

4 ERGEBNISSE

4.1 Kolloidbildung in der Lösung

Während der Durchführung der Experimente trat in der Regel bereits nach wenigen Minuten eine Trübung der anfangs noch transparenten Lösung auf, die auf die Bildung von Kolloiden deutete. Zur Untersuchung dieser Partikel wurden zwei Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der Ausgangsstoffe hergestellt. Die Untersuchung der Ausgangslösungen mittels Photonenkorrelationsspektroskopie gab keinerlei Hinweise auf die Existenz von Partikeln in diesen Lösungen. Die Lösungen wurden auf 60 °C erhitzt und nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wurden einige Milliliter der Lösungen mittels Photonenkorrelationsspektroskopie untersucht. Abb.11 zeigt, daß die Bildung von kolloidalen Teilchen in beiden Lösungen bereits nach 10 Minuten eingesetzt hatte. Die durchschnittliche Größe der Partikel in der weniger konzentrierten Lösung betrug zu diesem Zeitpunkt etwa 60 nm und stieg im Verlauf der weiteren Reaktion auf mehr als 100 nm an. Die Partikel in der konzentrierteren Lösung waren bereits nach 10 Minuten durchschnittlich 100 nm groß. Die mittlere Partikelgröße in dieser Lösung stieg im Verlaufe der Reaktion wesentlich deutlicher an und betrug nach 60 Minuten etwa 600 nm. Da hohe Konzentrationen an Zinkionen und Thioharnstoff zur Bildung größerer Partikel führen, sind verdünntere Lösungen zur Abscheidung glatter und homogener Schichten besser geeignet.

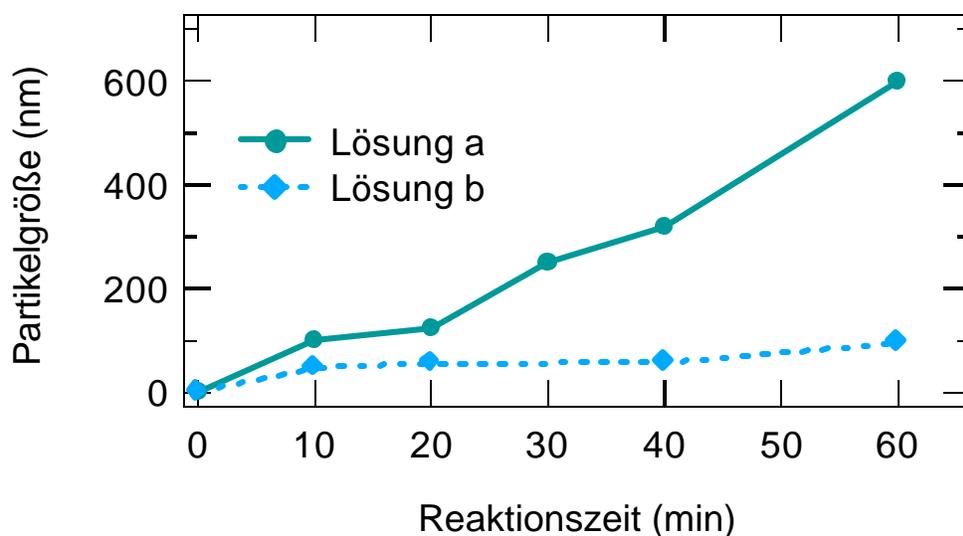


Abb.11: Partikelgröße in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Konzentration von Lösung a: $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]=0.05\text{mol/l}$, $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]=0.05\text{mol/l}$, $[\text{NH}_3]=1\text{mol/l}$ und $[\text{N}_2\text{H}_4]=3\text{mol/l}$. Konzentration von Lösung b: $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[\text{NH}_3]=1\text{mol/l}$ und $[\text{N}_2\text{H}_4]=1\text{mol/l}$. Reaktionstemperatur 60 °C.

Die Ergebnisse zur Partikelbildung wurden bisher anhand von mittleren Partikelgrößen angegeben. Diese resultieren aus verschiedenen großen Partikeln, die in den Lösungen vorkommen. Die vollständige Partikelgrößenverteilung ist für die weniger konzentrierte Lösung bei unterschiedlichen Reaktionszeiten in Abb.12 dargestellt. Man sieht in dieser Abbildung, daß die Partikel in dieser Lösung nach 20 Minuten zu über 90% nicht größer als etwa 100 nm sind. Nach 40 Minuten ergibt sich ein ähnliches Ergebnis. Die meisten Teilchen sind immer noch deutlich kleiner als 100 nm. Eine geringe Anzahl größerer Partikel von etwa 400 nm Durchmesser wurde ebenso beobachtet. Nach 60 Minuten wurden deutlich mehr von diesen etwa 400 nm großen Partikeln in der Lösung nachgewiesen. Ausserdem wurden große Aggregate von etwa 1µm Durchmesser in der Lösung detektiert. Die Anzahl dieser Aggregate ist allerdings nicht nicht sehr genau bestimmbar, da bei Partikeln dieser Größe aufgrund des Mie-Effekts die Streulichtintensität fehlerbehaftet sein kann.

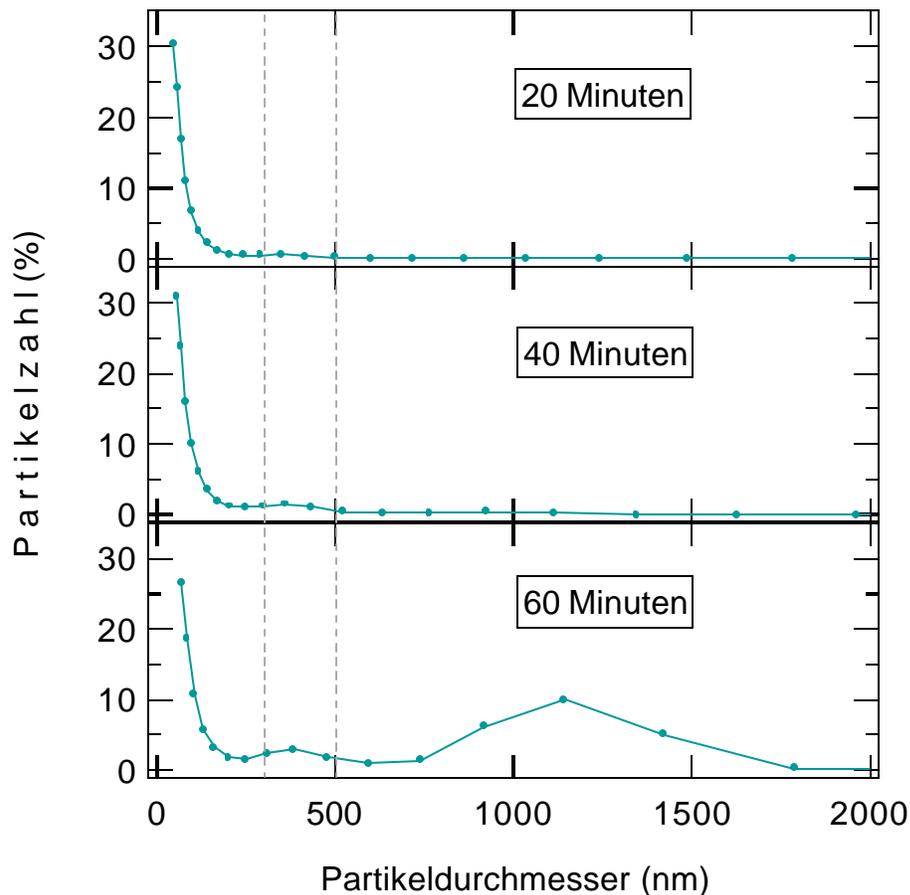


Abb.12: Partikeldurchmesser in Abhängigkeit der Zeit. Zusammensetzung der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$.

Eine Lösung von gleicher Zusammensetzung, wie in Abb.12 beschrieben, wurde hergestellt und in der bereits beschriebenen Weise auf 60 °C erhitzt. Aus der Lösung wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten einige Milliliter entnommen und in einer Quarzglasküvette auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. Abb.13 zeigt, daß das Transmissionsvermögen der Ausgangslösung im ultravioletten Spektralbereich gering, für größere Wellenlängen aber recht gut war. Das Transmissionsvermögen der Lösung ließ mit zunehmender Reaktionszeit für Licht aller Wellenlängen deutlich nach. Eine besonders deutliche Minderung des Transmissionsvermögen wurde für Wellenlängen unterhalb 340 nm beobachtet. Dies dürfte mit einer Bildung von ZnS-Partikeln zusammenhängen, da ZnS eine Bandlücke von 3.66 eV hat [41].

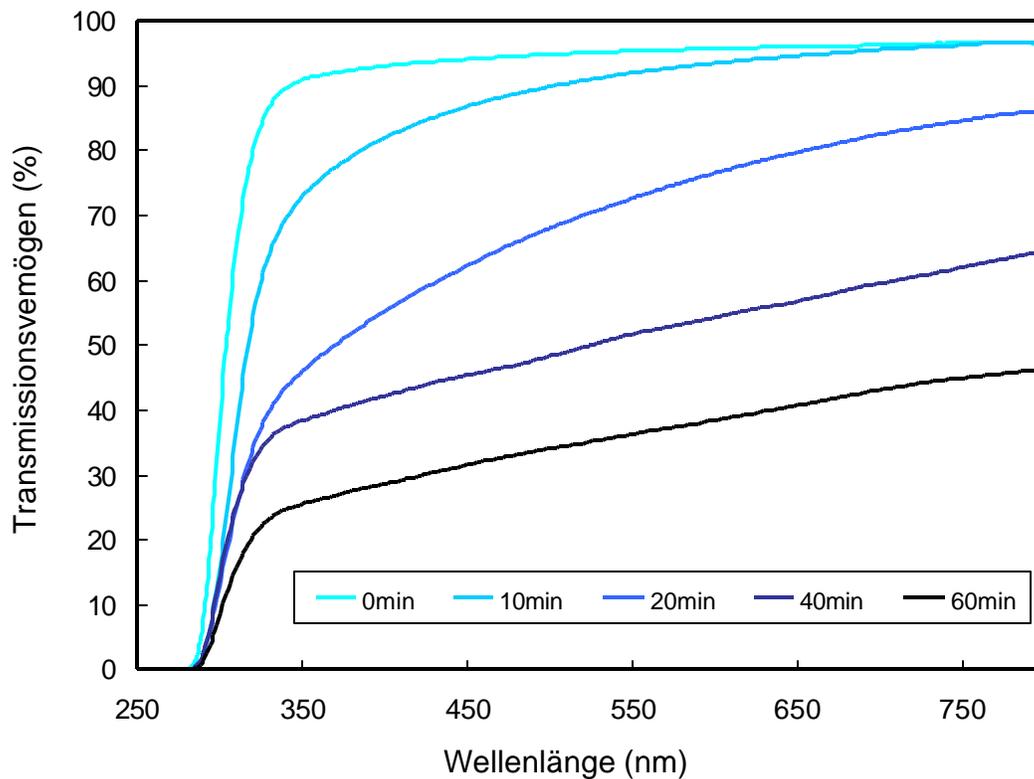


Abb.13: Transmissionsvermögen einer Lösung nach unterschiedlichen Reaktionszeiten. Reaktionstemperatur 60 °C. Zusammensetzung der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$.

Um den Einfluß der Zusammensetzung einer Lösung auf ihre optischen Eigenschaften zu prüfen, wurden verschiedene Lösungen mit unterschiedlichen Hydrazinkonzentrationen hergestellt. Abb.14 zeigt das Transmissionsvermögen dieser Lösungen, nachdem sie innerhalb von 20 Minuten auf 60 °C erhitzt wurden. Die Spektren der Lösungen ohne Hydrazin und der Lösung mit nur 100 mmol/l Hydrazin ähneln dem Transmissionspektrum der nicht erhitzten Lösung in Abb.13 und weisen für Wellenlängen oberhalb von 340 nm ein sehr gutes Transmissionsvermögen auf. Dagegen weist die Transmission der Lösung mit viel Hydrazin eine erheblich stärkere Streuung auf.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß es mit zunehmender Reaktionszeit in der Lösung zur Bildung immer größerer Partikel kommt. Diese Bildung größerer Partikel vermindert das Transmissionsvermögen der Reaktionslösung. Die Partikelbildung in der Lösung hängt mit der Hydrazinkonzentration zusammen. Dies Ergebnis ist insofern von Bedeutung, da es die Frage aufwirft, ob die Hydrazinkonzentration auch das Schichtwachstum beeinflusst.

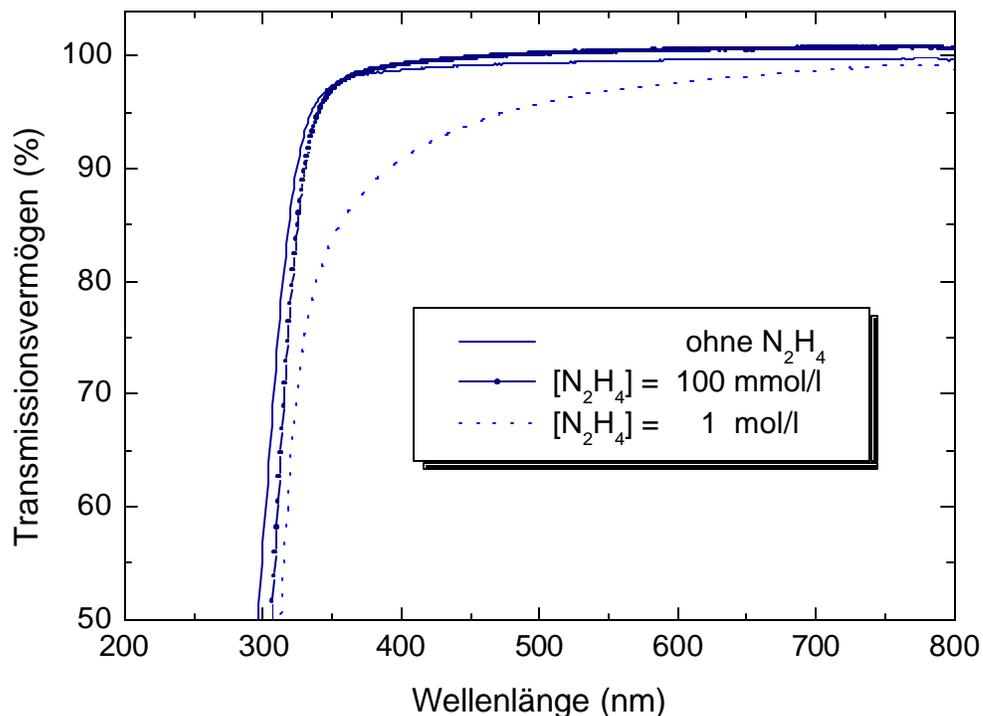


Abb.14: Transmissionsvermögen von Lösungen unterschiedlichen N₂H₄-Gehalts. Andere Konzentrationen: [Zn(CH₃CO₂)₂]=0.01mol/l, [SC(NH₂)₂]=0.01mol/l, [NH₃]=1mol/l . Reaktionszeit 20 min.

4.2 Beschreibung der Schichten

Durch Eintauchen unterschiedlicher Substrate in die Lösungen wurden Schichten hergestellt, deren Eigenschaften in diesem Abschnitt vorgestellt werden sollen. Die geeignetste Methode, um die Zusammensetzung der Schichten zu untersuchen, ist sicherlich ERDA, da diese Methode die in den Proben vorhandenen Elemente quantitativ und tiefenaufgelöst nachweisen kann. Einige ERDA-Ergebnisse von Schichten, die auf Silizium abgeschieden wurden, sind in Tab.1 angegeben. Die Tabelle zeigt, daß die Schichten hauptsächlich aus Zink, Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen. Stickstoff und Kohlenstoff sind dagegen nur als Verunreinigungen vorhanden.

Ein Teil des Sauerstoff wurde möglicherweise durch Adsorbate aus der Luft, also durch Verunreinigungen, verursacht. Um die Stöchiometrie der Proben mit einer Zahl zu beschreiben, wird deshalb im folgenden das S/Zn-Verhältnis benutzt. Zinksulfid hat gleich große Anteile von Schwefel und Zink und das Atomverhältnis S/Zn sollte für ZnS deshalb 1 sein. Es war jedoch bei allen Experimenten deutlich niedriger als 1. Dies zeigt, daß neben der ZnS-Bildung stets auch die Abscheidung anderer Zinkverbindungen, vermutlich Zinkoxid und Zinkhydroxid [42], stattfand. Aus der Tabelle geht bei Vergleich der Proben A, B und C klar hervor, daß mit der Ammoniakkonzentration in der Lösung der Schwefelanteil der Schichten zunimmt. Außerdem zeigt der Vergleich von Probe C und F, daß die Hydrazinzugabe die Massenbelegung ganz erheblich verbessert.

	Zn ²⁺	SC(NH ₂) ₂	N ₂ H ₄	NH ₃	KOH	Zn[at/cm ²]	d(nm)	Zn	S	O	H	C	N
A	0.01	0.01	1	0.3	-	7.0×10 ¹⁶	28.3	33.5	1.3	50	13.8	0.7	0.7
B	0.01	0.01	1	0.5	-	1.8×10 ¹⁶	7.2	31.7	9.6	46.8	10.2	1	0.7
C	0.01	0.01	1	1	-	1.9×10 ¹⁶	7.6	40.9	22.5	21.7	12.1	2.3	0.5
D	0.01	0.01	1	0.3	0.2	8×10 ¹⁵	3.1	50.5	33	4	9.4	3	0.1
E	0.01	0.01	1	0	0.5	1.7×10 ¹⁶	6.9	45.4	30.5	4	13.8	2	0.1
F	0.01	0.01	-	1	-	7×10 ¹⁴	0.3	12	0	26	29	30	3
G	0.01	-	1	0.5	-	7.7×10 ¹⁶	31.2	21.1	0	48	28	0.5	1.9

Tab.1: Schichtdicke und Zusammensetzung anhand von ERDA-Ergebnissen: Konzentrationen der Ausgangskomponenten in mol/l und Zusammensetzungen der Schichten in Atomprozent. Alle Proben wurden durch 40 minütige Badabscheidung bei 60 °C hergestellt.

Zur optischen Charakterisierung der Schichten wurden auf Quarzplatten abgeschiedene Schichten auf ihre Transparenz hin untersucht. Abb.15 zeigt das Transmissionsvermögen einiger Schichten, die in chemischen Bädern mit unterschiedlichen Ammoniakkonzentrationen hergestellt wurden. Die Transparenz aller Proben war im ultravioletten Bereich gering. Die Schicht, welche aus 0.3 molarer Ammoniaklösung abgeschieden wurde, zeigte keinen Absorptionsknick, der auf eine Bandlücke von ZnS hinweist. Ein Vergleich mit Probe A in Tab.1 zeigt, daß möglicherweise nur wenig Schwefel in diese Schicht eingebaut ist. Bei der Probe mit 0.5 mol/l Ammoniak in der Lösung war das Transmissionsvermögen unterhalb 330 nm drastisch schlechter, was auf Bildung von ZnS hinweist. Dies ist bestätigt auch der Vergleichs mit Probe B in Tab.1. Unter diesen Bedingungen wurde Schwefel in die Schichten eingebaut wurde, und zwar 10%. Man sieht in der Abb. deutlich, daß die bei 1 molarer Ammoniaklösung hergestellte Schicht die stärkste Absorption bei 330-340 nm aufweist und andererseits bei höheren Wellenlängen das beste Transmissionsvermögen hat. Die starke Absorption bei 340 nm läßt sich durch eine verstärkte ZnS-Bildung erklären, die unter ähnlichen Abscheidebedingungen auch für Probe C in Tab.1 festgestellt wurde. Die bessere Transparenz oberhalb der Bandlücke dürfte auf eine geringere Rauigkeit der Schicht zurückzuführen sein.

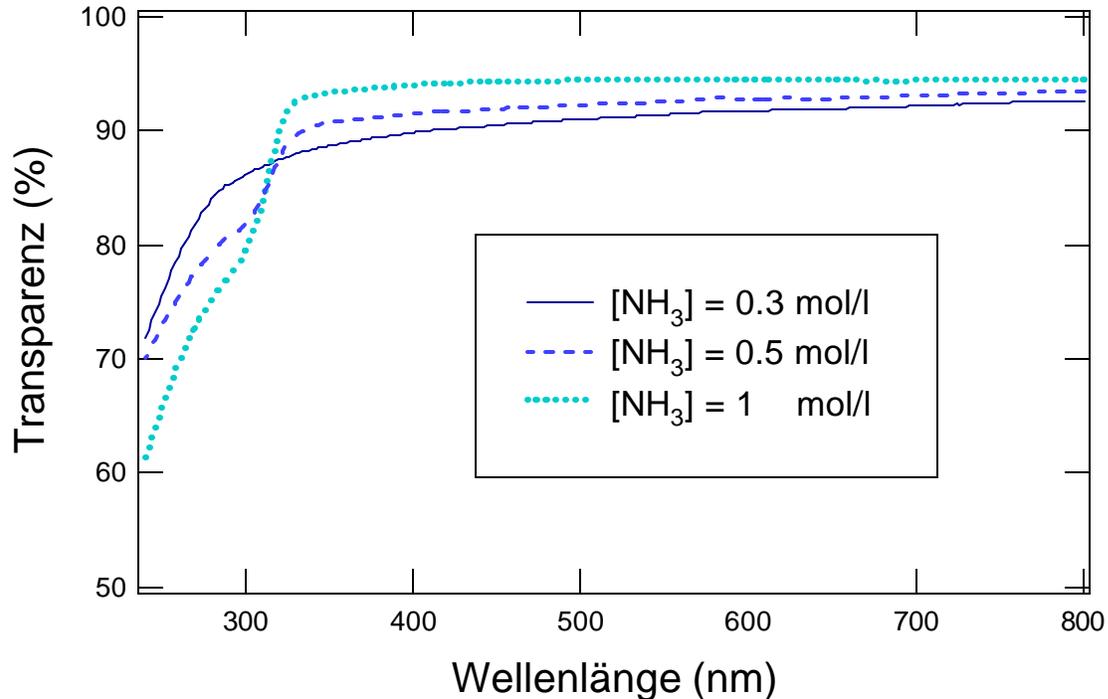


Abb.15: Transmissionsvermögen unterschiedlicher Schichten. Zusammensetzung der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$ und $[NH_3]$ variabel.

Nachdem die bisherigen Ergebnisse gezeigt haben, unter welchen Reaktionsbedingungen Schichtbildung möglich ist, stellt sich unter anderem die Frage nach der Wachstumsgeschwindigkeit. Die Reaktionstemperatur ist dabei ein wichtiger Versuchsparameter, der die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflusst [43]. Deshalb wurden Schwingquarzuntersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 50 °C und 80 °C durchgeführt. Man sieht in Abb.16, daß die Schichtdicke bei 50 °C etwa linear mit der Reaktionszeit zunahm. Die Wachstumsrate ist mit 6 Nanometern pro Stunde jedoch sehr gering. Bei 60 °C, 70 °C und 80 °C fand eine stärkere Massenbelegung des Schwingquarzes statt. Zu Beginn der Reaktion fand bei höheren Temperaturen ein stärkeres Wachstum statt. Nach etwa 35 Minuten verlangsamte sich die Massenbelegung bei diesen Temperaturen. Diese langsamere Massenbelegung des Substrats ist in Abb. 16 anhand der Steigungen dargestellt. Besonders der Verlauf der Reaktion bei 80 °C zeigt deutlich, daß die Massenzunahme mit zunehmender Reaktionszeit deutlich nachläßt. Dies dürfte an einer Verarmung der Lösung an den für das Wachstum notwendigen Ausgangskomponenten liegen.

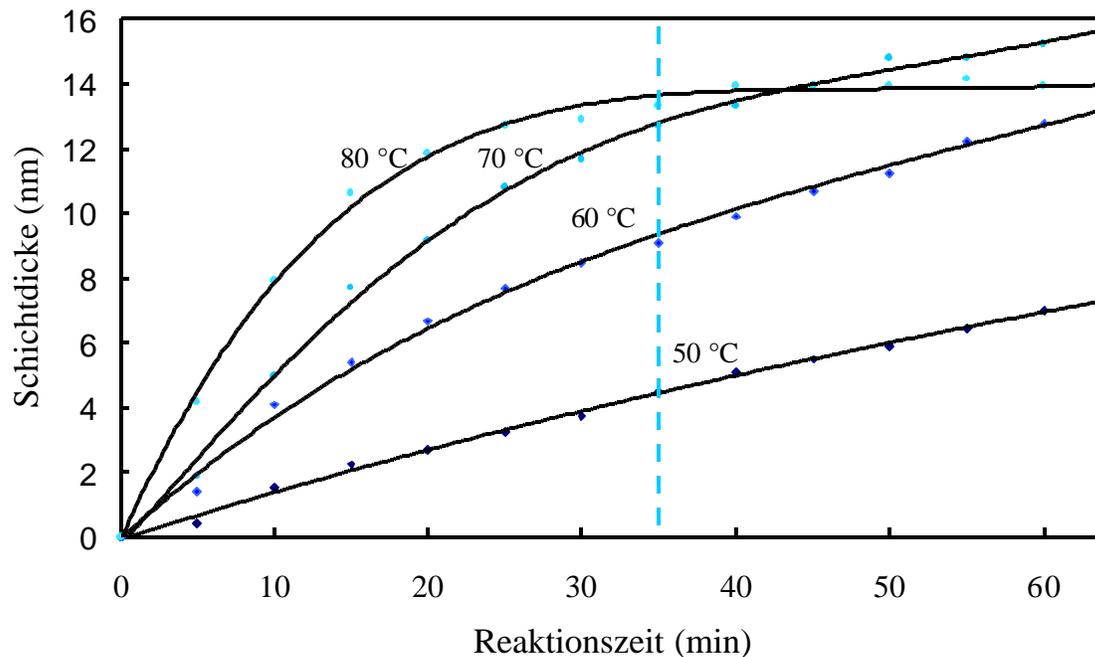


Abb.16: Schichtwachstum bei unterschiedlichen Temperaturen. Konzentrationen der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$.

Der Einfluß der Reaktionstemperatur auf das Schichtwachstum wurde ebenfalls mit ERDA untersucht. In Abb.17 sind die Schichtdicke und das S/Zn-Verhältnis der entsprechenden Proben dargestellt. Man findet nach 40 Minuten bei 50 °C eine Schichtdicke von etwa 5 nm. Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt diese zu und liegt für eine Temperatur von 80 °C bei 12 nm. Die mittels ERDA ermittelten Schichtdicken gleichen den Ergebnissen der Schwingquarzuntersuchungen größenordnungsmäßig und bestätigen deren Aussage, daß sich die Wachstumsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur erhöht. Dies ist ein Zeichen, daß die Ergebnisse der in situ und ex situ-Untersuchungen in sich konsistent sind. Aus den ERDA-Ergebnissen geht zusätzlich hervor, daß die Stöchiometrie der Schichten unter diesen Bedingungen jedoch von der Reaktionstemperatur unabhängig zu sein scheint. Aufgrund der Zusammensetzung der Schichten ist ferner die Aussage zu machen, daß unter diesen Bedingungen paralleles Wachstum von ZnS, ZnO und Zn(OH)₂ stattfindet.

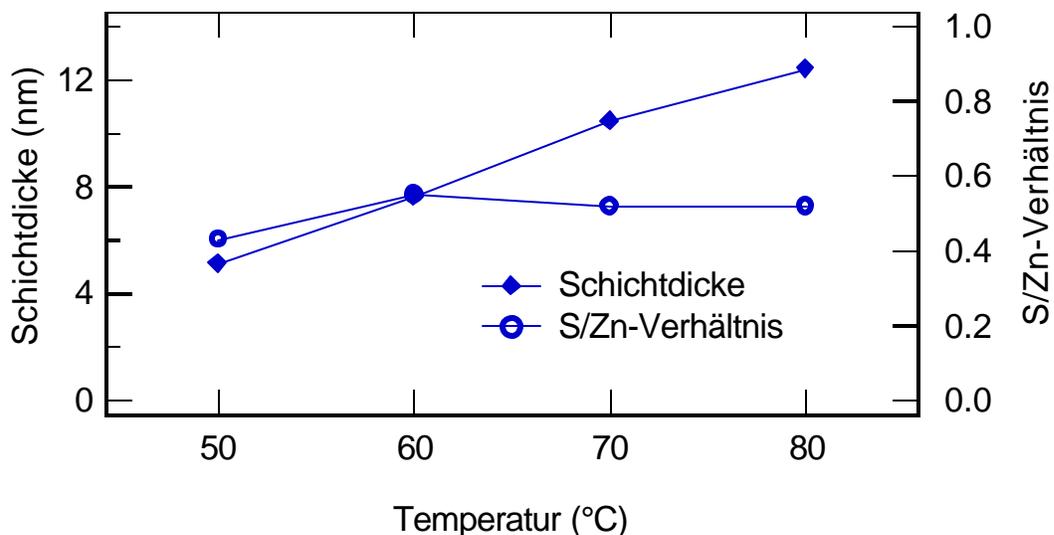


Abb.17: Abhängigkeit der Schichtdicke und des S/Zn-Verhältnisses von der Reaktionstemperatur. Zusammensetzung der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$. Reaktionszeit 40 min.

4.3 Morphologie und Nanostrukturierung

Hier sollen einige morphologische Untersuchungen zum Schichtwachstum vorgestellt werden. Dieser Teil beschäftigt sich deshalb mit Unregelmäßigkeiten in den Schichten, mit der Bedeckung der Substrate, sowie mit Nanostrukturen innerhalb der Schichten. In der AFM-Aufnahme in Abb.18a ist unbeschichtetes Silizium dargestellt, welches eine glatte Oberfläche aufweist. In Abb.18b sieht man, daß nach 10-minütiger Reaktionszeit verschieden große Inseln beobachtbar sind. Allerdings ist zwischen den Inseln auch noch der Nullspiegel sichtbar, aus dem die Inseln herausragen. Dieser stellt die Substratoberfläche dar. Abb.18c und Abb.18d zeigen, daß die Anzahl und Größe der Inseln mit der Reaktionszeit zunimmt. In diesen Abbildungen ist der Nullspiegel nicht mehr klar erkennbar, da das Substrat mit einem aus Inseln zusammengewachsenen Adsorbatfilm bedeckt worden ist.

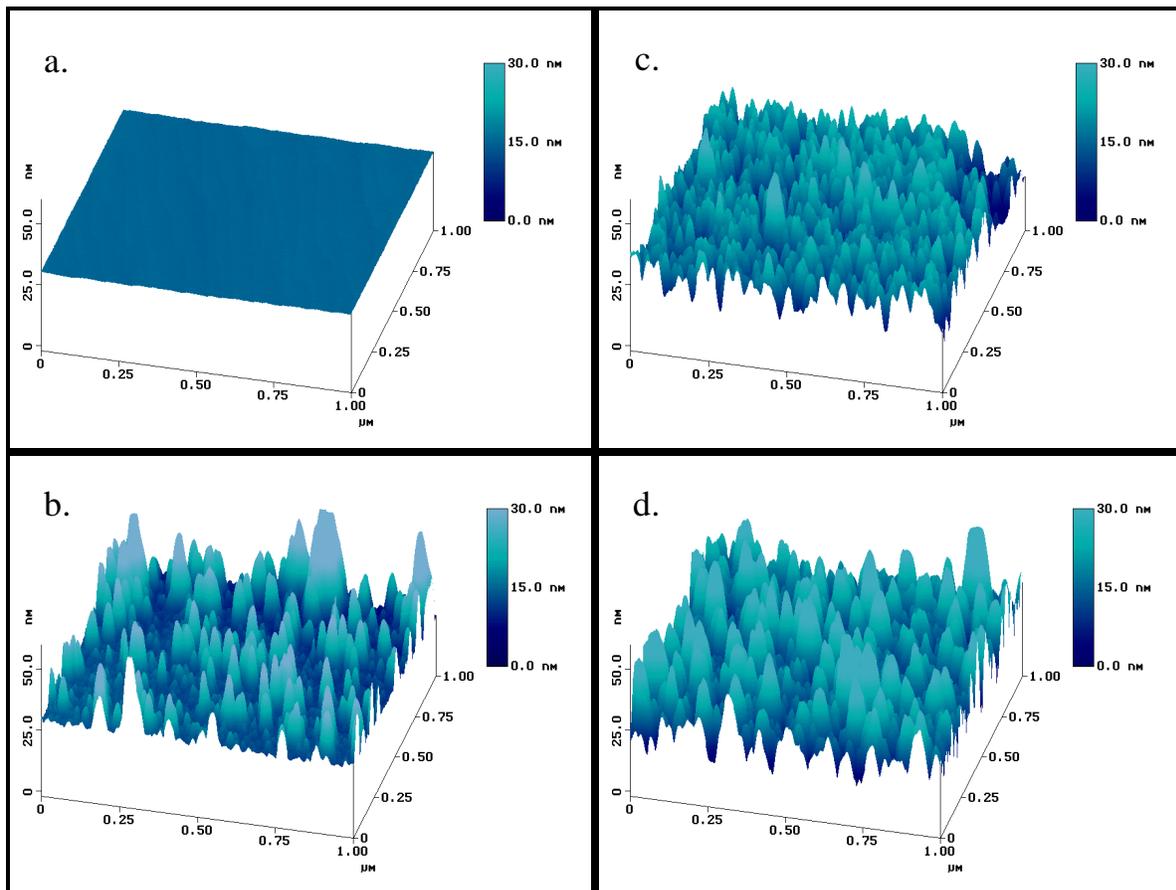


Abb.18: AFM-Aufnahmen von Silizium (a.) und beschichtetem Silizium (b.-d.).
Konzentrationen der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$,
 $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$. Reaktionszeit: b:10min, c:20 min und d:30 min.

Nachdem bisher über das Wachstum auf Quarz und auf Silizium berichtet wurde, sollen nun Ergebnisse zum Wachstum auf CIS vorgestellt werden. In Abb.19a ist ein CIS-Kristall zu sehen, wie er nach der KCN-Behandlung in einem REM-Bild aussieht. Die CIS-Proben bestehen aus unterschiedlichen Körnern mit Korngrößen von mehr als einem Mikrometer und sind sehr rauh. In Abb.19b sieht man eine Probe, die mit einem chemischen Bad üblicher Zusammensetzung beschichtet wurde. Die Oberfläche des CIS Kristalls ist mit ZnS beschichtet. Einzelne Partikel von 30 nm sind erkennbar. Durch die Beschichtung ist eine Rauigkeit entstanden, die in ihrer Größenordnung der Rauigkeitszunahme auf Silizium entspricht, die in Abb.18 sichtbar ist. Abb.19c und 19d zeigen deutlich, daß erhöhte Konzentrationen in den Lösungen die Schichtrauhigkeiten erhöhen. Deutlich erkennbar ist ebenso, daß nicht nur einzelne Partikel, sondern auch aus mehreren Partikeln zusammengesetzte Aggregate unter diesen Bedingungen in die Schichten eingebaut werden.

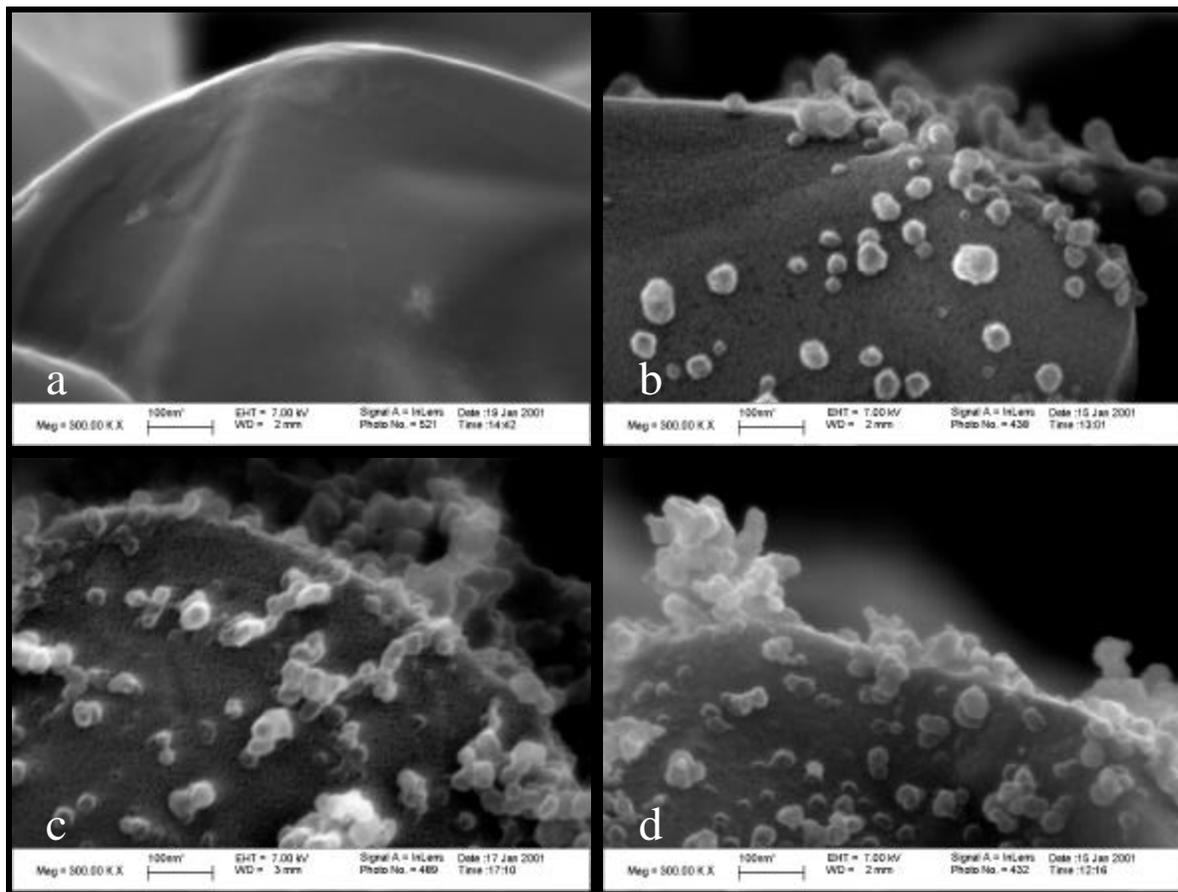


Abb. 19: Unbeschichtetes (a) und beschichtetes (b-d) CIS. Reaktionstemperatur 60 °C. Abscheidezeit der Schichten b-d 40 Minuten. Konzentrationen in allen Lösungen: $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$. Zusätzlich bei b: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, zusätzlich bei c: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.05\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.05\text{mol/l}$ und zusätzlich bei d: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.1\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.1\text{mol/l}$.

Aus den REM-Bildern und den AFM-Untersuchungen ist nur schwer erkennbar, ob die Bedeckung des Substrats vollständig ist. Die Methoden liefern außerdem keine Ergebnisse zur Stöchiometrie der Schichten. Um mehr Informationen zur Bedeckung der Substrate zu erhalten, wurden deshalb XPS-Untersuchungen an unbeschichteten CIS-Substraten und an beschichteten CIS-Proben durchgeführt. Abb.20 zeigt die Übersichtsspektren einer unbeschichteten CIS-Probe und zweier beschichteter Proben. Im Spektrum des unbeschichteten CIS sind deutliche Substratsignale von Cu2p und In3d sichtbar. In diesem Spektrum ist außerdem bei 164 eV ein Signal, welches vom S2p verursacht wird. Dieser Peak ist auch bei den beschichteten Proben noch erkennbar. Allerdings weisen deren Spektren keine Kupfersignale mehr auf. Auch die Indium-Signale sind nur sehr schwach vorhanden. Dafür sind ausgeprägte Peaks bei 10 eV, 239 eV und 262 eV sichtbar, die sich dem Zink zuordnen lassen. Ebenso ist der Sauerstoffpeak bei 531.6 eV stark ausgeprägt. Die Abbildung zeigt deutlich, daß die Substrate mit Zinkchalkogeniden bedeckt worden sind.

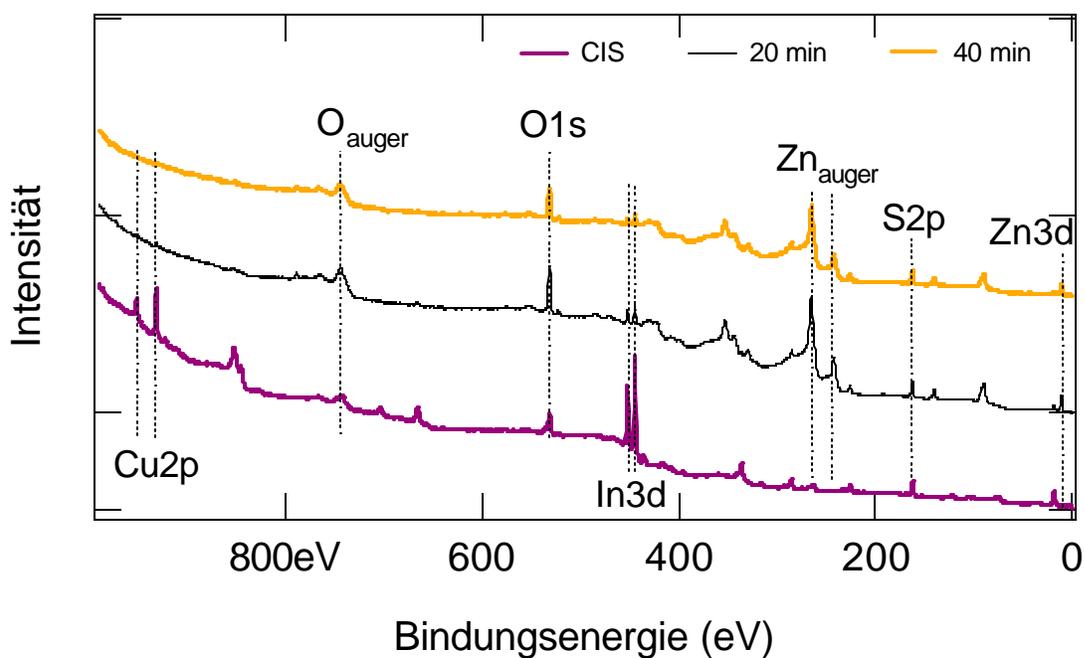


Abb.20: XPS-Spektren von CIS und beschichteten CIS-Proben. Konzentration der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$.

Abb.21 zeigt einen Ausschnitt der Valenzbandspektren einiger Proben. Der Graph des unbeschichteten CIS zeigt bei 18 eV ein Signal, welches vom In4d verursacht wird. Wie man sieht, nimmt dieses Signal mit zunehmender Reaktionszeit ab. Stattdessen tritt ein Signal bei 10eV auf, welches sich dem Zn3d-Niveau zuordnen läßt. Man sieht an dem parallel auftretenden Anstieg des Zinksignals und der gleichzeitigen Abnahme des Indiumsignals, daß die Bedeckung des Substrates mit zunehmender Reaktionszeit steigt. Die Restintensität des Indiumsignals läßt sich so interpretieren, daß das Substrat zwar vollständig bedeckt ist, die Beschichtung an manchen Stellen jedoch sehr dünn ist. Wenn das Substrat noch unbedeckte Oberflächenanteile aufweisen würde, müßten auch die Substratsignale vom Cu2p detektiert werden. Ausserdem müßte dann auch die Intensität der Indiumsignale höher sein.

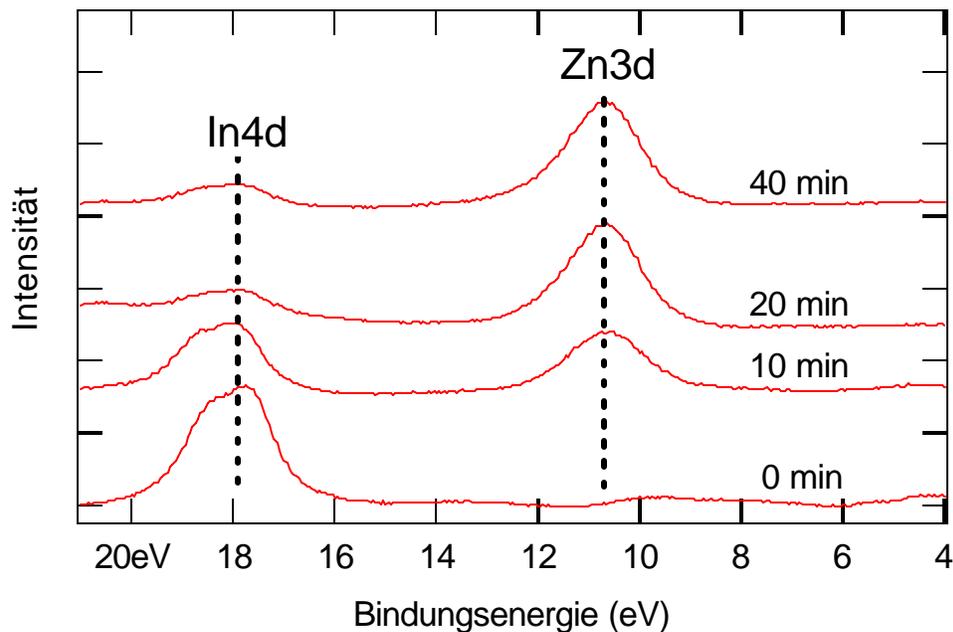


Abb.21: XPS-Spektren von CIS und beschichteten CIS. Reaktionstemperatur 60 °C. Zusammensetzung der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$.

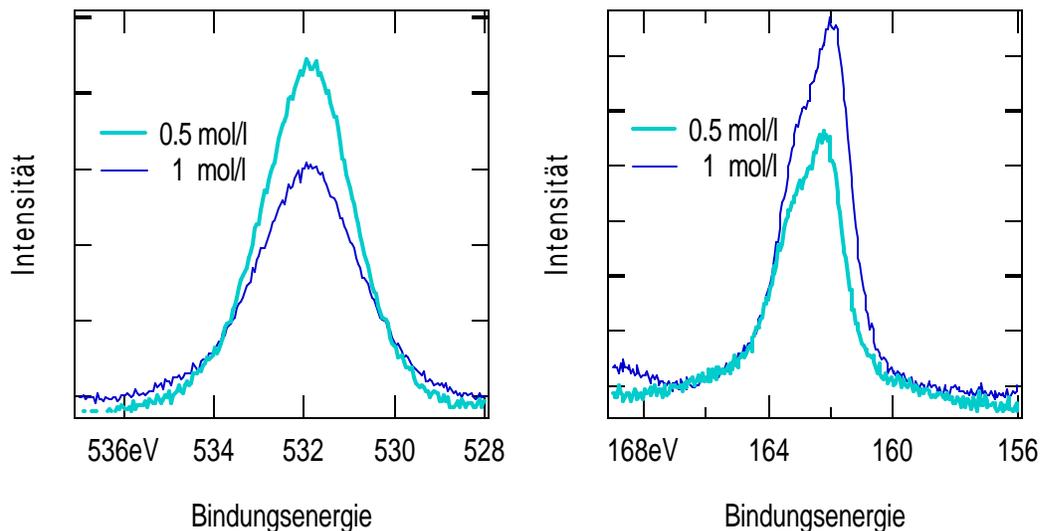


Abb.22/23: Einfluß der Ammoniakkonzentration auf die XPS-Signale von O1s und S2p. Andere Konzentrationen: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$.

In Abb.22/23 sind XPS-Spektren zweier Proben, die mit unterschiedlichen Ammoniakkonzentrationen in der Lösung hergestellt wurden, abgebildet. Die Probe, die mit mehr Ammoniak in der Lösung hergestellt wurde, hat ein kleineres O1s-Signal als die andere. Dafür hat sie stattdessen ein stärkeres S2p-Signal. Diese Daten deuten darauf, daß der bereits in Abb.15 gefundene positive Einfluß der Ammoniakkonzentration auf das ZnS-Wachstum auch für das Wachstum auf CIS gilt. Zum Vergleich des Substrateinflusses auf die Morphologie der Schichten auf CIS und Si sind in Abb.24 zwei unter gleichen Abscheidebedingungen beschichtete Substrate der genannten Materialien dargestellt. Bei beiden erkennt man den Einbau einzelner Partikel und Aggregate. Unter Berücksichtigung

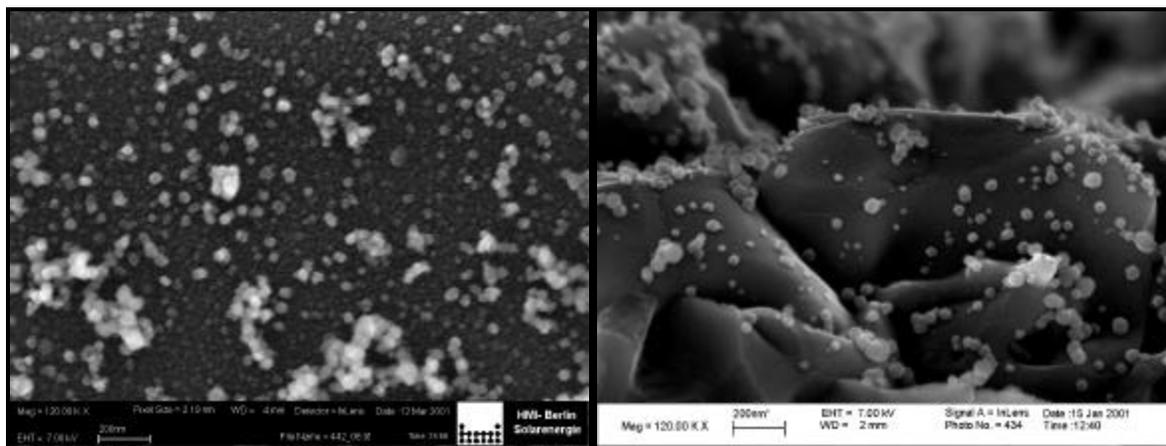


Abb.24: Pufferschichten auf Silizium (links) und CIS (rechts). Konzentrationen der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$.

aller Ergebnisse kann man feststellen, daß das Schichtwachstum auf unterschiedlichen Substraten in einer ähnlicher Weise stattfindet. Um sich ein Bild von der Struktur nanokristalliner Schichten zu machen, ist es wichtig, die Kristallstruktur zu identifizieren. Dazu wurden die Schichten auf spezielle Kupfernetze abgeschieden und mit Transmissionselektronenmikroskopie untersucht; ferner wurden Elektronenbeugungsbilder aufgenommen. Die TEM-Untersuchungen bestätigten die in den REM-Bildern beobachtbare Bildung von Aggregaten. Abb.25 zeigt eines dieser Aggregate von über 100 nm, wobei verschiedene Arten von Unterstrukturen sichtbar sind. Das Aggregat ist zum einen offenbar aus einzelnen runden Bereichen mit einem Durchmesser von ungefähr 30 nm zusammengesetzt. Diese runden Bereiche entsprechen den in den SEM-Bildern dargestellten einzelnen Partikeln. Aus den TEM-Bildern geht aber auch hervor, daß diese Kugelaggregate wiederum aus kleineren Kolloiden aufgebaut sind.



Abb.25: TEM-Aufnahme von kolloidalen Partikeln in einer Schicht. Reaktionszeit 20 min und Reaktionstemperatur 60 °C. Zusammensetzung der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$.

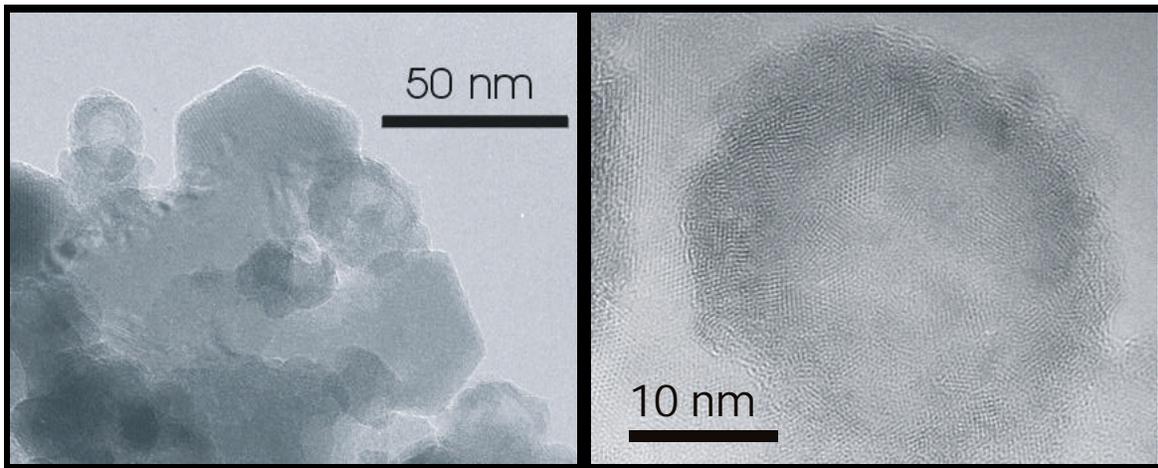


Abb.26/27: Reaktionszeit 20 min und Reaktionstemperatur 60 °C. Konzentration der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$.

Abb.26 zeigt eine andere Stelle der Probe. Auch hier sind wieder Kolloidbälle sichtbar. Man findet aber auch andere Kristallite, die Kanten aufwiesen und offenbar von hexagonaler Struktur sind. In Abb.27 ist eines der Kolloidteilchen in Hochauflösung abgebildet. Man erkennt deutlich einzelne nanokristalline Bereiche. Um die Kristallstruktur der Proben zu klären, wurden Beugungsdiagramme ausgewertet. In Tab.2 ist die Indizierung der Probe C aus Tab.1 gezeigt. Man sieht, daß deren Netzebenenabstände den Netzebenen des Wurtzites zugeordnet werden können. Aus Tab.1 geht zwar hervor, daß mittels ERDA-Untersuchungen auch Sauerstoff in der Probe nachgewiesen wurde, aber möglicherweise liegt dieser in amorpher Form vor.

Ringname	Ringdurchmesser (cm)	Netzebenenabstand d (Å)	d Å {hkl}	I/I ₀
A	1.2 –1.4	3.33-2.86	3.31 (100)	100
A	1.2 –1.4	3.33-2.86	3.13 (002)	86
A	1.2 –1.4	3.33-2.86	2.93 (101)	84
	1.8	2.22	2.27 (102)	29
B	2.1	1.90	1.91 (110)	74
	2.3	1.74	1.76 (103)	52
C	2.5	1.6	1.63 (112)	45
D	3.1	1.29	1.30 (203)	14
	3.5	1.14	1.16 (212)	8
E	3.8	1.05	1.04 (302)	5

Tab.2: Indizierung der Beugungsdiagramme aus Abb.28 und Vergleich mit Referenzdaten.

Die in Tab.2 benutzten Ringdurchmesser wurden aus den in Abb.28 abgebildeten Ringdiagrammen abgelesen. Einige besonders deutlich erkennbare Reflexe wurden zur Verdeutlichung der Vorgehensweise mit Buchstaben benannt, die die Zuordnung der Ringreflexe zu der Indizierung in Tab.2 verdeutlichen sollen. Aufgrund phototechnischer Probleme waren manchmal mehrere Aufnahmen mit unterschiedlichen Belichtungszeiten nötig, um Reflexe stark unterschiedlicher Intensität sichtbar zu machen. Aus den Durchmessern der Ringe lassen sich über Gleichung (22) die Netzebenenabstände der Probe zuordnen.

Auch aus den hochaufgelösten TEM-Aufnahmen ergeben sich Hinweise auf die Kristallstruktur der Proben. In der hochaufgelösten Aufnahme sind Atomreihen sichtbar, welche durch Netzebenen getrennt sind. Der aus der hochaufgelösten Darstellung ersichtliche Netzebenenabstand muß auch aus der JCPS-Referenz hervorgehen, wenn die Zuordnung richtig war, da ein in der Hochauflösung gefundener Netzebenenabstand nicht mehr aus Orientierungsgründen wegfallen kann. Aus dem Hochauflösungsbild in Abb.28 wurde ein Netzebenenabstand von 3.126 Angström abgelesen. Dieser Abstand läßt sich der {002}Ebene des Wurtzits zuordnen und bestätigt damit die vorherige Interpretation der Beugungsbilder.

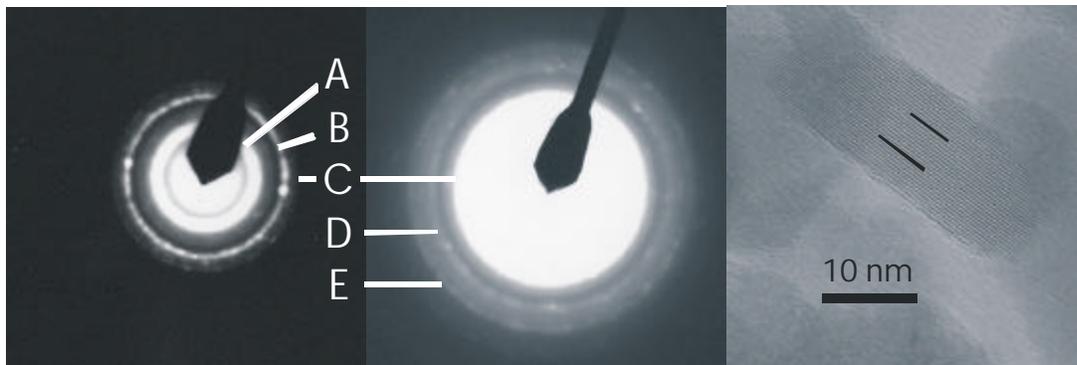


Abb.28: Ringdiagramme und hochaufgelöstes TEM-Bild. Reaktionszeit 20 min und Reaktionstemperatur 60 °C. Konzentrationen der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{ mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{ mol/l}$, $[NH_3]=1\text{ mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{ mol/l}$.

Nachdem nun eine ausführliche Charakterisierung der Schichten vorliegt, wie sie nach ihrer Herstellung im CBD-Prozeß vorliegen, soll nun betrachtet werden, wie die Pufferschichten nach der Aufbringung des ZnO aussehen. Abb.29 zeigt TEM-Aufnahmen von CIS mit einer Beschichtung von Zinkoxid. Etwas schwer erkennbar, ist in dem Grenzbereich zwischen CIS und ZnO eine wenige Nanometer dicke Zwischenschicht zu finden. Die Kolloidpartikel und Aggregate sind jedoch nicht mehr sichtbar. Offenbar wird die ursprüngliche Morphologie der abgeschiedenen Schichten bei der Weiterbehandlung stark verändert. Aufgrund der Zusammensetzung ist auch ein teilweiser Einbau dieser Zwischenschicht in das ZnO-Fenster nicht auszuschließen.

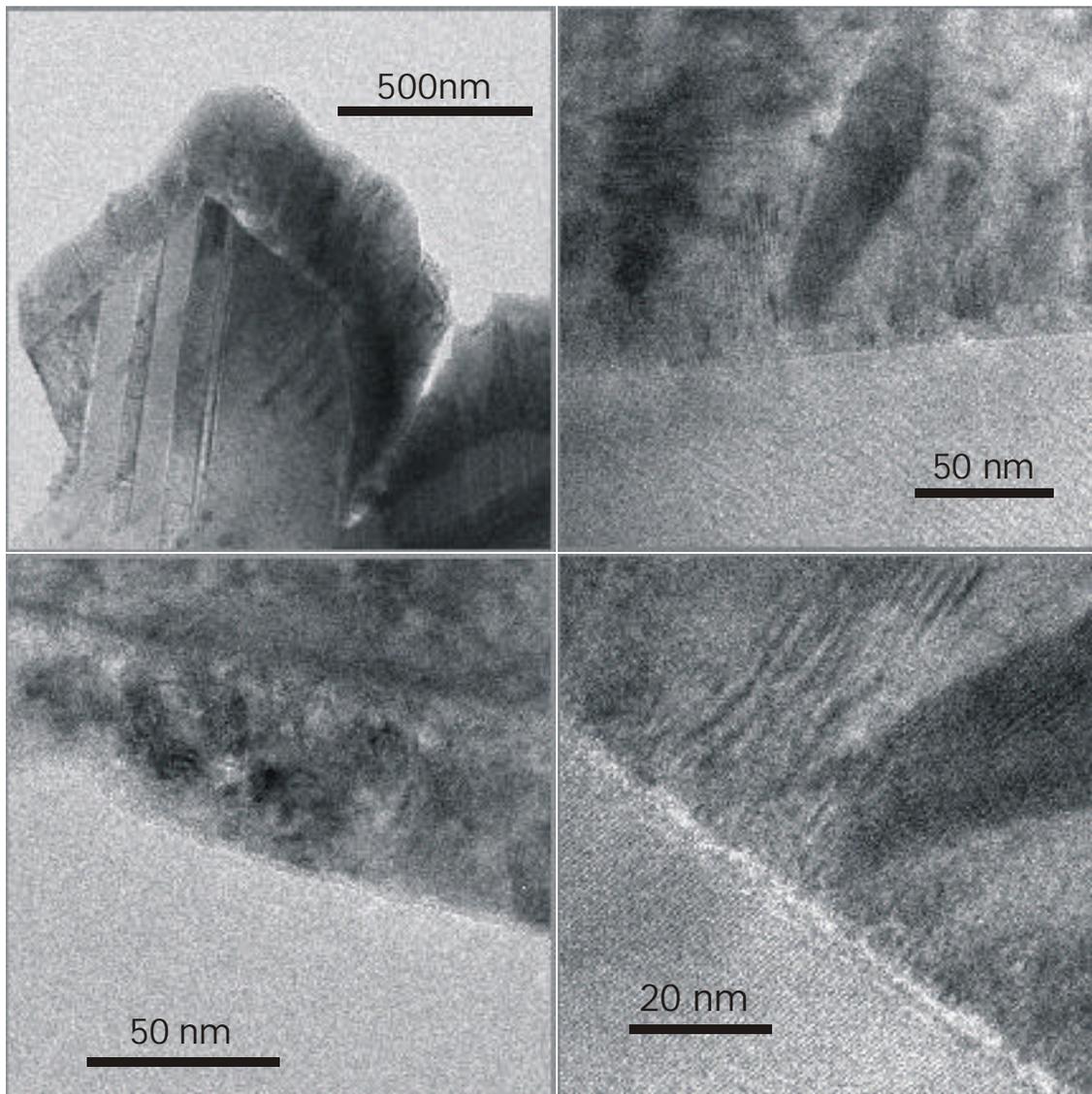


Abb.29: TEM-Querschnittsaufnahmen. Reaktionszeit 20 min. Reaktionstemperatur 60 °C. Konzentration der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{ mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{ mol/l}$, $[NH_3]=1\text{ mol/l}$ und $[N_2H_4]=3\text{ mol/l}$.

4.4 Einfluß der Konzentrationsverhältnisse in der Lösung

4.4.1 Einfluß des Hydrazins

Abb.30 zeigt den Einfluß der Hydrazinkonzentration auf die ZnS-Schichtbildung. Ohne Hydrazin ist kein Schichtwachstum zu beobachten. In Lösungen mit wenig Hydrazin war die Massenbelegung sehr gering und kann ebenfalls nicht als Ablauf eines Schichtwachstums interpretiert werden. In einer Lösung mit 1 mol/l Hydrazin wurde eine deutlich stärkere Massenbelegung beobachtet. Die Massenbelegung nahm bei dieser Hydrazinkonzentration linear mit der Zeit zu. Eine besonders starke Massenbelegung fand bei 3 mol/l Hydrazin in der Lösung statt. Man sieht in Abb.30, daß gerade anfangs ein starkes Wachstum stattfand und die Massenbelegung nach etwa 8 Minuten mit einer konstanten Geschwindigkeit steigt. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Hydrazinkonzentration die Wachstumsgeschwindigkeit maßgeblich beeinflusst. Auch die Probe C und F in Tab.1 haben bereits gezeigt, daß das Wachstum ohne Hydrazin vernachlässigbar ist. Zur Stöchiometrie der Proben wurde in den ERDA- Experimenten kein signifikanter Einfluß der Hydrazinkonzentration beobachtet. Das S/Zn-Verhältnis aller Proben, mit Ausnahme von Probe F, war ungefähr 0.6.

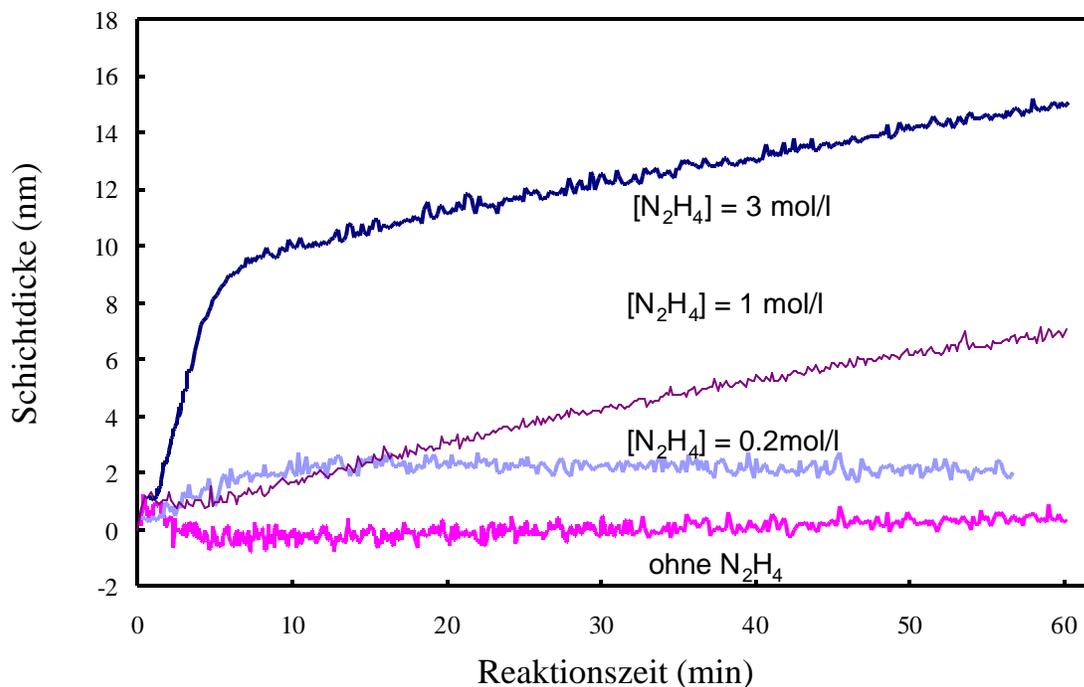


Abb.30: Zeitabhängiger Verlauf der Schichtdicken nach Schwingquarzuntersuchungen. Reaktionstemperatur 60 °C. Zusammensetzung der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und N_2H_4 variabel.

4.4.2 Thioharnstoffkonzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Thioharnstoffkonzentration wurden Schwingquartzuntersuchungen durchgeführt. In Abb.31 sieht man, daß aus einer Lösung, die relativ hohe Konzentrationen an Ammoniak und Hydrazin hat, ohne Thioharnstoff kein nennenswertes Wachstum stattfindet. Bei Abscheidung mit 10 mmol/l Thioharnstoff in der Lösung wuchs innerhalb weniger Minuten eine Schicht von 10 nm, die im weiteren Reaktionsverlauf nicht viel dicker wurde. Dieses Experiment war bereits in Abb.30 dargestellt worden. In Abb.31 ist aber zusätzlich auch noch ein Experiment mit einer deutlich höheren Thioharnstoffkonzentration dargestellt. Unter diesen Bedingungen erfolgte eine deutlich stärkere Massenbelegung des Schwingquarzes. Um eine hohe Wachstumsrate zu erzielen, ist demnach neben einer hohen Hydrazinkonzentration auch die Verwendung einer hohen Thioharnstoffkonzentration nützlich.

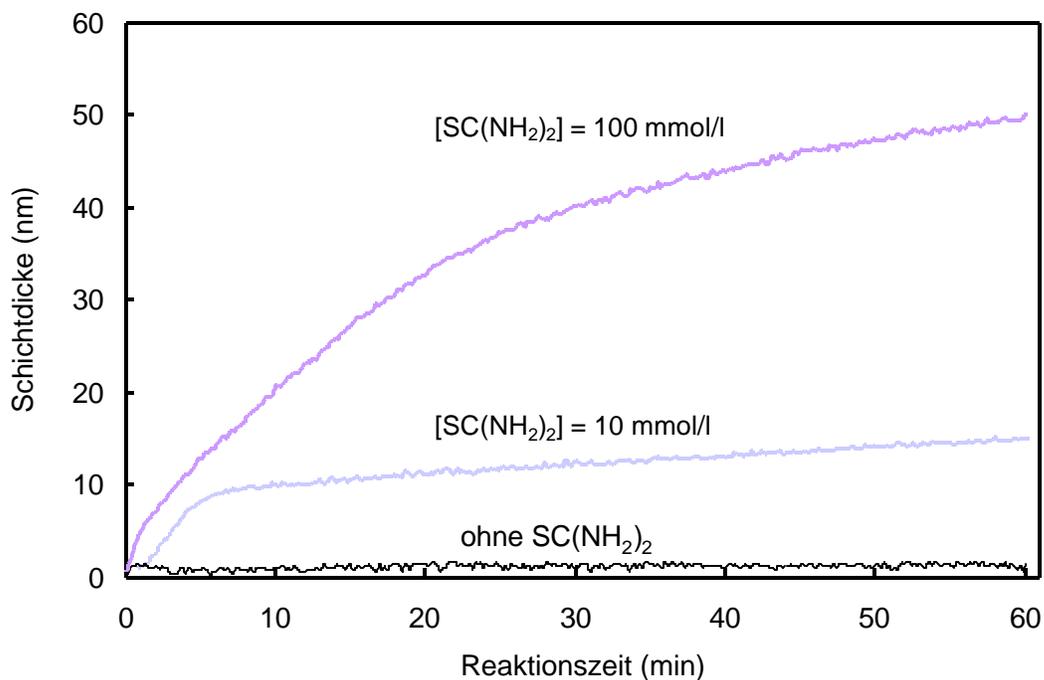


Abb.31: Zeitabhängiger Verlauf der Schichtdicken nach Schwingquartzuntersuchungen. Reaktionstemperatur 60 °C. Zusammensetzung der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$, $[N_2H_4]=3\text{mol/l}$ und $[SC(NH_2)_2]$ variabel.

Der Einfluß der Thioharnstoffkonzentration auf das Schichtwachstum wurde auch mittels ERDA-Messungen untersucht. Abb.32 zeigt die Schichtdicke und das S/Zn-Verhältnis dieser Schichten. Das Wachstum bei 0.001 mol/l Thioharnstoff in der Lösung war vernachlässigbar. Schon bei 0.005 mol/l Thioharnstoff in der Lösung erhielt man jedoch deutliches Wachstum. Bei weiterer Erhöhung der Thioharnstoffkonzentration erhöhte sich die Schichtdicke noch, aber die Zunahme war nicht mehr so ausgeprägt. Das S/Zn-Verhältnis aller Proben lag ungefähr bei 0.55 und war offenbar unabhängig von der Thioharnstoffkonzentration. Ein signifikanter Einfluß des Thioharnstoffs auf die Stöchiometrie wurde nicht beobachtet. Das zeigt, daß die Stöchiometrie der Schichten von der genauen Thioharnstoffkonzentration unabhängig ist. Dagegen existiert ein Einfluß der Thioharnstoffkonzentration auf die Wachstumsgeschwindigkeit. Allerdings zeigt ein Vergleich aller Ergebnisse, daß dieser Einfluß immer im Zusammenhang mit den genauen Konzentrationsverhältnissen gesehen werden muß.

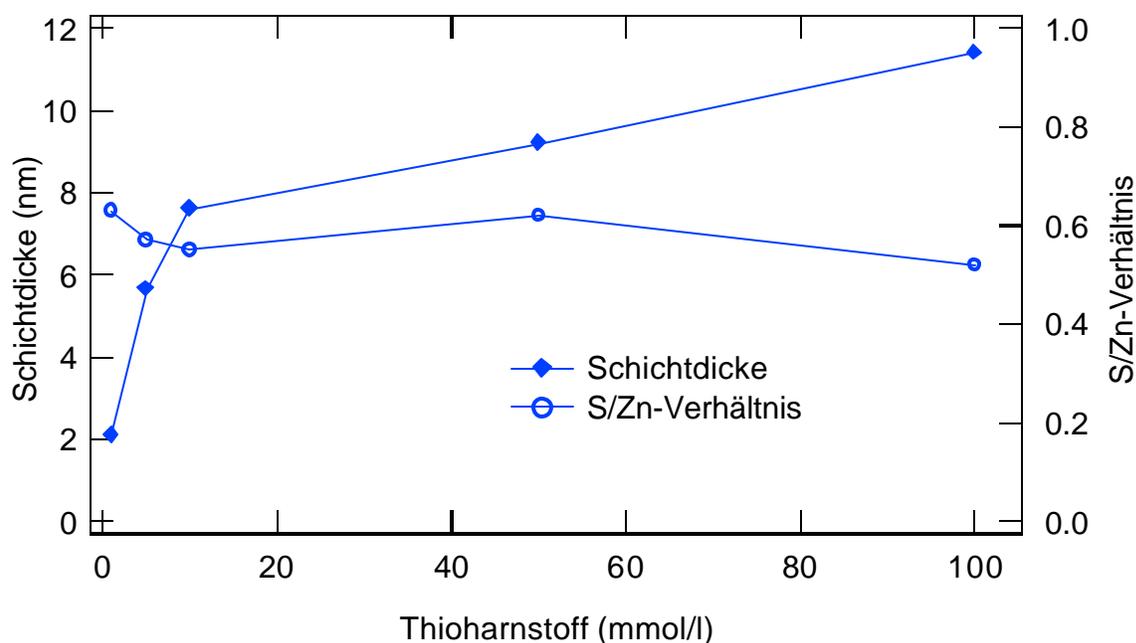


Abb.32: Einfluß der Thioharnstoffkonzentration auf Schichtdicke und S/Zn-Verhältnis.
Konzentrationen der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$.

Wie wichtig es ist, immer alle Versuchsparameter zu berücksichtigen, wird deutlich, wenn man den Spezialfall der Abscheidung aus thioharnstofffreier Lösung betrachtet. Aus Abb.31 geht hervor, daß ohne Thioharnstoff kein Wachstum stattfindet. Dies liegt jedoch auch an der Ammoniakkonzentration, die unter diesen Reaktionsbedingungen vorlag. Die Probe G in der Tab.1 zeigt, daß die Beschichtung von Substraten bei niedrigeren Ammoniakkonzentrationen auch ohne Thioharnstoff in der Lösung durchgeführt werden kann. Eine Probe, die auf einem Kupfernetz unter denselben Reaktionsbedingungen wie Probe G aus Tab.1 hergestellt wurde, wurde mittels TEM untersucht. Ein Kolloidteilchen dieser Probe ist in Abb.33 dargestellt. Es hat eine Zwillingsstruktur und ähnelt in seiner Struktur den auch bei den anderen Proben gefundenen Aggregaten. In der Hochauflösung wird deutlich, daß innerhalb dieses Aggregates nanokristalline Bereiche existieren. Eine EDX-Untersuchung dieser Probe ergab 38% Zink und 62% Sauerstoff. Aus Beugungsdiagrammen ergeben sich Netzebenenabstände, die auf ZnO hinweisen. Offenbar besteht diese Probe aus nanokristallinem ZnO, welches in einer Zinkhydroxidmatrix eingebettet ist.

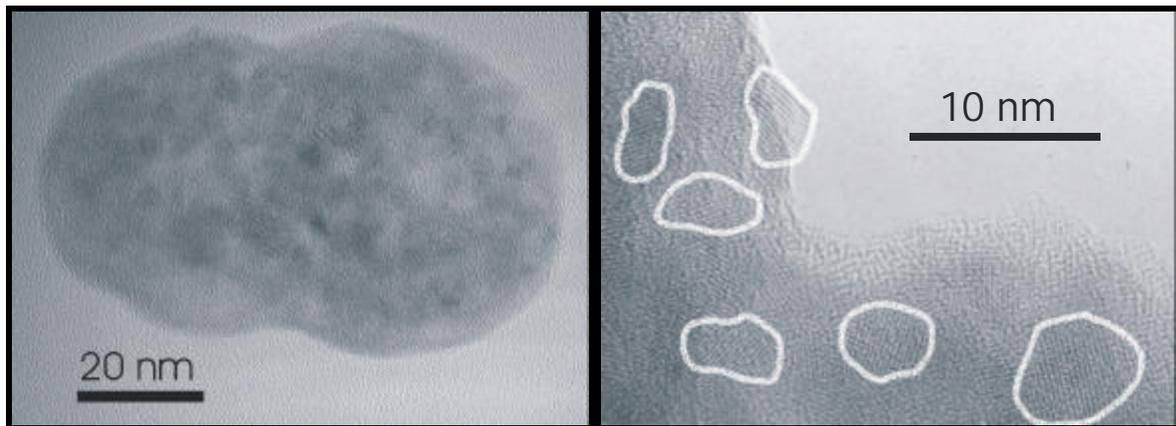


Abb.33: TEM-Aufnahmen einer Probe, die ohne Zugabe von Thioharnstoff hergestellt wurde. Reaktionstemperatur 60 °C und Reaktionszeit 20 min. Konzentrationen der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{ mol/l}$, $[NH_3]=0.5\text{ mol/l}$ und $[N_2H_4]=1\text{ mol/l}$.

4.4.3 Einfluß des Ammoniaks

Der Einfluß der Ammoniakkonzentration auf die Flächenbelegung wurde mittels Schwingquarzmessungen und ERDA-Untersuchungen analysiert. Die Schwingquarzuntersuchungen zur Ammoniakvariation wurden bei höherer Hydrazinkonzentration und höherer Thioharnstoffkonzentration in den Lösungen durchgeführt, da die bisherigen Ergebnisse hier ein besonders gutes Wachstum andeuteten. Aus den in Abb.34 dargestellten Ergebnissen sieht man, daß bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen zwar unterschiedliche Massenbelegungskurven resultieren, aber alle Substrate bereits in 20 Minuten mit einer etwa 20 nm dicken Schicht belegt wurden. Bei dieser Thioharnstoffkonzentration ist unter den Reaktionsbedingungen also auch bei anderen Ammoniakkonzentrationen eine relative hohe Wachstumsgeschwindigkeit zu beobachten. Berücksichtigt man die Ergebnisse aus Abb.31 ist die Wachstumsgeschwindigkeit bei einer Ammoniakkonzentration von 1-1.3 mol/l am schnellsten.

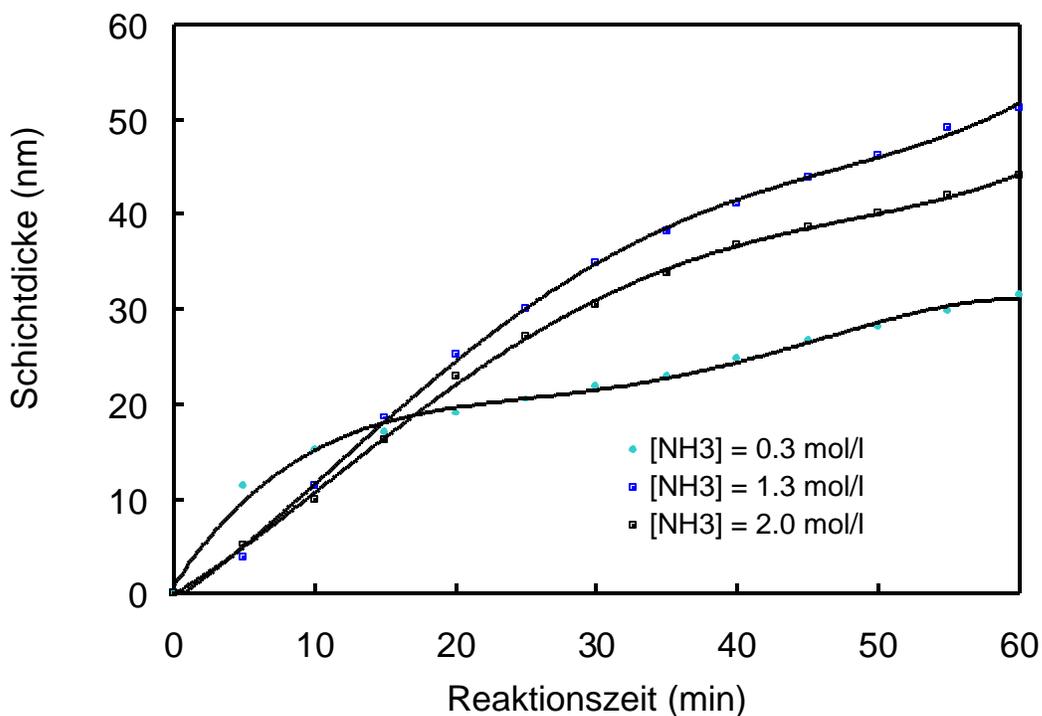


Abb.34: Zeitabhängiger Verlauf der Schichtdicken nach Schwingquarzuntersuchungen. Reaktionstemperatur 60 °C. Zusammensetzung der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{ mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.1\text{ mol/l}$, $[N_2H_4]=3\text{ mol/l}$ und $[NH_3]$ variabel.

Der Einfluß der Ammoniakkonzentration auf das Schichtwachstum wurde auch durch ERDA-Experimente untersucht. Man sieht in Abb.35, daß bei geringen Ammoniakkonzentrationen die Massenbelegung des Substrats hoch, aber das S/Zn-Verhältnis gering ist. Das S/Zn-Verhältnis steigt auf 0.6 an, wenn die Ammoniakkonzentration auf 1 mol/l erhöht wird. In Tab.1 sieht man beim Vergleich der Probe D, einer unter zusätzlicher KOH-Zugabe hergestellten Probe, mit der Probe E, einer mit ausschließlich KOH und ohne Ammoniak hergestellten Probe, daß hier ein ähnliches S/Zn-Verhältnis erreicht worden ist. Offensichtlich beeinflußt die Ammoniakkonzentration Schichtdicke und Stöchiometrie, ist aber für das Wachstum gar nicht notwendig.

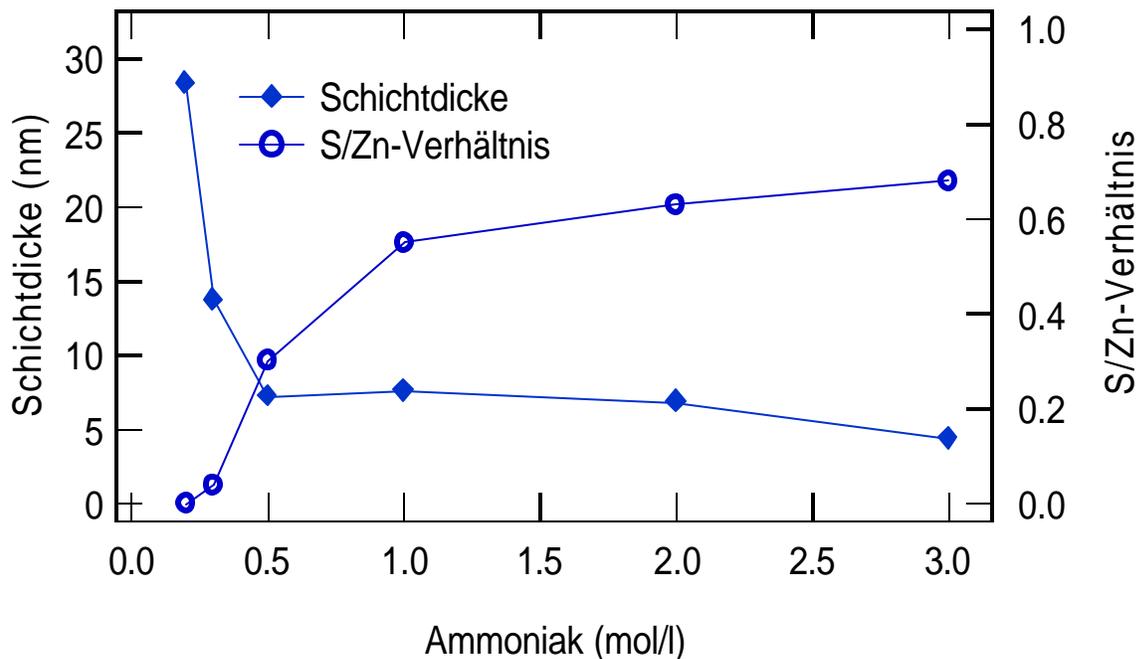


Abb.35: Einfluß der Ammoniakkonzentration auf Schichtdicke und S/Zn-Verhältnis. Konzentrationen der Lösung: $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[N_2H_4]=1\text{mol/l}$ und NH_3 variabel. Reaktionstemperatur $60\text{ }^\circ\text{C}$ und Reaktionszeit 40 min.

4.4 Charakterisierung und Effizienz der Solarzellen

Nachdem die Kolloidbildung in der Lösung und das Schichtwachstum beschrieben worden sind, beschäftigt sich der folgende Abschnitt mit den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen. Abb.36 zeigt eine TEM-Aufnahme vom Querschnitt einer Solarzelle. Unten links ist das Molybdän sichtbar, darauf lediglich auf einem Sockel stehend das CIS und darüber das ZnO-Fenster. In Abb.37 ist ein ähnliches Bild von einer Solarzelle in einer SEM-Aufnahme abgebildet. Aufgrund der anderen Untersuchungsmethode sind die Kontrastverhältnisse in diesem Bild anders. Die dunklen Bereiche weisen auf Hohlräume hin, die sich zwischen der Molybdänschicht und dem CIS herausbilden. Das in Abb.6 gezeigte idealisierte Schema beschreibt den Aufbau der Solarzellen offenbar nicht ganz realistisch, da zwischen Rückkontakt und Absorber nur an einigen Orten direkter Kontakt besteht. Da diese Bilder von einer Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von über 10% gemacht wurden, ist aber klar, daß ein direkter Kontakt des CIS zum Molybdän für die Funktionalität der Solarzellen nicht überall nötig ist.

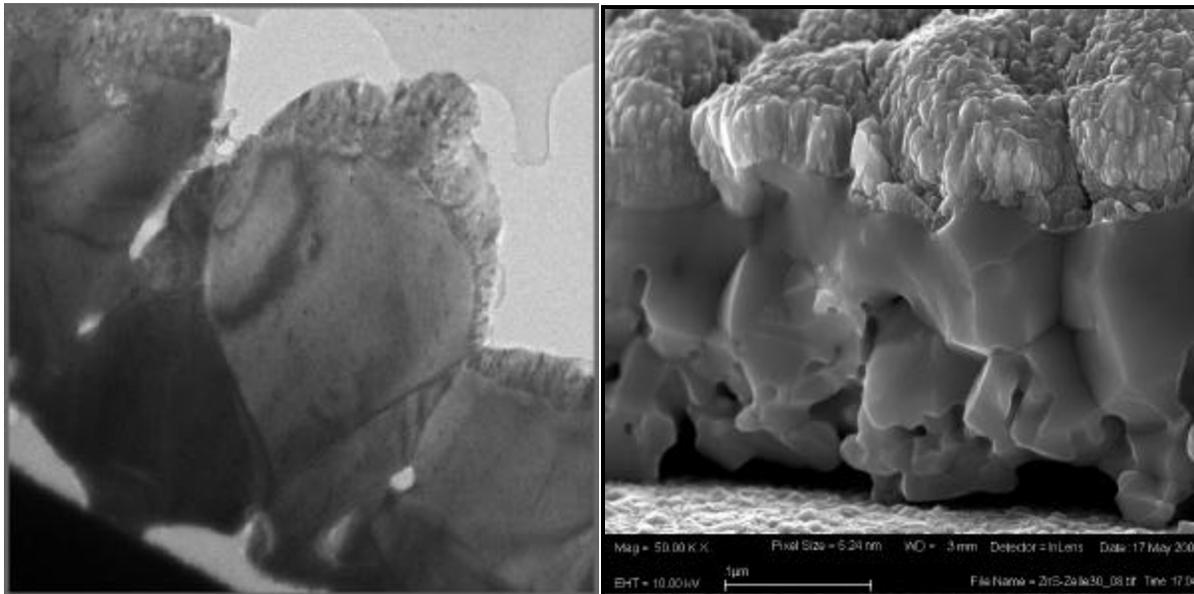


Abb.36/37: Querschnittsaufnahme einer Dünnschichtsolarzelle mit CuInS_2 -Absorber und ZnS -Zwischenschicht mittels TEM und SEM Bild einer Solarzelle an einer Bruchkante.

Nachdem der Aufbau der Solarzellen durch mikroskopische Aufnahmen beleuchtet wurde, soll jetzt die elektrische Charakterisierung und der Einfluß der Pufferschichten auf die Funktion der Solarzellen betrachtet werden. In Abb.38 sind die Kennlinien einer Solarzelle ohne Zwischenschicht und zweier Solarzellen, die Zwischenschichten aus Zinkverbindungen hatten, dargestellt. Dabei war der Unterschied bei der Auftragung der Zwischenschichten, daß in der einen Lösung KOH als Base eingesetzt wurde, während bei der zweiten Lösung Ammoniak verwendet wurde. Die aus diesen Kennlinien resultierenden charakteristischen Daten der Solarzellen sind ebenso wie die Daten einer Solarzelle mit CdS-Pufferschicht in Tab.3 angegeben. Die Solarzelle ohne Pufferschicht hatte eine Leerlaufspannung von etwa 100 mV und ihr Wirkungsgrad betrug weniger als 1%.

Die Solarzelle mit einer Zwischenschicht, die aus einer kaliumhydroxidhaltigen Lösung abgeschieden war, war deutlich besser und hatte einen Wirkungsgrad von etwa 5%. Noch deutlich besser war die Solarzelle, deren Zwischenschicht aus einer ammoniakalischen Zinksalzlösung abgeschieden wurde. Ihre Leerlaufspannung erreichte beinahe 680 mV und die Effizienz dieser Solarzelle betrug über 10%. Der Vergleich dieser Solarzellen mit einer Solarzelle mit CdS zeigt allerdings, daß die Solarzelle mit Cadmiumsulfid-Zwischenschicht immer noch besser war.

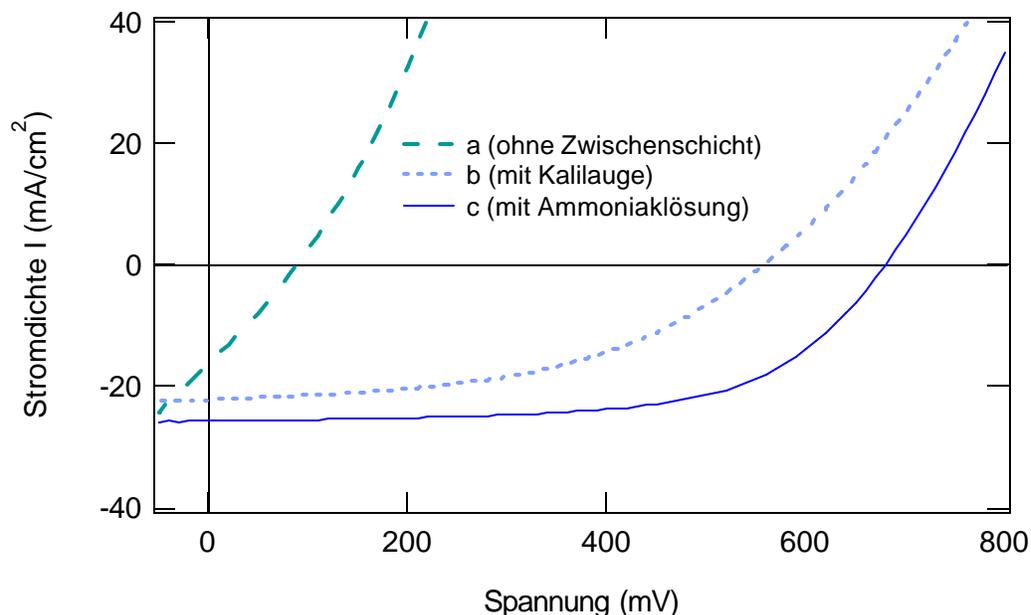


Abb.38: Kennlinien von Solarzellen: a. ohne Zwischenschicht, b. Pufferschicht aus einer Lösung von $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[KOH]=0.5\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=3\text{mol/l}$. Reaktionszeit 20 min. und c. $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=3\text{mol/l}$. Reaktionszeit 20 min.

Solarzelle	Zwischenschicht	V _{OC} (mV)	I _{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
1	Ohne	88	16	27	0.39
2	CdS-Schicht	714	23.7	70.10	11.86
3	ZnS-Schicht	557	22.16	47.4	5.86
4	ZnS-Schicht	679	25.7	61.38	10.71

Tab.3: Charakteristische Daten verschiedener Solarzellen: Solarzelle 1 wurde ohne Zwischenschicht hergestellt. Solarzelle 2 wurde mit „baseline-CdS“ angefertigt. Bei Solarzelle 3 wurde die Zwischenschicht aus einer Lösung von $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[KOH]=0.5\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=3\text{mol/l}$ hergestellt. Reaktionszeit betrug 20 min. Zwischenschicht der Solarzelle 4 wurde aus einer Lösung von $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=3\text{mol/l}$ hergestellt. Reaktionszeit betrug ebenfalls 20 min.

Solarzellen, die aus Lösungen gleicher Zusammensetzung bei unterschiedlichen Reaktionszeiten hergestellt wurden, sind in Abb.39 dargestellt. Mit zunehmender Abscheidezeit wurden Leerlaufspannung und Effizienz der Solarzellen zunächst besser. Die besten Solarzellen wurden dann erhalten bei einer Abscheidedauer von 20 Minuten. Solarzellen, die bei noch längeren Abscheidezeiten hergestellt wurden, hatten wiederum geringere Leerlaufspannungen und niedrigere Wirkungsgrade.

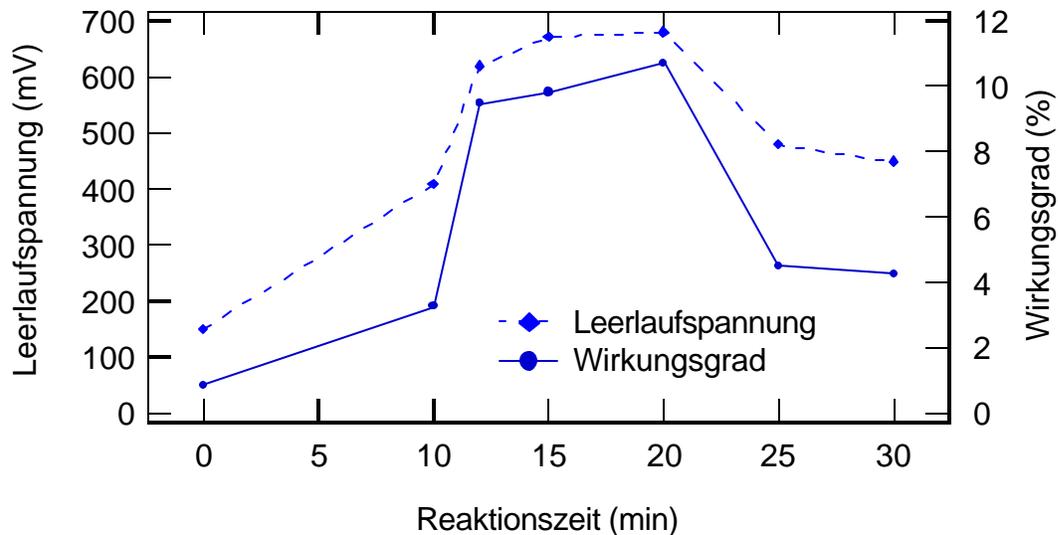


Abb.39: Leerlaufspannung und Wirkungsgrad einiger Solarzellen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Abscheidebedingungen: Reaktionstemperatur 60 °C $[Zn(CH_3CO_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[SC(NH_2)_2]=0.01\text{mol/l}$, $[NH_3]=1\text{mol/l}$ und $[N_2H_4]=3\text{mol/l}$.

In Abb.40 ist die Quanteneffizienz einer Solarzelle mit ZnS-Zwischenschicht im Vergleich zu einer Solarzelle mit CdS-Zwischenschicht dargestellt. Man sieht bei beiden Solarzellen über 400 nm einen starken Anstieg der Quantenausbeute, die bei der Solarzelle mit der Zinkverbindung als Zwischenschicht höher ist als die der Solarzelle mit CdS-Zwischenschicht. Erst ab 500 nm erreicht die Solarzelle mit CdS-Zwischenschicht eine ähnlich hohe Quanteneffizienz. Oberhalb von 800 nm geht die Quantenausbeute beider Solarzellen gegen Null, da die Lichtenergie dieser Quanten nicht mehr ausreicht, um Ladungsträger über die Bandlücke des CIS hinweg anzuregen.

Als Resume ist festzuhalten, daß die cadmiumfreien Zwischenschichten in ihren Leerlaufspannungen und Wirkungsgraden nicht die Werte der Vergleichszellen mit CdS-Zwischenschichten erreichten. Wenn man diese Verluste in Kauf nimmt, ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit der Ersatz der CdS-Schicht durch die hier untersuchten Zwischenschichten aus ZnS möglich. Die Solarzellen mit CdS-Zwischenschichten haben aufgrund ihres höheren Füllfaktors eine etwas bessere Effizienz, als die Solarzellen mit cadmiumfreien Zwischenschichten. Da Solarzellen mit Zwischenschichten aus Zinkverbindungen aber eine bessere Quanteneffizienz für Licht mit Wellenlängen unterhalb 500 nm aufweisen, ist auch eine absolute Verbesserung der Eigenschaften der Solarzellen im Rahmen zukünftiger Arbeiten durchaus möglich.

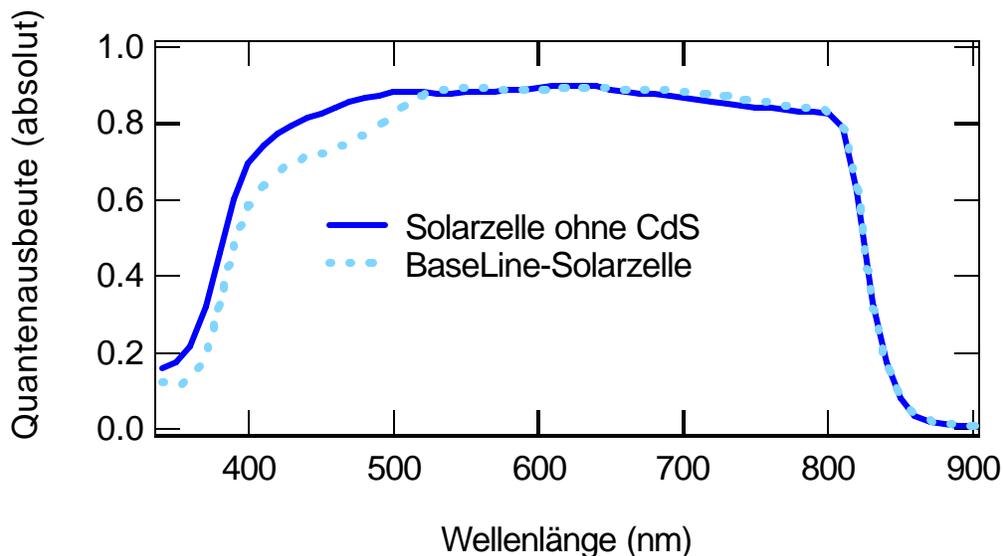


Abb.40: Quanteneffizienz einer Solarzelle mit CdS-Zwischenschicht und einer CdS freien Solarzelle mit ZnS-Zwischenschicht.