

4 Modifikationen des ILGAR-Sulfid-Verfahrens für verschiedene Anwendungsbereiche

Je nach Anwendungsgebiet werden von den ILGAR-Dünnschichten unterschiedliche Eigenschaften gefordert. Die Geschlossenheit und gute Haftung der Beschichtungen auch auf glattem Substrat soll meist gewährleistet sein. Spezielle Anforderungen werden hierbei zusätzlich an die Kristallitgröße und Zusammensetzung der Schicht gestellt. Da die meisten Anwendungsgebiete eine Schichtzusammensetzung benötigen, die keinerlei Rückstände des Ausgangsmaterials oder der Reaktionsnebenprodukte aufweist, sollen im folgenden die Wege zu einer derartigen Filmbeschaffenheit am Beispiel von ZnS- und CdS-Schichten aufgezeigt werden. Die sich ergebenden optischen Schichteigenschaften dienen wiederum zur Abschätzung der Kristallitgröße.

4.1 Einfluß der Prozeßführung auf die stöchiometrischen und optischen Eigenschaften der ILGAR-Sulfid-Schichten

In Kapitel 3 wurde ausführlich dargelegt, daß ILGAR-Sulfid-Schichten stets nanokristallin sind, wenn kein Metallhydroxid-Zwischenschritt und keinerlei Spülschritte im Abscheidungsprozeß integriert sind. Ohne diese speziellen Prozeßschritte gewährleistet die Einbettung der Nanoteilchen in eine Umgebung an Ausgangsmaterial die Kleinheit der Kristallite. Für die meisten in diesem Kapitel aufgeführten Anwendungsgebiete und speziell auch für die in Kapitel 5.4 noch zu besprechenden Pufferschichten in Dünnschichtsolarzellen erweist sich diese Schichtzusammensetzung eher als ungeeignet; meist werden physikalische Eigenschaften gefordert, welche denen von Volumen-Material nahekommen, wobei Rückstände an Ausgangsstoff und Reaktionsnebenprodukte unerwünscht sind.

4.1.1 Reduzieren und Entfernen von Ausgangsmaterial

Die Möglichkeiten der Reduzierung oder sogar der vollständigen Entfernung der meist chlor-

haltigen Ausgangsverbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals erarbeitet und sollen hier vorgestellt werden.

Es hat sich gezeigt, daß durch geschickte Wahl der Prozeßführung Einfluß auf die Schichtzusammensetzung genommen werden kann und das schon bei der Durchführung der Begasungsschritte bei Raumtemperatur. So wurden vier ILGAR-ZnS-Proben A, B, C und D mit einer 30 mM ZnCl_2/THF -Lösung abgeschieden; die Prozeßzyklenzahl war jeweils $dZ=25$. Nach der Deposition der Metallionen sah der eigentliche, bei Raumtemperatur durchgeführte Reaktionsschritt innerhalb eines Zyklus folgendermaßen aus:

- **Probe A:** Die Begasung wurde mit H_2S und anschließend mit Stickstoff durchgeführt. Die Begasungszeiten je Prozeßzyklus waren:
 $t(\text{H}_2\text{S}) = 15 \text{ s} \rightarrow t(\text{N}_2) = 7 \text{ s}$. Auf Spülschritte wurde verzichtet.
- **Probe B:** Dieselben Begasungen wie bei Probe A: $t(\text{H}_2\text{S}) = 15 \text{ s} \rightarrow t(\text{N}_2) = 7 \text{ s}$. Vor dem nächsten Eintauchen in die Ausgangslösung wurde die Probe für jeweils fünf Sekunden in H_2O und danach in Tetrahydrofuran (THF) gespült.

- **Probe C:** Begast wurde zuerst mit einem $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3/\text{N}_2$ -Gasgemisch, wie es bei der Herstellung von Metallhydroxiden benutzt wird (Kapitel 5.4); danach erfolgte die Sulfurisierung mit H_2S . Die Begasungszeiten je Prozeßzyklus waren:
 $t(\text{N}_2+\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ s} \rightarrow t(\text{H}_2\text{S}) = 15 \text{ s}$.
 Auf Spülschritte wurde verzichtet.
- **Probe D:** Dieselbe Prozeßführung wie Probe C mit zusätzlichen Spülschritten der Probe von jeweils fünf Sekunden in H_2O und THF.

Tabelle 2: EDX-Ergebnisse von ungespülten (grau, magenta) und gespülten (blau, grün) ILGAR-ZnS-Proben, welche direkt (Probe A und B) oder nach einem Hydroxidzwischen Schritt (Probe C und D) sulfurisiert wurden.

	A [Mol-%]	B [Mol-%]
ZnS	68.6	89.8
ZnCl ₂	31.4	10.2
Zn(OH) ₂	0	0
NH ₄ Cl	0	0

	C [Mol-%]	D [Mol-%]
ZnS	73.5	100
ZnCl ₂	1.5	0
Zn(OH) ₂	0	0
NH ₄ Cl	25.1	0

Aufgrund des geringen Reaktionsumsatzes bei Raumtemperatur besitzt Probe A, bei der die chlorhaltige Umgebung der Sulfidpartikel wegen des Verzichtens auf Spülschritte nicht entfernt wurde, einen sehr hohen ZnCl_2 -Gehalt von mehr als 30 Mol-% (Tabelle 2).

Eine Verringerung des ZnCl_2 -Gehaltes in der Schicht bei direktem Umsatz dieses Ausgangsalzes zum ZnS wird durch Verwenden von Spülschritten während des Abscheidungsprozesses erreicht. Hierbei wird nicht-umgesetztes Ausgangsmaterial teilweise entfernt. Der ZnCl_2 -Gehalt von Probe B konnte so bis auf ein Drittel des Gehaltes von Probe A reduziert werden. Da das bei der Sulfurisierung hergestellte ZnS einen Schutzmantel des nicht-umgesetzten Ausgangsalzes darstellen kann,

ist die Entfernung des Ausgangsmaterials unvollständig (Abschnitt 4.1.2).

Ist der Ausgangsstoff bei der Reaktion zum Sulfid amorph, bildet er somit ein loses Netzwerk einer Metallverbindung, so wird der Reaktionsumsatz deutlich erhöht. Bei den Proben C und D wurde der ZnCl_2 -Precursor vor der eigentlichen Sulfurisierung fast vollständig zum amorphen Zn(OH)_2 umgewandelt. Das Reaktionsnebenprodukt ist Ammoniumchlorid (NH_4Cl), welches bei Raumtemperatur fest ist und nur über einen Spülschritt in H_2O und THF entfernt werden kann. Daher besitzt die ungespülte Probe C neben einem sehr geringen Rest an ZnCl_2 einen hohen Gehalt an NH_4Cl (Tabelle 2). Wie die Auswertung der EDX-Ergebnisse zeigt, ist kein Zinkhydroxid mehr nachweisbar, so daß davon ausgegangen werden kann, daß das Hydroxid bei der Sulfurisierung vollständig zum ZnS umgewandelt wird. Die unerwünschten Chlorverbindungen können, wie das EDX-Resultat von Probe D zeigt, durch einen Spülschritt in Wasser und THF komplett entfernt werden. Trotz des Prozessierens bei Raumtemperatur ist es möglich, reines ILGAR-ZnS herzustellen. Bei einer Prozeßtemperatur oberhalb von 150°C könnte sogar auf Spülschritte verzichtet werden, da unter diesen Bedingungen NH_4Cl aus der abgeschiedenen Schicht sublimiert und der Reaktionsumsatz zum Hydroxid und zum Sulfid aus thermodynamischen Gründen deutlich gesteigert wird.

Ein zusätzlicher Hydroxid Schritt vor der Sulfurisierung im ILGAR-Prozeß beeinflusst nicht nur die Zusammensetzung von ILGAR-ZnS, sondern kann auf andere ILGAR-Sulfid-Schichten übertragen werden. Eine ILGAR-CdS-Probe, die über einen solchen Zwischenschritt, analog zu Probe C, präpariert wurde, besitzt eine deutlich niedrigere (Licht-)Transmission (magenta Kurve, Abbildung 26) als die einer direkt sulfurisierten Probe (graue Kurve, analog zu Probe A hergestellt). Dies ist auf den höheren Reaktionsumsatz und damit verbunden auf die größere effektive CdS-

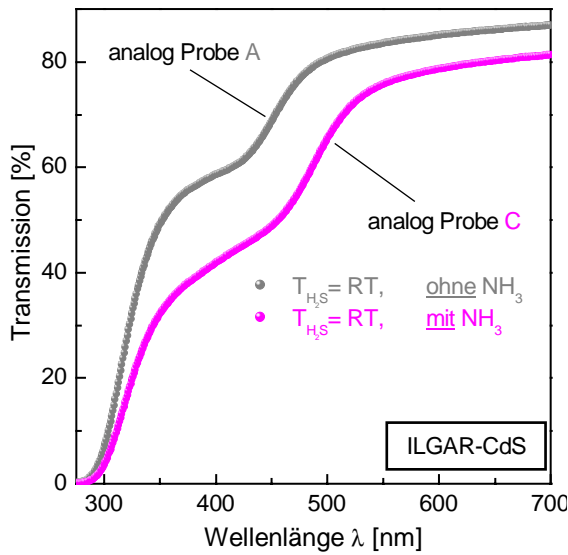


Abbildung 26: Einfluß eines Hydroxidzwischen schritts (magenta Kurve) auf das Transmissionsverhalten von ILGAR-CdS auf Glas. Die Herstellung beider Proben ist in Analogie zu der von Probe A und C zu sehen.

Schichtdicke zurückzuführen (in Analogie zu den stöchiometrischen Untersuchungen von ILGAR-ZnS (Abbildung 6)). Zudem ist der Beginn des starken Transmissionsverlustes, also der Beginn der Interband-Absorption, zu größeren Wellenlängen hin verschoben: er liegt etwa bei 510 nm (2.43 eV), so daß von Volumen-CdS auszugehen ist [44].

Liegt der Ausgangsstoff zur Sulfurisierung in kristalliner Form vor, so gibt seine Kristallitgröße die Partikelgröße des Sulfids vor. Wenn dagegen der Ausgangsstoff in amorpher Form vorliegt und daher keine Kristallitgröße vor gibt, entsteht bei vollständiger Umwandlung des Stoffes zum Sulfid Volumen-Material und keine Nanopartikel.

Dieses Wachstumsverhalten wird noch deutlicher bei den Absorptionsspektren von ILGAR-ZnS. Wenn Zn(OH)₂ zu ZnS sulfurisiert wird, ist von Volumen-ZnS auszugehen (Abbildung 27, blaue Kurve, E_{gap}=3.7 eV), wogegen direkt zum ZnS umgewandeltes ZnCl₂ den nanokristallinen Charakter mit einer Kristallitgrößenverteilung wie in Abbildung 22 beibehält.

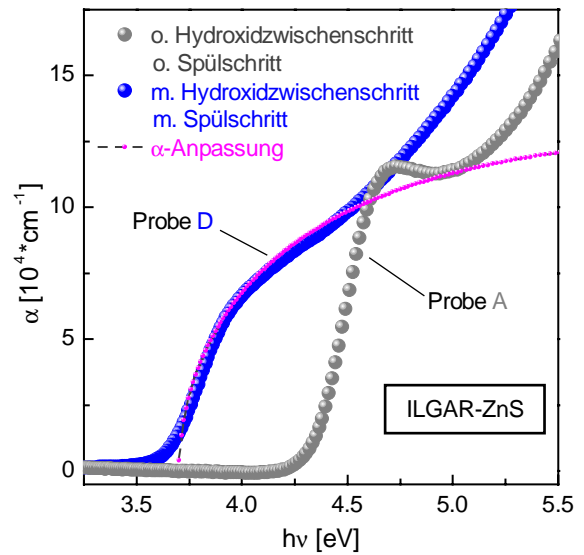


Abbildung 27: Unterschied im Absorptionsverhalten von ILGAR-ZnS, herbeigeführt durch einen Hydroxidzwischen schritt und Spülschritt im Herstellungsprozeß.

Eine andere Situation liegt vor, falls die Umwandlung zum Sulfid aus dem Hydroxid gezielt unvollständig abläuft (Kapitel 2.2.5). In einem solchen Fall ist das nanokristalline Sulfid in einer Matrix eingebettet, die aus nicht-umgesetztem Hydroxid und teilweise aus Oxid besteht, welches aufgrund einer Prozeßtemperatur von T=125°C aus dem Hydroxid entstanden ist. Die Standardrezeptur für derart zusammengesetzte ILGAR-

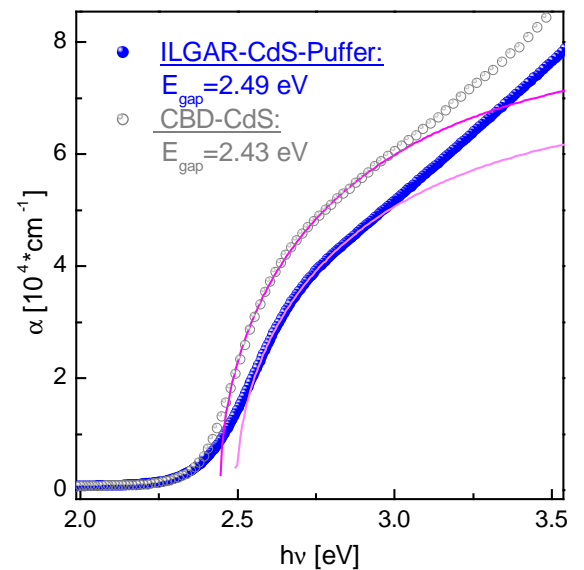


Abbildung 28: Vergleich des optischen Absorptionsverhaltens von ILGAR-CdS- und CBD-CdS-Schichten (hergestellt nach dem Puffer-Rezept AIII).

Schichten ist dem Anhang AIII zu entnehmen. Diese speziellen Präparationsbedingungen gewährleisten eine Schichtzusammensetzung, die der von CBD-Sulfidschichten nahekommt. Im Fall der ILGAR-CdS-Schicht ist der Sulfidanteil allerdings geringer als bei der entsprechenden CBD-Schicht, was zur Nanokristallinität des Materials führt. Daher ist das Absorptionsspektrum von ILGAR-CdS ($E_{\text{gap}} = 2.49 \text{ eV}$) im Vergleich zum CBD-CdS ($E_{\text{gap}} = 2.43 \text{ eV}$), wie in Abbildung 28 zu erkennen ist, leicht blauverschoben; der geringere Sulfidanteil beim ILGAR-CdS drückt sich in einem geringeren Absolutwert des optischen Absorptionskoeffizienten $\alpha(h\nu)$ oberhalb einer Photonenenergie von $h\nu \approx 2.4 \text{ eV}$ aus.

Die gezielt unvollständige Umwandlung des Hydroxids zum Sulfid ist bei diesen speziellen ILGAR-Schichten durch die Einstellung einer kurz gehaltenen Sulfurierungszeit gut kontrollierbar.

4.1.2 Modell des Reaktionsablaufs beim ILGAR-Sulfid-Prozeß

Um abzuklären, ob sich der Reaktionsumsatz im ILGAR-Prozeß schon bei einer Präparation ohne Hydroxidzwischenschritt und bei Raum-

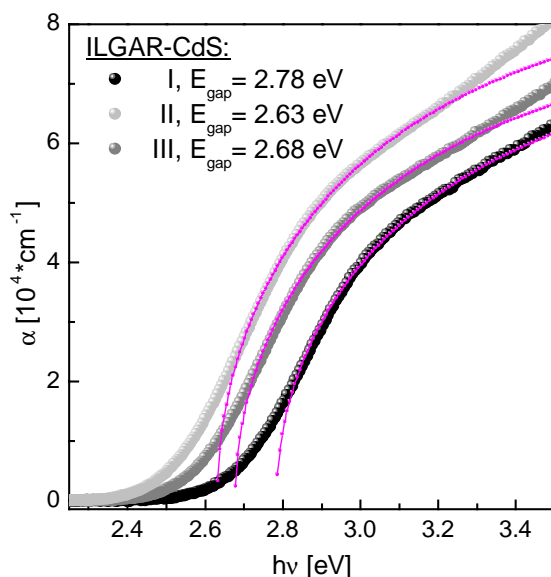


Abbildung 29: Änderung des Absorptionsverhaltens bei ILGAR-CdS bei unterschiedlicher Durchführung der Sulfurierung (Variante I, III, III, Tabelle 3).

Tabelle 3: Änderung des Sulfurierungsablaufs bei der ILGAR-CdS-Abscheidung bei Raumtemperatur.

Variante	Sulfurierung je Zyklus
I	$t_{\text{H}_2\text{S}} = 10 \text{ s} \rightarrow t_{\text{Pause}} = 10 \text{ s}$
II	$30 \times (t_{\text{H}_2\text{S}} = 10 \text{ s} \rightarrow t_{\text{Pause}} = 10 \text{ s})$
III	$t_{\text{H}_2\text{S}} = 5 \text{ s} \rightarrow t_{\text{Pause}} = 60 \text{ s} \rightarrow t_{\text{H}_2\text{S}} = 5 \text{ s}$

temperatur durch geeignete Vorgehensweise bei der Begasung steigern läßt, wurden die in Tabelle 3 beschriebenen Begasungsvarianten für die Deposition von ILGAR-CdS (Konzentration $\text{CdCl}_2 = 20 \text{ mM}$, $dZ=20$) vorgenommen. Es wurde zum einen die Gesamtbegasungszeit mit H_2S variiert, zum anderen Pausen verschieden lange zwischen den Sulfurierungsschritten eingefügt.

Erhöht man die Gesamtsulfurierungsdauer je Prozeßzyklus von 10 s (Variante I, Tabelle 3) auf 5 min (Variante II, Tabelle 3), so verringert sich der über EDX bestimmte Chlorgehalt in der Schicht um mehr als die Hälfte.

$$\frac{[\text{Cl}]_{10\text{s}} - [\text{Cl}]_{5\text{min}}}{[\text{Cl}]_{10\text{s}}} = 54 \%$$

Der weitaus bessere Umsatz und der dadurch bedingte größere Gehalt an CdS in der Dünnschicht führt nicht nur zu einem größeren Absolutwert von α , sondern bewirkt auch eine Rotverschiebung der Absorptionskante (Verringerung der Bandlückenenergie von $E_{\text{gap}} = 2.78 \text{ eV}$ (schwarze Kurve, Abbildung 29) auf $E_{\text{gap}} = 2.63 \text{ eV}$ (Abbildung 29, die hellgraue Kurve). Eine längere Sulfurierungsdauer während der Abscheidung fördert demnach das Kristallitwachstum.

Neben der Gesamtsulfurierungsdauer hat auch der Begasungsablauf Auswirkungen auf den Reaktionsumsatz. Bei der Variante III (Tabelle 3) wird die Gesamtbegasungsdauer von 10 s auf zwei Begasungsschritte aufgeteilt. Dazwischen befindet sich die Probe 60 s an Luft. Dieses sequentielle Begasen führt im Vergleich zur Probe der Variante I zu einer Verringerung des Chlorgehalts um 25 % (rel.), obwohl beide Proben derselben Reaktantgasmenge ausgesetzt waren. Zudem wird beim

sequentiellen Begasen das Kristallitwachstum gefördert. Wie Abbildung 29 (dunkelgraue Kurve) zeigt, ist die Absorptionskante der Probe von Variante III ($E_{\text{gap}} = 2.68 \text{ eV}$) zur Kante der Probe von Variante I rotverschoben.

Dieser erhöhte Reaktionsumsatz und das deutliche Kristallitwachstum beim sequentiellen Begasen führt auf folgendes Modell für den Reaktionsablauf beim ILGAR-Sulfid-Prozess (Abbildung 30):

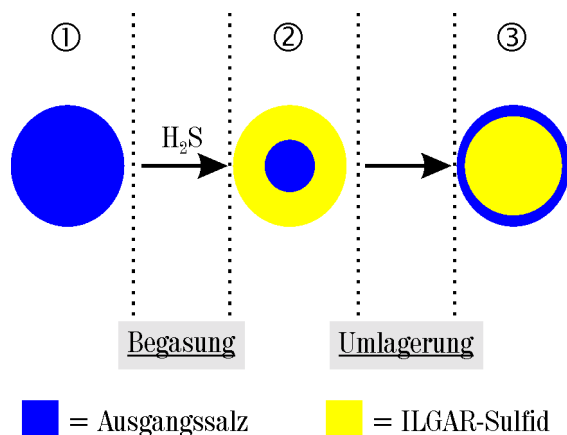


Abbildung 30: Modell des Reaktionsablaufs beim ILGAR-Sulfid-Prozess.

- (1) Nach dem Herausziehen der Probe aus der Metallsalzlösung kristallisiert das Ausgangssalz aus und liegt als trockene, kristalline Schicht auf dem Substrat vor. In Abbildung 30 (1) ist ein einzelner Kristallit des deponierten Ausgangssalzes dargestellt.
- (2) Bei der Begasung mit H_2S im darauffolgenden Schritt reagiert das Salz mit dem Gas zum entsprechenden Sulfid. Die Reaktion schreitet von außen zum Kristallitkern voran. Die EDX-Ergebnisse zeigen, daß der Reaktionsumsatz unvollständig ist (Umsatz der Probe A (Tabelle 2) $\approx 80 \%$). Nach Abschluß der Begasung befindet sich demnach im Innern des nun teilweise umgewandelten Kristalliten nicht-umgesetztes Ausgangssalz (Abbildung 30 (2)).

- (3) Wie TEM-Analysen (Abbildung 12) zeigten, liegen nach Abschluß des kompletten ILGAR-Abscheidungsprozesses in der Schicht ausschließlich Nanokristallite des Sulfids vor, die keinerlei Rückstände an Ausgangssalz in ihrem Innern besitzen. Daher muß nach der eigentlichen Reaktion im ILGAR-Verfahren ein Umlagerungsprozeß des Sulfids ins Partikelinnere und des Ausgangssalzes zur Partikeloberfläche stattfinden (Abbildung 30 (3)). Dies kann zum Beispiel über Interdiffusion oder Rückreaktionen vom Sulfid zum Ausgangssalz geschehen. Das sich nach der Umlagerung an der Partikeloberfläche befindende Ausgangsmaterial bildet wegen seiner gleichmäßigen Verteilung auf der Oberfläche und der gleichzeitig relativ geringen Menge keine nachweisbare Kristallstruktur mehr aus. Dies konnte aus dem TEM-Resultat (Abbildung 12) ebenfalls geschlossen werden.

Es muß davon ausgegangen werden, daß der hier postulierte Umlagerungsprozeß erst nach längerer Zeit ($t \gg 1 \text{ min}$) abgeschlossen ist. Sobald das Ausgangssalz an die Kristalloberfläche gelangt, kann es im nächsten Begasungsschritt im ILGAR-Prozess umgewandelt werden. Bei den hier betrachteten Begasungsvarianten II und III konnte zwar der Gehalt an Ausgangssalz reduziert werden, weil ausreichend Zeit für eine Umlagerung während des ILGAR-Prozesses bestand; der Reaktionsumsatz ist jedoch nicht vollständig.

Das unvollständige Entfernen des Ausgangssalzes durch Spülschritte der Probe in H_2O und THF (Probe B, Tabelle 2) läßt sich mit dem hier vorgestellten Modell ebenfalls erklären. Hiernach war die Zeit zwischen Begasungsschritt und Spülschritt nicht ausreichend, um eine vollständige Umlagerung von Ausgangsmaterial und Sulfid zu gewährleisten, so daß das unlösliche Reaktionsprodukt eine Schutzummantelung für das im Kristallitinnern verbliebene Ausgangssalz darstellte.

Mit dem vorgestellten Modell für den Reaktionsablauf beim ILGAR-Sulfid-Prozeß lassen sich eine Vielzahl der in Kapitel 3 und 4 gezeigten Ergebnisse erklären. Speziell bei den ILGAR-Sulfid-Schichten, die über die in Kapitel 3.1 beschriebenen Abscheidungsbedingungen hergestellt wurden, beruht die Nanokristallinität auf einer gezielt kurz gehaltenen Begasungszeit während der Abscheidung.

4.2 Anwendungsbeispiele

Hauptanwendungsgebiet der ILGAR-Methode im Rahmen dieser Arbeit ist die Abscheidung von Sulfid-Pufferschichten für Dünnschicht-solarzellen (Kapitel 5). Die in Kapitel 2.2.5 vorgestellte unvollständige Dehydratisierung und Sulfurisierung von ILGAR-Metallhydroxidschichten wurde speziell zum Abscheiden derartiger Pufferschichten entwickelt. Die optischen Eigenschaften dieser speziellen ILGAR-Schichten sind in Kapitel 4.1.1 (Abbildung 28) gezeigt. Weitere Eigenschaften dieser Sulfidschichten werden in Kapitel 5 noch behandelt.

Wegen des hohen Anwendungspotentials zeigte die Industrie bereits kurz nach der Entwicklung des neuen, kostengünstigen ILGAR-Verfahrens reges Interesse.

Mehrere Firmen sind zum Beispiel am Beschichten von hochporösen Membranen, die z.B. als Gasfilter eingesetzt werden sollen, interessiert. Die Beschichtungen sollen u.a. katalytisch wirken oder beispielsweise in Brennstoffzellen ihre Anwendung finden. Daneben kann Stahl über ILGAR beschichtet werden, um den Schutz vor mechanischem Verschleiß oder vor Korrosion zu erhöhen. Ein Korrosionsschutz von verzinkten Stahlblechen ist bereits erfolgreich getestet worden. Für die Auto- und Stahlindustrie wurden derartige Bleche (Abbildung 31, rechts) mit ZnS, ZnO, Al₂O₃ und TiO₂ beschichtet, Verbindungen also, die sehr stabil und witterungsbeständig sind. Neben der Forderung einer hohen

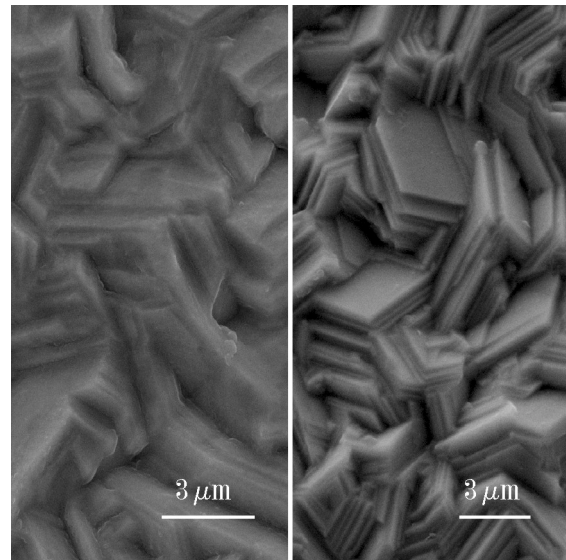


Abbildung 31: REM-Aufnahmen von ILGAR-ZnS (links) auf einem verzinkten Stahlblech (rechts).

chemischen und mechanischen Stabilität muß die abgeschiedene Schicht geschlossen sein und zudem ein gutes Haftungsverhalten auf den Blechen aufweisen.

Wie eine REM-Aufnahme (Abbildung 31, links) zeigt, folgt das über ILGAR abgeschiedene ZnS der Morphologie des Stahlbleches; auch ist der Dünnsfilm homogen abgeschieden. Es ist nun Aufgabe der Industrie, detaillierter die Güte des Korrosionsschutzes zu überprüfen.

Das ILGAR-ZnS darf zudem keine Rückstände an chlorhaltigem Ausgangsmaterial und Reaktionsnebenprodukten aufweisen, damit der Korrosionsschutz nicht beeinträchtigt wird. Deswegen mußte bei der Deposition auf einen sehr hohen Reaktionsumsatz geachtet werden. Durch Verwenden eines Hydroxidzwischen-schrittes und durch ein langes, insgesamt 40 sekundiges Begasen mit H₂S je Prozeßzyklus wurde dies sichergestellt. Ein Spülschritt entfernte die chlorhaltigen Verbindungen im Dünnsfilm so vollständig, daß mit EDX kein Cl mehr nachgewiesen werden konnte.

Nicht-umgesetzte CdCl₂-Precursorreste sind dagegen bei dünnen ILGAR-CdS-Schichten erwünscht, die den transparenten n-Halbleiter einer CdTe-Dünnschicht-solarzelle darstellen.

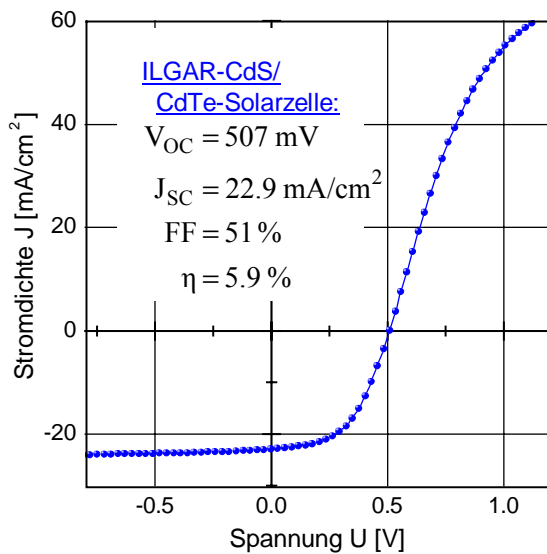


Abbildung 32: Strom-Spannungs-Kennlinie einer ILGAR-CdS/CdTe-Dünnschichtsolarzelle.

Bei der Entwicklung dieses Solarzellentyps hat sich gezeigt, daß das Abscheiden von CdCl_2 auf dem Absorber mit anschließendem Ausheizen (Inertgasatmosphäre, $T = 400^\circ\text{C}$) die Absorberkristallite um etwa das dreifache ihrer ursprünglichen Größe wachsen läßt. Dieses führt letztendlich zu einer deutlichen Effizienz-

steigerung der Solarzelle. Bei der Standardprozessierung der CdTe-Zelle ist das verwendete CdS chlorfrei, so daß eine CdCl_2 -Nachbehandlung notwendig ist. Die ETH-Zürich und die Firma Antec überprüfen gerade, ob bei Benutzen von chlorhaltigem ILGAR-CdS auf diesen Chloridschritt verzichtet werden kann. Erste derartige CdTe-Solarzellen, $0,125\text{ cm}^2$ groß, zeigen einen Wirkungsgrad η von annähernd 6 % (abs.) (Abbildung 32), obwohl bisher weder Schichtdicke noch Schichtzusammensetzung auf diesen Solarzellentyp angepaßt sind (die Bedeutung der einzelnen Zellenparameter wird in Kapitel 5.2.1 beschrieben).

Der niedrige Füllfaktor FF von nur 51 % läßt sich mit der noch zu geringen CdS-Schichtdicke von 100 nm erklären. Eine genauere Betrachtung der CdTe-Zellenentwicklung soll in dieser Arbeit nicht geschehen. Die hier präsentierten Ergebnisse dienen nur dazu, die Breite der Anwendungsmöglichkeiten von ILGAR zu verdeutlichen.

4.3 Zusammenfassung des Kapitels

Durch einen zusätzlichen Prozeßschritt, der das Ausgangssalz in amorphes Metallhydroxid umwandelt sowie Spülschritte der Probe mit Wasser und Tetrahydrofuran ist es möglich, chlorfreie ILGAR-Sulfidschichten abzuscheiden. Derartige Modifizierungen des Verfahrens und die daraus resultierenden Änderungen der Schichteigenschaften wurden in diesem Kapitel beschrieben. So zeigen chlorfreie ILGAR-Dünnschichten optische Volumeneigenschaften, was auf große Kristallite innerhalb der Proben schließen läßt. Nanokristalline Sulfidpartikel liegen vor, wenn anstelle der aus Ausgangssalz bestehenden Kristallitumgebung eine Hydroxid-/Oxid-Matrix tritt. Eine solche Schichtzusammensetzung ist beispielweise vorteilhaft bei ILGAR-Sulfid-Pufferschichten für Dünnschichtsolarzellen. Weitere Anwendungsmöglichkeiten des ILGAR-Verfahrens und erste Versuchsergebnisse wurden beschrieben. Als Korrosionsschutz und als n-Schicht einer CdTe-Solarzelle erwies sich die Methode als vielversprechend.

Basierend auf den optischen und stöchiometrischen Eigenschaften von ILGAR-Sulfid-Schichten, die über ein spezielles Begasungsverfahren im ILGAR-Prozeß hergestellt wurden und Ergebnissen aus TEM-Analysen, wurde ein Modell zur Beschreibung der Schichtbildung im ILGAR-Sulfid-Prozeß vorgestellt. Dieses geht

von Umlagerungsprozessen des nicht-umgesetzten Ausgangssalzes und des Reaktionsprodukts innerhalb der abgeschiedenen Kristallite aus. Mithilfe dieses Modells sind viele der in den Kapiteln 3 und 4 gezeigten, Prozeß bedingten Schichteigenschaften erklärbar, wie beispielsweise die Anwesenheit von Ausgangsmaterial in der Schicht oder deren Nanokristallinität, so daß es einen wichtigen Ausgangspunkt für die weitere Prozeß-Optimierung darstellt.