaks kann deshalb auf eine Wirkung als Brönstedt-Base reduziert werden. Die Ergebnisse zeigen

sehr deutlich, daß nicht die Anwesenheit von Ammoniak, sondern ausschließlich der pH-Wert für das Auftreten hoher S/Zn-Verhältnisse ausschlaggebend ist. Eine thermodynamische Erklärung für den Anstieg des S/Zn-Verhältnisses mit dem pH-Wert läßt sich darin sehen, daß ZnO_xH_y unter stark alkalischen Bedingungen in Form von Hydroxokomplexen gelöst werden kann und bei hohen pH-Werten nicht stabil sein sollte. Um diesen Sachverhalt deutlich zu machen, ist in Abb.42 ein Ausschnitt aus Abb.5 dargestellt, der die Stabilitäten der Phasen zeigt. Bei hohen Zinksalzkonzentrationen in alkalischer wässriger Lösung ist ZnO die stabile Phase, während aus thermodynamischer Sicht bei niedrigen Zinksalzkonzentrationen je nach dem pH-Wert $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ oder $Zn(OH)_4^{2-}$ entstehen sollten. Da die Experimente meist in einem pH-Bereich zwischen 11 und 12 durchgeführt wurden, sind unter den Reaktionsbedingungen $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ und ZnO die stabilen Phasen und die in Gleichung (25-27) formulierten Gleichgewichte zwischen $Zn(OH)_2$, $Zn(OH)_3^-$ und ZnO von besonderer Bedeutung.

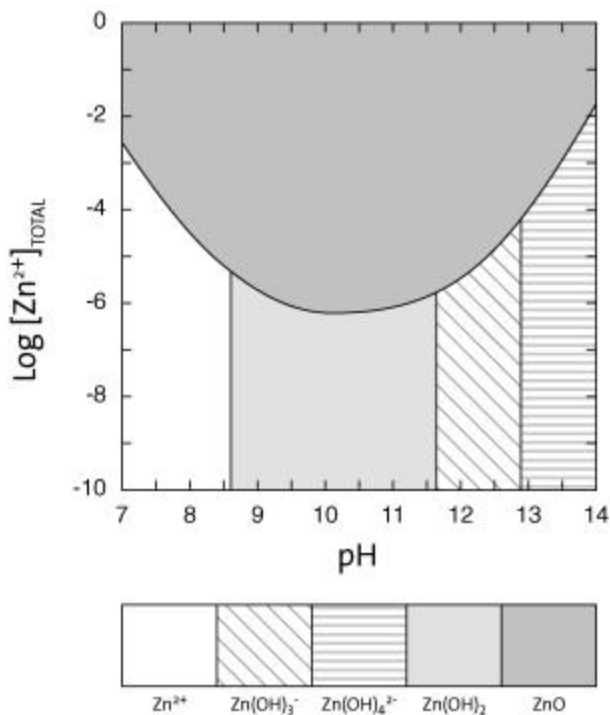
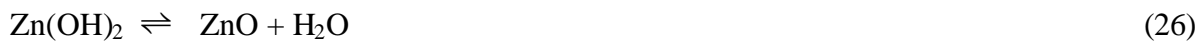


Abb.42: Zustandsdiagramm für Zinksalzlösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Auffällig ist in Abb.42 besonders, daß zwischen $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ und $\text{Zn}(\text{OH})_2$ eine Grenze existiert, die etwa bei einem pH-Wert von 11.6 liegt. Dieser Wert entspricht dem pH-Wert, bei dem ein Übergang vom ZnO_xH_y -Wachstum zur ZnS -Bildung beobachtet wird. Oberhalb dieser Grenze liegt das Gleichgewicht von Gleichung (25) offenbar auf der rechten Seite, wo überwiegend negativ geladene Komplexionen vorliegen. Da wachstumsfähige Keime jedoch, ebenso wie makroskopische Kristalle, elektrostatisch neutral sein müssen [46], ist hier aus thermodynamischer Sicht kein ZnO_xH_y -Wachstum zu erwarten. Unterhalb von $\text{pH} = 11.6$ liegt das Gleichgewicht der Reaktion (25) dagegen auf der linken Seite. Die Zinkionen können dann nach Gleichung (26) entweder als $\text{Zn}(\text{OH})_2$ oder als ZnO vorliegen. Da mit $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und ZnO Verbindungen gebildet werden können, die unterschiedlich große Sauerstoffanteile beinhalten, wird auch verständlich, warum die Zusammensetzung der Schichten stets unstöchiometrisch ist und die Zusammensetzung dieses Schichtmaterials sich lediglich mit ZnO_xH_y beschreiben läßt. Aus thermodynamischer Sicht erklärt die Phasengrenze zwischen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ in Abb.42, weshalb ZnO_xH_y unterhalb von $\text{pH} 11.6$ gebildet werden kann und warum es sich bei höheren pH-Werten nicht bilden sollte. Allerdings sollte bei Anwesenheit von Thioharnstoff nach Abb.4 die Bildung von ZnS thermodynamisch bevorzugt sein. Da monokausal mit thermodynamischen Argumenten nicht erklärbar ist, warum sich nicht ausschließlich das stabilere ZnS , sondern auch ZnO_xH_y bildet, muß es kinetische Gründe geben, welche bei der chemischen Badabscheidung die ZnO_xH_y -Bildung zu erklären vermögen.

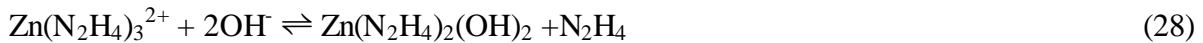
5.3 Reaktionsmechanismus

Nachdem bereits erklärt wurde, daß die Kolloidbildung ein Prozeßschritt des Schichtwachstums ist, müssen die Vorgänge in der Lösung bei der Betrachtung des Reaktionsmechanismus berücksichtigt werden. Unabhängig von ihrer genauen Reihenfolge sind insbesondere die folgenden Elementarschritte für das Schichtwachstum notwendig:

- ① Bildung von Zinkkomplexen,
- ② Zersetzung des Thioharnstoffes,
- ③ Keimbildungsprozesse,
- ④ Wachstum der Keime zur Schicht,
- ⑤ Reifungsprozesse.

Prinzipiell ist die Bildung von ZnS aus einer chemischen Lösung bei pH-Werten von etwa 13 auch ohne den Einsatz von Ammoniak und Hydrazin möglich [47]. Es wird dann allerdings in Form von Partikeln oder als nanokristallines Pulver gebildet. Bei Arbeit in ammoniakalischer Lösung reguliert die Ammoniakkonzentration den pH-Wert und damit die Zersetzung des Thioharnstoffes [43, 48]. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen diese Funktion des Ammoniaks. Da Ammoniak für das Schichtwachstum aber nicht unbedingt notwendig ist, ist auch anhand der vorliegenden Ergebnisse auszuschließen, daß die Bildung von Komplexen des Zinks mit Ammoniak für das Schichtwachstum eine essentielle Rolle spielt. Aus diesem Grund läßt sich auch die Bedeutung anderer ternärer Ammoniakkomplexe wie $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{NH}_3)$ oder $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$ als gering ansehen. Andererseits wurde ohne Hydrazin überhaupt kein Schichtwachstum, weder von ZnS noch von ZnO_xH_y , beobachtet. Es ist deshalb anzunehmen, daß das Hydrazin die Zinkionen komplexiert, wie es in Gleichung (11) formuliert wurde, und daß das Hydrazin als Nukleationshilfe für die Zinkionen fungiert. Zumindest läßt sich die wachstumsfördernde Wirkung des Hydrazins nicht mit einem Einfluß auf den pH-Wert erklären, da der pH-Wert in erster Linie die Zusammensetzung der wachsenden Schicht reguliert. Auch ist kein großer Einfluß des Hydrazins auf den pH-Wert zu erwarten, da Hydrazin eine schwächere Base als Ammoniak ist. Die Annahme, daß Hydrazin als Komplexmierungsmittel reagiert, ist auch im Rahmen der HSAB-Theorie verständlich. Hydrazin ist größer als Ammoniak und leichter polarisierbar. Aufgrund dieser weichen Eigenschaften des Hydrazins ist die Affinität der Zinkionen, die nach PEARSON als weiche Säuren zu bezeichnen sind, entsprechend groß. Die Möglichkeit, daß Hydrazinkomplexe das Schichtwachstum katalysieren, soll nun genauer diskutiert werden. Es

ist anzunehmen, daß diese Komplexe in einer Lösung durch eine Hydrathülle stabilisiert werden. Da das Schichtwachstum unter kolloidalen Verhältnissen stattfindet, muß aber angenommen werden, daß eine ähnliche Hydratschicht an der Oberfläche der wachsenden Schicht existiert und das Schichtwachstum maßgeblich beeinflusst. Außerdem ist in der Nähe der Zinkionen, also bei den Liganden oder in der Hydrathülle, eine negative Ladung anzunehmen, die die Ladung der Zinkionen ausgleicht. In Gleichung (28) ist formuliert, wie sich die Ladung eines Komplexions durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel kompensieren läßt.



Unabhängig davon, ob nun der in Gleichung (28) dargestellte Komplex entsteht, lassen sich die Komplexe unter Einschluß der Hydrathülle als $\text{ZnO}_x\text{H}_y\text{L}_z$ formulieren. Neben der Bildung von Zinkkomplexen nehmen weitere Vorgänge, wie die Zersetzung des Thioharnstoffes, Einfluß auf das Schichtwachstum. Da diese Thioharnstoffzersetzung aber von der Hydrazinkonzentration abhängt, lassen sich die weiteren Vorgänge in der Lösung nicht unabhängig von den Komplexierungsmitteln betrachten [49]. Die bisherigen Ergebnisse zum Reaktionsverlauf zusammengefaßt, sieht man in Abb.43, daß die Zinkkomplexe zu zwei unterschiedlichen Produkten, nämlich zu ZnS oder zu ZnO_xH_y , reagieren können.

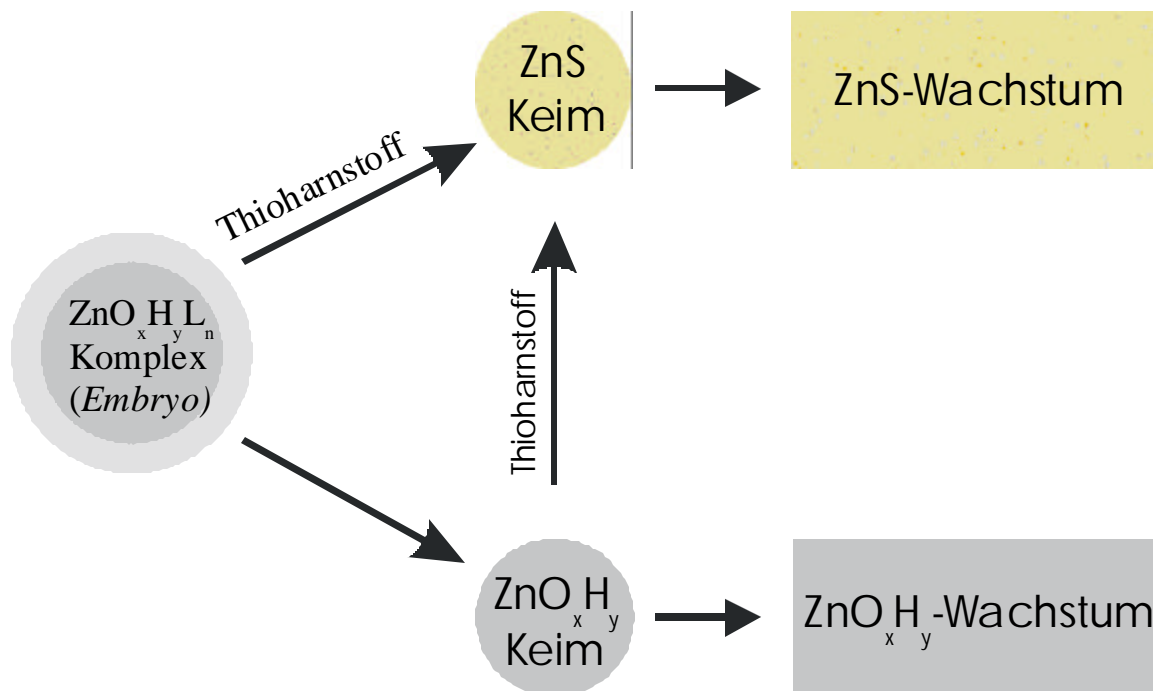


Abb.43: Schema des Reaktionsverlauf bei der chemischen Badabscheidung. Aufgrund unterschiedlicher Reaktionswege entstehen konkurrierender Produkte.

Anhand von Probe G in Tab.1 ist auch klar, daß die Reaktion, die zu ZnO_xH_y -Wachstums führt, über einen Weg laufen kann, in dem der Thioharnstoff nicht benötigt wird. Durch Abwurf seiner Hydrathülle und einiger Liganden kann es aus dem Zinkkomplex $ZnO_xH_yL_n$ zur Bildung von ZnO_xH_y kommen. Deshalb läßt sich der Zinkkomplex $ZnO_xH_yL_n$ als ein versteckter oder inaktiverer Nukleationskeim betrachten, der quasi als Embryo, den Keim für das weitere ZnO_xH_y -Wachstum bereits in sich trägt. Die Aktivierung dieses inaktivierten Nukleationskeims ist durch Zusammenstoß mit der Grenzschicht oder mit beliebigen anderen Teilchen denkbar. Die Entstehung der ZnO_xH_y -Keime findet nach diesem Modell durch den einfachen Abwurf der kolloidalen Hülle des Embryos statt. Bei der ZnS -Keimbildung ist im Gegensatz zu der relativ einfachen Keimbildung von ZnO_xH_y zusätzlich zu der Entfernung der stabilisierenden Solvathülle auch die Zersetzung des Thioharnstoffes und das Zusammenreffen des Zinkkomplexes mit einem Sulfidion oder einer anderen Schwefelverbindung notwendig. Aus diesen Gründen ist die ZnS -Keimbildung viel komplizierter als die ZnO_xH_y -Keimbildung, und das ZnS -Wachstum kann unter bestimmten Reaktionsbedingungen langsamer als das ZnO_xH_y -Wachstum sein. Da das ZnS -Wachstum aber thermodynamisch begünstigt ist, ist eine ZnS -Bildung auch noch nach der Bildung von ZnO_xH_y -Keimen möglich. Aus diesem Grund ist die in Abb.43 dargestellte ZnS -Keimbildung nicht nur aus einem Zinkkomplex, sondern durch einen Umwandlungsprozess auch aus ZnO_xH_y -Keimen möglich. In ähnlicher Weise, wie es in dieser Arbeit für Zinkverbindungen erörtert wurde, lassen sich die Ergebnisse übrigens auf die chemische Badabscheidung anderer Stoffe übertragen. Die Gleichungen (29,30) ließen sich in analoger Form auch für Cadmiumverbindungen diskutieren. Tatsächlich wird auch hier eine CdO_xH_y - Bildung beobachtet [17].



Da bei der chemischen Badabscheidung von Zinkverbindungen die Schichten aus einzelnen Kolloiden aufgebaut werden und überdies paralleles Wachstums unterschiedlicher Produkte stattfindet, findet das Wachstum auf dem Substrat unorientiert statt. Deshalb können Modelle für epitaktisches Wachstum, die auch für das Schichtwachstum in einer Lösung gelten können, auf den Prozeß der chemischen Badabscheidung nicht so einfach übertragen werden. Das liegt daran, daß diese Modelle äußere Faktoren, wie den Einfluß des Lösungsmittel und die chemischen Reaktionen in der Lösung, nicht berücksichtigen. Das Wachstum bei der chemischen Badabscheidung läßt sich nach den vorliegenden Ergebnissen nicht nur durch Hinzufügen molekularer oder ionischer Bausteine beschreiben, sondern resultiert aus dem Ablauf verschiedener Vorgänge.

5.4 Vergleich thermodynamischer und kinetischer Effekte

Chemische Reaktionen lassen sich unter thermodynamischen oder kinetischen Gesichtspunkten betrachten. Eine vollständige Beschreibung der chemischen Badabscheidung ist aber nur möglich, wenn thermodynamische Überlegungen und kinetische Aspekte gleichzeitig berücksichtigt werden. Die Schwierigkeit dieser Aufgabe spiegelt sich in dem aktuellen Forschungsstand wider, in dem eine vollständige Beschreibung der chemischen Badabscheidung bis heute nicht vorliegt. Bisher wurden unterschiedliche Komplexe als für das ZnS-Schichtwachstum notwendig erachtet, die nach den hier vorliegenden Ergebnissen durch Arbeit in ammoniakfreier Lösung gar nicht gebildet werden können. Dies zeigt, daß man bei der Beschreibung des Prozesses mit der Argumentation sehr vorsichtig sein muß, wenn man voreilige Schlüsse verhindern möchte. Mit der entsprechenden Sorgfalt sollen im folgenden die das Wachstum bestimmenden kinetischen und thermodynamischen Einflüsse verglichen werden.

Ein Vergleich der Stabilitäten aller möglicherweise entstehenden Produkte zeigt, daß ZnS unter den Reaktionsbedingungen stabiler als ZnO oder Zn(OH)_2 ist und daß das ZnS-Wachstum deshalb thermodynamisch begründbar ist. Für die Bildung des ZnO_xH_y ist im Vergleich zur ZnS-Bildung wiederum keine thermodynamische Begründung möglich, die erklärt, warum es entsteht. Der Einfluß des pH-Wertes auf die Zusammensetzung wurde bereits aus thermodynamischer Sicht erörtert. Aus dieser Sichtweise läßt sich lediglich erklären, warum sich bei einem hohem pH-Wert ZnS bilden kann und weshalb ZnO_xH_y nicht gebildet werden dürfte. Dieser Sachverhalt ergibt sich in ähnlicher Weise aus einer kinetischen Betrachtung. Durch hohe Hydroxidkonzentrationen in der Lösung wird die Zersetzung des Thioharnstoffs beschleunigt und deshalb auch die ZnS-Bildung beschleunigt. Aus kinetischer Sicht läßt sich der Prozeß auch bei niedrigen pH-Werten diskutieren. In diesem Fall wird die Zersetzung des Thioharnstoffes langsamer und aufgrund der kinetischen Hinderung des Sulfidwachstums die Bildung von ZnO_xH_y wahrscheinlicher. Eine vollständige Begründung für den Einfluß des pH-Wertes auf die Zusammensetzung der Produkte lautet deshalb: Bei hohen pH-Werten bildet sich aus thermodynamischen Gründen hauptsächlich ZnS, ein Reaktionsprodukt, dessen Bildung bei niedrige pH-Werten aus kinetischen Gründen gehemmt ist. Bei niedrigerem pH-Wert entsteht andererseits aus kinetischen Gründen ZnO_xH_y , dessen Bildung bei höheren pH-Werten aus thermodynamischen Gründen nicht möglich ist. Man sieht, daß schon zur Erklärung eines einzelnen Phänomens verschiedene thermodynamische und kinetische Argumente richtig zu gewichteten sind. Damit wird klar,

daß es sich bei der chemischen Badabscheidung um einen Prozeß handelt, der weder auf eine ausschließlich thermodynamische Weise noch unter ausschließlich kinetischen Gesichtspunkten betrachtet werden kann. Folgerichtig müssen stets beide Aspekte zur Erklärung herangezogen werden.

Bei einer kinetischen Beschreibung des gesamten Prozesses müßten alle nebeneinander oder nacheinander ablaufenden Einzelreaktionen in der richtigen Reihenfolge berücksichtigt werden. Aufgrund der Vielzahl völlig unterschiedlicher Vorgänge läßt sich der Prozeß kinetisch nur ansatzweise anhand von Teilreaktionen diskutieren. Die richtige Gewichtung thermodynamischer Einflüsse ist wiederum dadurch erschwert, daß an der Grenzfläche thermodynamisch definierte makroskopische Begriffe wie die Löslichkeit ihre Bedeutung verlieren. Quantitative thermodynamische Berechnungen für den hier untersuchten Abscheidungsprozeß sind nicht möglich, weil kinetische Effekte zu Nebenreaktionen führen, die thermodynamisch nicht berücksichtigt werden können, weil die Thermodynamik nicht nach Abweichungen vom idealen Verhalten fragt. Da thermodynamische und kinetische Modelle den Prozeß nur unvollständig beschreiben, ist es notwendig beide Sichtweisen zu berücksichtigen und alle Argumente sorgfältig abzuwägen. Die hier vorliegenden experimentellen Ergebnisse sind insofern unersetzlich, als daß das Wachstum nicht anhand irgendwelcher Modelle vorhergesagt werden kann.

5.5 Einsatzmöglichkeiten der Schichten in Solarzellen

Die vorliegende Arbeit sollte klären, ob die Herstellung von Dünnschicht solarzellen auf Basis von CuInS_2 auch ohne den Einsatz von Cadmiumverbindungen möglich ist. Die Ergebnisse haben gezeigt, daß dies realisierbar ist, wenn anstelle der CdS Schicht eine dünne Schicht aus $\text{ZnO}_x\text{H}_y\text{S}_z$ aufgetragen wird. In Abb.44 sind die Kennlinien verschiedener Solarzellen abgebildet. Man sieht durch den Vergleich der Kennlinie einer Solarzelle ohne Pufferschicht mit der Kennlinie der Solarzelle mit $\text{ZnO}_x\text{H}_y\text{S}_z$ -Pufferschicht, daß die Einführung der Zwischenschicht zu einer deutlichen Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der Solarzellen führt. Die Solarzelle mit ZnS-Pufferschicht erreichte eine Leerlaufspannung von 680 mV und einen Wirkungsgrad von 10.7%. Der Vergleich dieser Solarzelle mit einer Solarzelle mit einer Pufferschicht aus Cadmiumsulfid ist in Tab.3 und Abb.44 dargestellt. Die Solarzelle mit CdS-Zwischenschicht wies einen Wirkungsgrad von 11.8% auf und war also vom Wert her besser als die Solarzelle mit ZnS-Zwischenschicht. Ein Vorteil der Solarzelle mit ZnS-Zwischenschicht ist aber, daß sie einen toxischen Stoff weniger beinhaltet und daß bei ihrer Herstellung gänzlich auf den Einbau oder die Verwendung von CdS oder Selenverbindungen verzichtet wird. Der Ersatz von CdS-Pufferschichten durch Zinkverbindungen ist also praktikabel, wenn auch ein etwas geringerer Wirkungsgrad in Kauf genommen werden muß, solange der Prozeß nicht noch weiter optimiert worden ist.

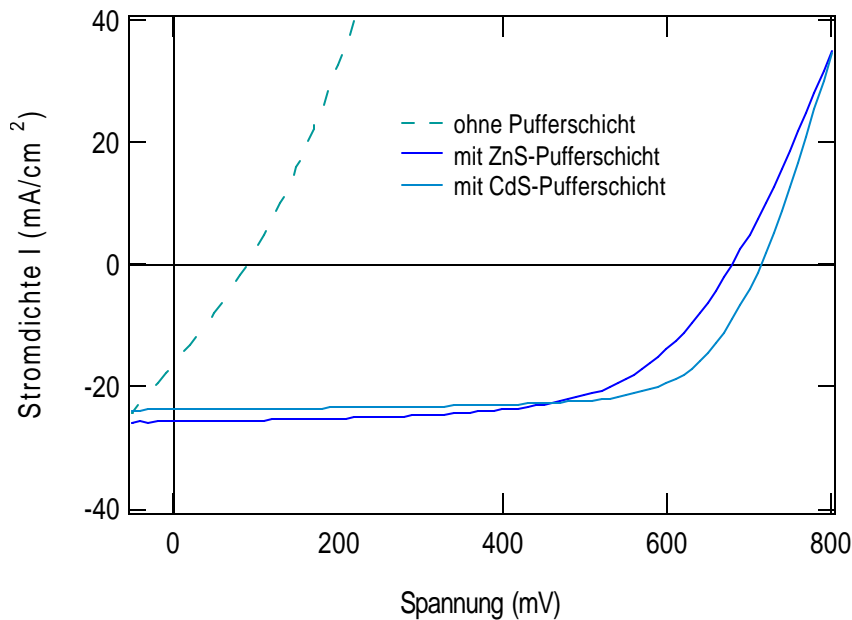


Abb.44: CIS-Dünnschicht solarzellen mit oder ohne Zwischenschicht.

Ein potentieller Vorteil von Solarzellen mit Zwischenschichten aus Zinkverbindungen ist, daß aufgrund ihrer Bandlücke auch kurzwelliges Licht zum Absorber gelangen kann. Die optischen Eigenschaften der in dieser Arbeit hergestellten Schichten waren excellent. In Abb.45 ist das Transmissionsvermögen einer typischen ZnS-Schicht im Vergleich zu einer CdS-Schicht abgebildet. Man sieht, daß die Transparenz bereits oberhalb 340 nm gut ist. Dies dürfte auch die Ursache für die gute Quantenausbeute der Schichten mit Zinkverbindungen als Puffermaterial sein, die im Bereich zwischen 400 nm und 500 nm besser war als die der Baseline Solarzellen. Ursächlich liegt das daran, daß die Breite der optischen Bandlücke von ZnS 3.4 eV beträgt und somit größer als die von CdS ist, welche bei 2.4 eV liegt. Bei Ersatz des CdS durch ein Material mit größerer Bandlücke kann auch ein größerer Wellenlängenbereich des Sonnenspektrums den Absorber erreichen und die Effizienz steigern. Zum Abschluß der Diskussion soll noch betont werden, daß der hier vorgestellte Prozeß zur Beschichtung beliebig großer Substrate problemlos durchführbar ist und die Umsetzung auch in einem großen Maßstab keine besonderen Probleme darstellen wird.

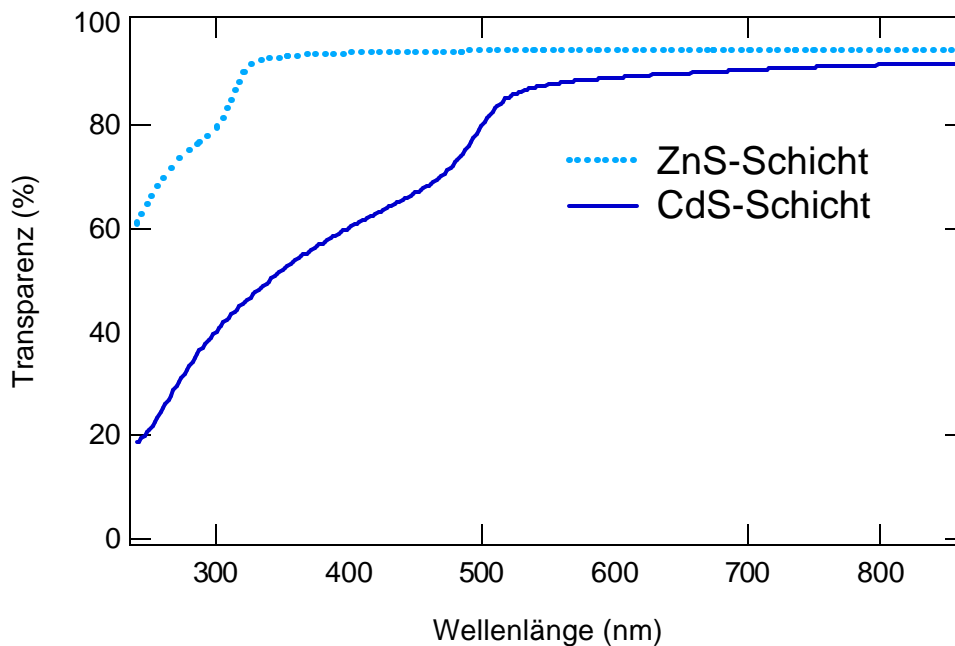


Abb.45: Transmissionsvermögen von Quarzplatten mit ZnS- und CdS-Beschichtung.