

Phasenbildung am System  
Cu-Zn-Sn-(In,Ga)-S-Se untersucht  
mit Echtzeitmethoden für  
Chalkogenid-Dünnschichtsolarzellen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Stefan Hartnauer  
geb. am 01.11.1987 in Lutherstadt Eisleben

Tag der Verteidigung

12.12.2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Roland Scheer
2. Gutachter: Prof. Dr. Hans Roggendorf
3. Gutachter: Prof. Dr. Susan Schorr

# Angaben zur Person und zum Bildungsweg

## Angaben zur Person

Name: M.Sc. Stefan Hartnauer  
Anschrift: Richard-Horn-Straße 2, 06124 Halle (Saale)  
E-Mail: stefan.hartnauer@gmx.de  
Geburtsdatum & -ort: 01.11.1987 in Lutherstadt Eisleben  
Staatsangehörigkeit: Deutsch  
Geschlecht: Männlich

## Bildungsweg

Seit November 2012 Promotionsstudent an der MLU Halle-Wittenberg  
Thema: Phasenbildung am System Cu-Zn-Sn-(In,Ga)-S-Se  
untersucht mit Echtzeitmethoden für Chalkogenid -  
Dünnschichtsolarzellen

Oktober 2010 - September 2012 Student an der MLU Halle-Wittenberg, mit dem Abschluss  
Master of Science (Physik)  
Thema: Präparation und Charakterisierung von  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$   
Schichten für die Photovoltaik

Oktober 2007 - September 2010 Student an der MLU Halle-Wittenberg, mit dem Abschluss  
Bachelor of Science (Physik)  
Thema: Ablation dünner Schichten von Silizium-Solarzellen mit  
ultrakurzen Laserimpulsen: Einfluss verschiedener Pulsdauern

September 2000 - Juli 2007 Martin-Luther-Gymnasium in Benndorf  
Abschluss: Abitur



## Publikationen während der Promotion

- Hartnauer, S., Wägele, L. A., Syrowatka, F., Kaune, G., & Scheer, R. (2015). *Co-evaporation process study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films by in situ light scattering and in situ X-ray diffraction*. *physica status solidi (a)*, 212(2), 356-363.
- Hartnauer, S., Wägele, L. A., Jarzembowski, E., & Scheer, R. (2015). *In-situ XRD study of alloyed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ - $\text{CuInSe}_2$  thin films for solar cells*. *Thin Solid Films*, 582, 272-275.
- Hartnauer, S., Körbel, S., Marques, M. A. L., Botti, S., Pistor, P., & Scheer, R. (2016). *Stable single-phase Zn-rich  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  through In doping* APL Materials, accepted.
- Kaune, G., Hartnauer, S., Syrowatka, F., & Scheer, R. (2014). *Phase formation in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films deposited with multi-stage co-evaporation processes*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120, 596-602.
- Kaune, G., Hartnauer, S., & Scheer, R. (2014). *In situ XRD investigation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin film growth by thermal co-evaporation*. *physica status solidi (a)*, 211(9), 1991-1996.
- Pistor, P., Zahedi-Azad, S., Hartnauer, S., Wägele, L. A., Jarzembowski, E., & Scheer, R. (2015). *Real time observation of phase formations by XRD during Ga-rich or In-rich Cu (In, Ga)  $\text{Se}_2$  growth by co-evaporation*. *physica status solidi (a)*, 212(9), 1897-1904.
- Zahedi-Azad, S., Jarzembowski, E., Hartnauer, S., Wägele, L., Greiner, D., & Scheer, R. (2016). *Monitoring the phase evolution of Cu (In, Ga)  $\text{Se}_2$  by different Se flux via in-situ XRD*. *physica status solidi (a)*.
- Jarzembowski, E., Hartnauer, S., Fränzel, W., Kaufmann, K., & Scheer, R. (2013) *Investigation of the Selenium to metal evaporation ratio with respect to absorber structure and electrical properties of Cu(In,Ga) $\text{Se}_2$  thin film solar cells*. In: 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich: WIP-Renewable Energies, S. 2319 - 2322

- Maiberg, M., Hölscher, T., Jarzembowski, E., Hartnauer, S., Zahedi-Azad, S., Fränzel, W., & Scheer, R. (2016). *Verification of minority carrier traps in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> by means of time-resolved photoluminescence* Thin Solid Films, submitted.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1. Phasenbildung und Phasenbeziehung im System I-II-IV-VI . . . . .	4
2.1.1. Cu-Se . . . . .	4
2.1.2. Sn-Se . . . . .	4
2.1.3. Zn-Se . . . . .	5
2.1.4. Cu-Sn-Se . . . . .	5
2.1.5. Cu-Zn-Sn-Se . . . . .	6
2.2. Thermodynamik der Schichtbildung . . . . .	10
2.2.1. Grenzflächenprozesse des Gasphase-Festkörper Phasenübergangs	10
2.2.2. Nukleation und kritische Keimgröße . . . . .	11
2.2.3. Nukleation von CZTSe . . . . .	13
2.2.4. Mischkristalle . . . . .	15
2.3. Röntgenstrukturanalyse . . . . .	18
2.3.1. Röntgenquellen . . . . .	18
2.3.2. Röntgenstreuung . . . . .	19
2.3.3. Röntgenbeugung . . . . .	21
2.3.4. Beugungsgeometrien . . . . .	23
<b>3. Experimentelles</b>	<b>26</b>
3.1. Aufbau . . . . .	26
3.2. In-situ Röntgenbeugung . . . . .	29
3.3. Kombination von in-situ Analysemethoden . . . . .	32
3.3.1. Laserlichtstreuung . . . . .	32
3.3.2. Analyse des Phasenwachstums mittels in-situ LLS und in-situ ADXRD . . . . .	34
3.3.3. Temperaturmessung . . . . .	36
3.4. Probenpräparation . . . . .	37
<b>4. Kesterit Wachstum</b>	<b>43</b>
4.1. Verzögertes Kesterit Wachstum . . . . .	43
4.2. Initiales Kesterit Wachstum . . . . .	49

4.3. Manipulation des initialen Kesteritwachstums . . . . .	52
4.4. ZnSe Bildung als sekundäre Phase . . . . .	53
4.5. Phasendiagramm . . . . .	55
<b>5. Kesterit-Chalkopyrit Mischkristall: CZTSe-CISe</b>	<b>57</b>
5.1. Wachstum des CZTISE Mischkristalls . . . . .	57
5.2. Variation des Indium Gehalts . . . . .	61
5.3. Bindung von Zink . . . . .	65
5.4. Phasendiagramm . . . . .	69
<b>6. Mischkristall CZTSe-CGSe</b>	<b>74</b>
6.1. Wachstum des CZTGSe Mischkristalls . . . . .	74
6.2. Gallium Variation . . . . .	77
6.3. Phasendiagramm . . . . .	82
<b>7. Mischkristall <math>\text{Cu}_2(\text{ZnSn,In}_2)(\text{S,Se})_4</math></b>	<b>84</b>
<b>8. Elektrische Charakterisierung</b>	<b>88</b>
8.1. CZTSe . . . . .	88
8.2. CZTISE . . . . .	89
8.3. CZTGSe . . . . .	91
8.4. CZTISse . . . . .	92
<b>9. Diskussion</b>	<b>95</b>
<b>10. Zusammenfassung</b>	<b>105</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>108</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>124</b>
<b>Danksagung</b>	<b>129</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>131</b>



# 1. Einleitung

Auf Dünnschichttechnologie basierende Solarzellen werden seit 1998 auf industrieller Ebene hergestellt. Diese Zellen sind meist nicht dicker als  $5\ \mu\text{m}$  und bringen somit im Vergleich zu ca.  $200\ \mu\text{m}$  dicken Silizium-Zellen eine erhebliche Materialersparnis mit sich. Die lichtabsorbierende Schicht der 2 effizientesten Vertreter dieser Dünnschicht-Solarzellen besteht aus CdTe bzw.  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGSe) [1]. CdTe Solarzellen können kostentechnisch günstig hergestellt werden und erreichen bereits Wirkungsgrade von 17,5 % auf Modulebene [1], stehen jedoch vor Problemen wie Toxizität, Verfügbarkeit und Extraktionskosten der Materialien. In Abbildung 1.1 sind potentielle photovoltaische Halbleiter in Bezug auf Extraktionskosten und ihr jährliches Energieerzeugungspotential einander gegenübergestellt. Dabei hat CdTe das geringste jährliche Energieerzeugungspotential aufgrund des geringen Tellurvorkommens (0,01 ppm) in der Erdkruste [2]. Eine bessere Alternative zu CdTe bezüglich Extraktionskosten und Energieerzeugungspotential stellen Dünnschicht-Solarzellen mit CIGSe Absorbern dar. Die Extraktionskosten der Elemente Cu, In, Ga und Se sind sogar geringer als die Kosten zur Extraktion von hochreinem Silizium. Die besten Laborsolarzellen dieser CIGSe Absorbertechnologie werden mittels dreistufiger Co-Verdampfung hergestellt und erreichen Rekordwirkungsgrade von 22,3 % [3]. Dennoch stehen CIGSe Dünnschicht-Solarzellen vor ähnlichen Problemen wie CdTe. Indium und Gallium zählen ebenso wie Tellur zu den seltenen Erden, auch wenn ihr Masseanteil mit 0,1 ppm (In) und 14 ppm (Ga) größer ist [2]. Ein Ansatz zur Materialersparnis besteht darin, die Absorberschichten der Solarzellen dünner zu präparieren. Dabei kommt es jedoch zu Verlusten im Kurzschlussstrom der Solarzellen [4]. Ein anderer Ansatz besteht darin, die seltenen Erden In und Ga in der lichtabsorbierenden Schicht zu ersetzen. Deshalb wird in aktuellen Forschungen versucht, diese Elemente durch alternative Materialien zu ersetzen [6, 7, 8]. Großes Potential zeigen dabei Versuche mit Zinn und Zink, da sie mit Kupfer, und Selen oder Schwefel eine Struktur bilden, die der des CIGSe sehr ähnlich ist. Der größte Unterschied ist, dass durch die Ersetzung der beiden III-wertigen Elemente Indium und Gallium durch das II-wertige Zink und das IV-wertige Zinn aus einem ternären I-III-VI-Halbleitermaterial ein quaternärer I-II-IV-VI-Halbleiter entsteht. Die Rekordwirkungsgrade von Solarzellen mit  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (kurz: CZTSe) Absorber liegen im Labor bei 12,6 % [1]. Dabei zeigen neuste Veröffentlichungen, dass der Präparationsprozess noch immer einer Optimierung bedarf, was durch das schmale Prozessfenster zur Einstellung der Schichtstöchiometrie der CZTSe-Struktur deutlich erschwert wird. Außerdem sind die Strukturbildungsmechanismen während der Herstellung

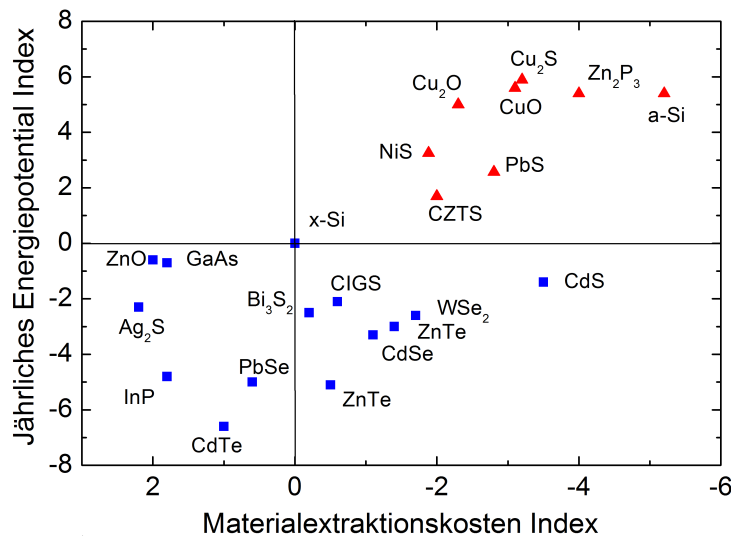


Abbildung 1.1.: Indexierte Darstellung der Materialkosten gegen das jährliche Energiepotential photovoltaischer Halbleiter normiert auf x-Si. Die attraktivsten Materialien sind rot markiert. Blau markierte Halbleiter beinhalten hohe Extraktionskosten oder seltene Erden [5].

aufgrund von vielen freien Parametern unbekannt. So kommt es während der Herstellung der Absorber häufig zur Bildung von sekundären Phasen wie  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (kurz: CTSe), ZnSe, SnSe und  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Es entstehen weitere Korngrenzen im Material, die Ladungstrennung im Absorber wird behindert und es kommt zu Kurzschlüssen zwischen Front- und Rückkontakt. Dies verringert den Wirkungsgrad der späteren Solarzelle.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, Wachstumsbedingungen zu untersuchen, die geeignet sind die CZTSe-Struktur besser und ohne sekundäre Phasen auszubilden. Die Absorberschichten werden durch gleichzeitige thermische Verdampfung der einzelnen Elemente abgeschieden. Dabei soll die Strukturbildung analysiert und besser verstanden werden. Der Einfluss verschiedener Präparationsparameter soll ebenfalls studiert werden. Dafür wird ein eigens entwickeltes Analysesystem verwendet, in dem mittels in-situ winkeldispersiver Röntgenbeugung (ADXRD) die Phasenbildung bereits während des Wachstumsprozesses der Absorberschicht analysiert wird. Zusätzlich werden weitere in-situ Analysemethoden wie beispielsweise Laserlichtstreuungen (LLS) und Temperaturmessungen als unterstützende Systeme genutzt.

Dazu werden im folgenden Kapitel 2 die CZTSe Struktur und mögliche sekundäre Phasen diskutiert. Anschließend werden wichtige Grundlagen der Thermodynamik der Schicht-

bildung vorgestellt und auf das CZTSe Wachstum bezogen. Außerdem wird das Phasengleichgewicht von Mischkristallen betrachtet. Anschließend werden Grundlagen der Röntgenbeugung vorgestellt.

In Kapitel 3 werden der Versuchsaufbau der Aufdampfkammer und der in-situ Röntgenbeugung beschrieben. Dabei wird auf die Besonderheiten wie Parafokussierung und Asymmetrie der in-situ ADXRD Messmethodik eingegangen. Eine Kombination der in-situ ADXRD Analysemitode mit einer in-situ LLS wird ebenfalls behandelt. Anschließend wird die verwendete Präparationsmethode für eine Co-Verdampfung in 2 Stufen sowie die weitere Präparation von Dünnschichtsolarzellen erläutert.

Kapitel 4 zeigt anhand von zwei Präparationsrouten, dass unter Zn-reichen Bedingungen auch eine große Menge ZnSe gebildet wird. Die Minimierung der ZnSe Phase durch die Anwendung der in-situ ADXRD und LLS Systeme steht dabei im Vordergrund. Die Ursache für die unterschiedliche Ausbildung sekundärer Phasen wird anhand von Phasendiagrammen gezeigt und diskutiert.

In Kapitel 5 wird die Mischung von CZTSe mit CISE (CZTISe) behandelt. Dabei soll durch den gezielten Einbau von Indium in CZTSe die erhöhte Stabilität des CISE bezüglich der Bildung sekundärer Phasen auf Kesteritverbindungen übertragen werden. Diese Mischkristalle werden anhand einer Variation des Indium-Anteils und einer weiteren Variation des Zink-Anteils analysiert.

Ein ähnlicher Ansatz soll im Kapitel 6 gezeigt werden, in dem das Mischsystem CZTSe-CGSe (CZTGSe) analysiert wird. Das Ziel dieser Mischung mit Gallium ist dabei eine Steigerung der Effizienz durch eine Erhöhung der Leerlaufspannung  $V_{OC}$ , welche durch eine mögliche Vergrößerung der Bandlücke des CZTGSe Mischkristalls bedingt wird.

Kapitel 7 behandelt ebenfalls das Thema der Bandlückenerhöhung von CZTSe. Dabei wird die Sulfurisierung der CZTISe Absorberschichten aus Kapitel 5 analysiert. Dies wird durch Verdampfung von Schwefel während der Präparation der CZTISe Absorber erreicht und im Folgenden als Co-Sulfurisierung bezeichnet.

In Kapitel 8 werden die Solarzellparameter der in Kapitel 4 - 7 präparierten Schichten vorgestellt und miteinander verglichen.

In einer Diskussion werden in Kapitel 9 die gewonnen Erkenntnisse mit bestehender Literatur verglichen und die wichtigsten Aspekte hervorgehoben.

Zuletzt folgt im Kapitel 10 eine Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse sowie Vorschläge für weiterführende Arbeiten.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Phasenbildung und Phasenbeziehung im System I-II-IV-VI

In dieser Arbeit werden primär selenhaltige Kesterit-Schichten mittels Co-Verdampfung präpariert. Nachfolgend wird ein Überblick über mögliche Halbleiter-Konfigurationen im System Cu-Zn-Sn-Se gegeben. Es wird sich dabei auf alle selenhaltigen Binärphasen, das Ternärphasensystem Cu-Sn-Se sowie das Quaternärsystem Cu-Zn-Sn-Se beschränkt. Konfigurationen wie Cu-Zn-Se oder Zn-Sn-Se sind für Co-Verdampfungsprozesse nicht relevant.

#### 2.1.1. Cu-Se

Das Phasendiagramm für das Cu-Se System ist durch diverse Arbeiten [9, 10, 11, 12, 13, 14] bereits bekannt. In kristalliner Form treten  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ,  $\text{CuSe}$  und  $\text{CuSe}_2$  als Intermediärphasen auf. Die  $\beta$ -Phase des  $\text{Cu}_2\text{Se}$  und des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ist jedoch die einzig mögliche Hochtemperaturphase, in der Kupferselenid während eines Kesterit Co-Verdampfungsprozesses bei Präparationstemperaturen von  $T > 400$  °C kristallisieren kann.  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  kristallisiert in kubischer Antifluorit-Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $a = 0,5860$  Å [9]. Im Allgemeinen wird jedoch angenommen, dass  $\beta$ - $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  mit  $x < 0,25$  die bevorzugt gebildete Kupferselenidphase ist [15, 16, 17]. Dieses kristallisiert ebenfalls in kubischer Antifluorit-Struktur. Abhängig vom Kupfergehalt ( $2 - x$ ) hat  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  einen Gitterparameter von  $a(x = 0,25) = 5,760$  Å bis  $a(x = 0) = 5,860$  Å [14, 18]. Diese Änderung der Gitterkonstante erfolgt durch den Einbau von Cu-Leerstellen in die Kristallstruktur. Neben dem Gitterparameter ist auch die Bandlücke des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  abhängig von der Komposition. Die direkte Bandlücke variiert von  $E_G = 2,0$  bis 2,3 eV [19, 20, 21, 22, 23, 24].

#### 2.1.2. Sn-Se

Die stabilen Phasen des Systems Sn-Se sind  $\text{SnSe}$  und  $\text{SnSe}_2$  [25, 26]. Die zinnreichere  $\text{SnSe}$  Phase hat einen Phasenübergang von der  $\alpha$ -Phase zur  $\beta$ -Hochtemperaturphase zwischen 510 °C und 520 °C [27, 28, 29]. Diese  $\beta$ -Phase des  $\text{SnSe}$  ist laut Phasendiagramm bis 880 °C stabil [30]. Für die selenreiche  $\text{SnSe}_2$  Phase ist kein Phasenübergang in eine

## 2.1. PHASENBILDUNG UND PHASENBEZIEHUNG IM SYSTEM I-II-IV-VI

andere kristalline Hochtemperaturphase bekannt.  $\text{SnSe}_2$  ist in kristalliner Phase stabil bis zu einer Temperatur von  $657\text{ °C}$  [30]. Im Gegensatz zum Sn-S System [31] existiert im Sn-Se System keine weitere, stabile Intermediärphase, wie beispielsweise  $\text{Sn}_2\text{Se}_3$  zwischen SnSe und  $\text{SnSe}_2$ .

In Kesterit Co-Verdampfungsprozessen wird mit Selen-Überschuss präpariert. Daher ist die Kristallisation in der selenreicheren  $\text{SnSe}_2$  Phase wahrscheinlicher.  $\text{SnSe}_2$  kristallisiert in hexagonaler  $\text{CdI}_2$ -Struktur mit den Gitterkonstanten von  $a = 3,83\text{ Å}$  und  $c = 6,140\text{ Å}$  [32]. Die Bandlücke beträgt  $E_G = 1,62\text{ eV}$  [33].

### 2.1.3. Zn-Se

Im Zn-Se System ist ZnSe die einzige kristalline Phase im Phasendiagramm [34]. In der  $\alpha$ -Phase kristallisiert ZnSe in der kubischen Sphalerit-Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $a = 5,667\text{ Å}$  [35]. Der polymorphe Übergang in die  $\beta$ -ZnSe Hochtemperaturphase erfolgt laut Literatur zwischen  $1143\text{ °C}$  und  $1436\text{ °C}$  [36, 37, 38]. Neuere theoretische Ergebnisse berechnen den Phasenübergang bei einer Temperatur von  $1150\text{ °C}$  [39]. Diese  $\beta$ -Phase des ZnSe kristallisiert in hexagonaler Wurzit-Struktur [40, 41]. Weitere Modifikationen des ZnSe treten nur unter hohen Drücken ( $> 1\text{ GPa}$ ) auf [42, 43, 44, 45] und sind somit nicht relevant für die Kesterit Co-Verdampfung. ZnSe hat eine Bandlücke von  $E_G = 2,5\text{ eV}$  [46].

### 2.1.4. Cu-Sn-Se

Das Phasendiagramm vom System Cu-Sn-Se kann in der Arbeit von Berger und Rivet in Ref. [47, 48] gefunden werden. Im System Cu-Sn-Se sind die meisten Forschungen am ternären Halbleiter  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  durchgeführt worden. Dieser ist in fester, kristalliner Phase bis  $695\text{ °C}$  stabil [48, 49, 47]. Bei einer Temperatur von  $450\text{ °C}$  findet eine strukturelle Umordnung statt [50]. Über die Struktur des  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  wird jedoch sehr kontrovers berichtet. Palatnik und Rivet favorisieren die Kristallisation in einer Zinkblende-Struktur ohne die Ausbildung einer tetragonalen Struktur [51, 52, 53, 54, 55]. Es wird jedoch auch gezeigt, dass  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  in orthorhombischer Struktur kristallisiert und erst die strukturelle Umordnung bei  $450\text{ °C}$  zu einer Sphalerit-Struktur führt [50]. Neuere Untersuchungen zeigen, dass diese umgeordnete Konfiguration des  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  jedoch eigentlich in monokliner Struktur mit einem Sphalerit-Übergitter kristallisiert [56, 57, 58]. Die Gitterparameter betragen  $a = 6,9670\text{ Å}$ ,  $b = 12,0493\text{ Å}$  und  $c = 6,9453\text{ Å}$  [58]. Mit einer Bandlücke

von  $E_G = 0,4$  eV hat es als einzige sekundäre Phase eine kleinere Bandlücke als CZTSe [59].

Weitere ternäre Verbindungen dieses Systems sind  $\text{Cu}_3\text{SnSe}_3$ , in welcher der maximale Anteil von Cu gelöst ist [60], und  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$ , welches die obere Phasengrenze im System  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_{3+x}$  mit  $0 \leq x \leq 1$  darstellt.  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  kristallisiert in der gleichen Kristallstruktur mit der gleichen Gitterkonstante wie  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  [61, 62, 63, 64, 65]. Ein weiterer Mischkristall in diesem System ist  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Se}_3$  mit  $0,4 \leq x \leq 1$  [61].

### 2.1.5. Cu-Zn-Sn-Se

#### Kristallstruktur

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  gehört zur Gruppe der I-II-IV-VI-Halbleiter. Im Folgenden wird die Kesterit-Struktur über die Chalkopyrit-Struktur aus der Zinkblende-Struktur anhand von Abbildung 2.1 hergeleitet. Die Zinkblende-Struktur besteht aus einem kubischen, doppelten fcc-Gitter. Die fcc-Gitterplätze werden in der Zinkblende-Struktur durch II-wertige Zink-

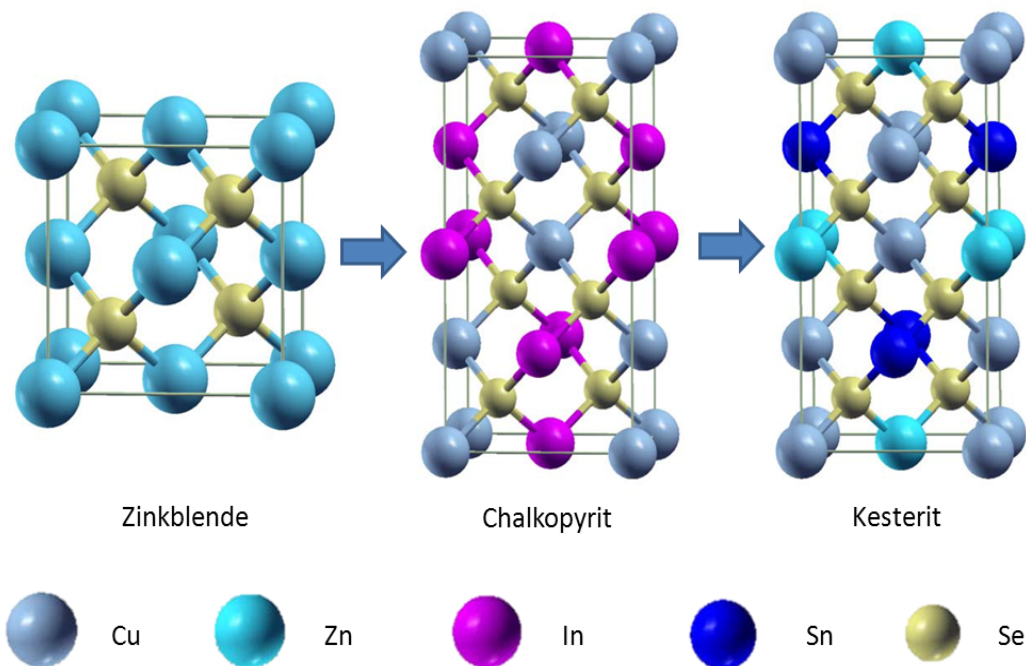


Abbildung 2.1.: Schematische Herleitung der Kesterit-Struktur aus der Zinkblende-Struktur über die Chalkopyrit-Struktur nach Ref. [66].

## 2.1. PHASENBILDUNG UND PHASENBEZIEHUNG IM SYSTEM I-II-IV-VI

Atome und die gebildeten Tetraederlücken durch VI-wertige Selen-Atome besetzt. Eine umgekehrte Besetzung ist ebenso möglich. Die Selen-Atome sind jeweils mit vier Zink-Atomen koordiniert. Die Zinkblende-Struktur gehört zum kubischen Kristallsystem mit der Raumgruppe F-43m. Die Atomradien betragen  $r_{A,Zn} = 142$  pm für Zink und  $r_{A,Se} = 103$  pm für Selen.

Durch die Ersetzung zweier II-wertiger Zink-Atome durch je ein I-wertiges Kupfer- und ein III-wertiges Indium-Atom kann die Chalkopyrit-Struktur entwickelt werden. Der so entstandene Halbleiter  $\text{CuInSe}_2$  hat eine Bandlücke von  $E_G = 1,04$  eV [67], die für die Anwendung als Absorbermaterial in Solarzellen geeignet ist. Die Gitterplätze des Selens bleiben unverändert auf den Tetraederlücken, während Kupfer und Indium wechselseitig die ursprünglichen Zinkplätze besetzen. Selen ist in dieser Struktur jeweils mit zwei Kupfer-Atomen und zwei Indium-Atomen koordiniert. Die Chalkopyrit-Struktur gehört zum tetragonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe I-42d. Die Gitterparameter betragen  $a = 5,7759$  Å und  $c = 11,5950$  Å [66]. Die Gitterkonstanten sind größer als die des  $\text{ZnSe}$ , was durch den im Mittel größeren Atomradius der ersetzenden Elemente bedingt ist. Der Radius von Kupfer ist mit  $r_{A,Cu} = 145$  pm nur unwesentlich größer als der von Zink. Indium ist mit einem Radius von  $r_{A,In} = 156$  pm hingegen deutlich größer als Zink, wodurch es zu einer Ausdehnung des Gitters kommt.

Durch eine weitere Ersetzung des III-wertigen Indiums in der Chalkopyrit-Struktur mit II-wertigem Zink und IV-wertigem Zinn folgt die Kesterit-Struktur mit der quaternären Verbindung  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Die Gitterplätze der Kupfer- und Selen-Atome bleiben unverändert auf den Cu-Gitterplätzen bzw. auf den Tetraederlücken. Die Gitterplätze des Indiums werden wechselseitig durch Zinn- und Zink-Atome besetzt. In dieser Struktur ist Selen durch zwei Kupfer-Atome und jeweils ein Zinn- und Zink-Atom koordiniert. CZTSe gehört als Kesterit-Struktur zum tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe I-4 mit den Gitterparametern  $a = 5,68$  Å und  $c = 11,36$  Å [68]. Diese sind kleiner als die des Chalkopyrits, da die Atomradien von Zink mit  $r_{A,Zn} = 142$  pm und Zinn mit  $r_{A,Sn} = 145$  pm kleiner sind als der Atomradius von Indium. Weitere Modifikationen des CZTSe sind die Stannit- und die Disorder-Kesterit-Struktur, wobei die Kesterit-Struktur die geringste Bildungsenthalpie hat, gefolgt von der Disorder-Kesterit-Struktur [69]. So kann die Bandlücke von CZTSe durch nachträgliche Temperprozesse und einer folgenden Umkristallisation zwischen  $0,95 \text{ eV} \leq E_G \leq 1,05 \text{ eV}$  eingestellt werden [70]. Für die Analyse der Kernthemen dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass die präparierten Schicht in der Kesterit-Struktur kristallisieren.

### Phasentetraeder und Homogenitätsbereich

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  ist ein quaternärer Halbleiter, wodurch die Darstellung eines Phasendiagramms drei Dimensionen erfordert. Abbildung 2.2 zeigt einen dreidimensionalen Phasentetraeder [71], in dem jedes Element einer Ecke des Tetraeders zugewiesen ist. Die stöchiometrischen Verhältnisse  $\text{Cu}:\text{Zn} = 2:1$ ,  $\text{Cu}:\text{Sn} = 2:1$  und  $\text{Zn}:\text{Sn} = 1$  sind markiert und spannen jeweils mit Selen und dem freien Metall-Element ein einzelnes zweidimensionales Phasendreieck (rot, blau, grün) auf. Die Schnittlinie dieser drei Phasendreiecke kennzeichnet die Region, in der die Stoichiometrie der Metalle für CZTSe gegeben ist. Ein weiteres Phasendreieck kann durch die Fixierung von Selen über die binären Phasen konstruiert werden. Der Schnitt dieses Phasendreiecks (schwarz) mit der Schnittlinie der drei anderen Phasendreiecke markiert die  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Stöchiometrie.

Der Schnitt durch den Phasentetraeder anhand der binären Phasen ist in Abbildung 2.3 zusammen mit dem schematischen Homogenitätsbereich aufgetragen. Abweichungen von der Stöchiometrie des  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  durch Mischung mit Binärphasen sind dabei nur geringfügig möglich [73]. Die Löslichkeit von CZTSe in  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ist kleiner als 2 %. Die Löslichkeit in  $\text{ZnSe}$  und  $\text{SnSe}_2$  ist kleiner als 1 % und in  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  ist sie kleiner als 0,5 %.

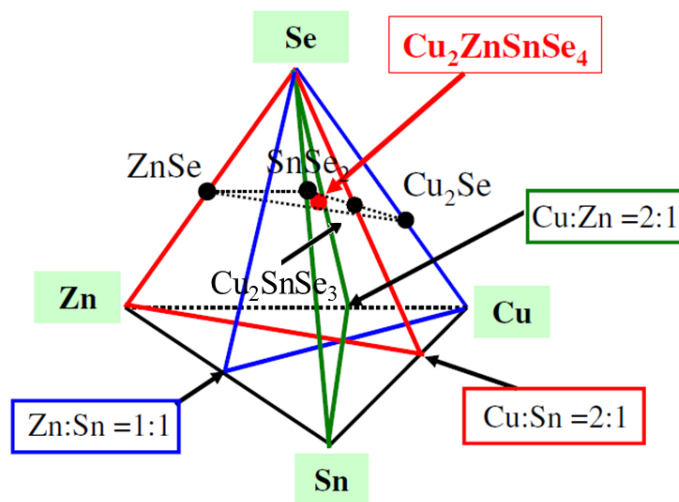


Abbildung 2.2.: Schematischer Phasentetraeder des Cu - Zn - Sn - Se - Systems aus Ref. [71]. Die farbigen Dreiecke markieren zweidimensionale Phasendiagramme mit je einem fixierten Metallverhältnis. Auf der Schnittlinie aller 3 farbigen Dreiecke ist die Metall-Stöchiometrie für CZTSe gegeben. Der Schnittpunkt mit dem Phasendreieck der binären Phasen (schwarz) gibt die exakte CZTSe Stöchiometrie.



## 2.1. PHASENBILDUNG UND PHASENBEZIEHUNG IM SYSTEM I-II-IV-VI

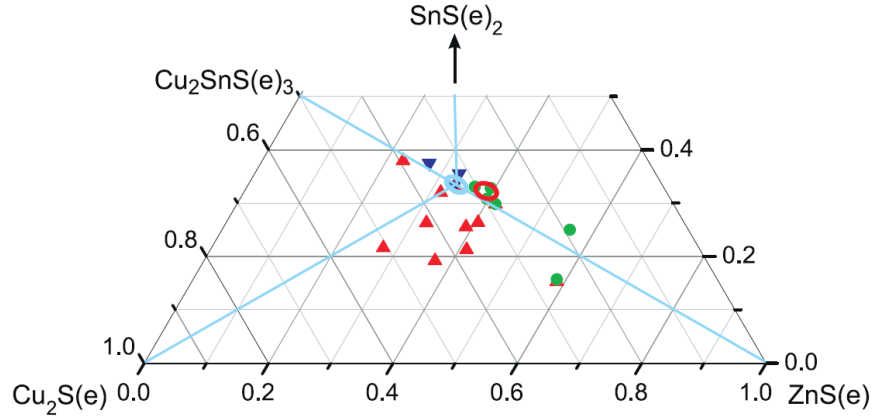


Abbildung 2.3.: Schematisches ternäres Phasendiagramm mit Homogenitätsbereich (hellblauer Kreis), der Region der effizientesten Solarzellen (roter Kreis) und den sekundären Phasen bei Stöchiometrieabweichung:  $\text{ZnS(e)}$  (grüner Kreis),  $\text{Cu}_2\text{S(e)}$  (rotes Dreieck),  $\text{SnS(e)}_2$  (blaues Dreieck) aus Ref. [72].

Die Löslichkeit der Binärphasen in CZTSe ist ebenfalls auf 2 % beschränkt [74, 73, 72]. Tabelle 2.1 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Bandlücken und Gitterparameter von CZTSe und dessen sekundären Phasen.

Tabelle 2.1.: Überblick über mögliche selenhaltige Halbleiterphasen in einem Kesterrit Co-Verdampfungsprozess.

Phase	Raumgruppe	Gitterparameter ( $\text{\AA}$ )	Ref.	Bandlücke (eV)	Ref.
$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$	Fm3m	$a = 5,760$ ( $x=0$ )	[9]	2,0 - 2,3	[20]
		$a = 5,860$ ( $x=0,25$ )	[9]		
$\text{SnSe}_2$	P-3m1	$a = 3,83$	[32]	1,6	[33]
		$c = 5,140$			
$\text{ZnSe}$	F-43m	$a = 5,667$	[35]	2,5	[46]
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	Cc	$a = 6,9670$	[58]	0,4	[59]
		$b = 12,0493$			
		$c = 6,9453$			
		$\beta = 109,19^\circ$			
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	I-4	$a = 5,68$	[68]	0,95 - 1,05	[70]
		$c = 11,36$			

## 2.2. Thermodynamik der Schichtbildung

In diesem Abschnitt wird die Thermodynamik der Schichtbildung erläutert. Dazu wird zunächst der Gasphase-Festkörper Phasenübergang betrachtet, anschließend die Bildung einzelner Keime und am Ende die Segregation von Mischkristallen.

### 2.2.1. Grenzflächenprozesse des Gasphase-Festkörper Phasenübergangs

Bei Annäherung von gasförmigen Atomen oder Molekülen an eine Festkörperoberfläche kann es zu einem Zusammenstoß beider kommen und verschiedene Elementarprozesse hervorrufen. Die Auftreffrate der Atome  $R$  ist dabei unabhängig von der Substrattemperatur und hängt nur von der Quelltemperatur  $T_Q$ , der Masse des Atoms  $m_{Atom}$  und dem Dampfdruck an der Substratoberfläche  $p_{Sub}$  ab. Mit einem Proportionalitätsfaktor  $\beta$  und der Boltzmann-Konstante  $k_B$  folgt für die Auftreffrate:

$$R = \frac{\beta p_{Sub}}{\sqrt{2\pi m_{Atom} k_B T_Q}}. \quad (2.1)$$

Die Atome können direkt von der Oberfläche reflektiert werden oder Sorptionsereignisse hervorrufen. Sorptionsereignisse geschehen innerhalb eines Zeitintervalls von zwei Gitterschwingungen mit einer Frequenz  $\nu_0$  von  $10^{12}$  bis  $10^{13}$  Hz, was der Phononenfrequenz eines Festkörpers entspricht [75]. Die Adsorption beschreibt die lose Bindung von Atomen. Diese Atome werden als Adatome bezeichnet und können nun wiederum von der Oberfläche desorbieren. Dazu muss vom Festkörper thermische Energie aufgebracht werden, um den Desorptionsprozess zu aktivieren. Die Desorption ist abhängig von der Temperatur des Festkörpers  $T_{Sub}$  und der aufzubringenden Energie  $E_{des}$ , welche abhängig vom Adatom ist. Desorptionsereignisse können mit einer Frequenz von

$$\nu_{des} = \nu_0 e^{-E_{des}/k_B T_{Sub}} \quad (2.2)$$

auftreten [76, 77, 78]. Ein weiterer Elementarprozess ist die Oberflächendiffusion ausgelöst durch Bewegungen bzw. Sprünge der Adatome. Für die Diffusion muss, wie bei der Desorption, thermische Energie vom Festkörper aufgebracht werden, damit das Adatom ein materialabhängiges Potential  $E_{diff}$  überwinden kann [79, 80]. Für die Diffusionsfre-

## 2.2. THERMODYNAMIK DER SCHICHTBILDUNG

quenz  $\nu_{diff}$  folgt:

$$\nu_{diff} = \nu_0 e^{-E_{diff}/k_B T_{sub}}. \quad (2.3)$$

Die Länge der im Mittel zurückgelegten Strecke eines Adatoms  $l_{diff}$  ist durch die Beziehung

$$l_{diff} = \sqrt{\frac{D}{\nu_{diff}}} \quad (2.4)$$

über den Diffusionskoeffizient  $D$  und die mittlere Frequenz von Diffusionsereignissen  $\nu_{diff}$  definiert.

Für die Adsorption folgt ein ähnlicher Ansatz wie für die Diffusion und Desorption. Der limitierende Faktor ist die Phononenfrequenz  $\nu_0$  des Substrats, welche angibt, in welchem Zeitintervall die Energie der adsorbierten Teilchen an den Festkörper abgegeben werden kann. Die Oberflächenkonzentration adsorbierter Atome  $N_{ads}$  hängt jedoch ebenfalls von der Auftreffrate  $R$  der einzelnen Atome und der Adsorptionsenergie  $E_{ads}$  ab [76, 77].

$$N_{ads} = \frac{R}{\nu_0} e^{-E_{ads}/k_B T_{sub}} \quad (2.5)$$

Die Adsorptionsenergie  $E_{ads}$  entspricht genau dem negativen Betrag der Desorptionsenergie  $E_{des}$  mit  $E_{ads} = -E_{des}$ . Ist die Adsorptionsfrequenz  $\nu_{ads}$  größer als die Desorptionsfrequenz, kommt es zum Schichtwachstum und zur dauerhaften Absorption von Teilchen mit einer definierten Absorptionsfrequenz  $\nu_{abs}$ . Es gilt:

$$\nu_{abs} = \nu_{ads} - \nu_{des}. \quad (2.6)$$

### 2.2.2. Nukleation und kritische Keimgröße

Die Nukleation bzw. Keimbildung ist eine grundlegende Voraussetzung für das Wachstum von dünnen Schichten. Die Nukleation hängt maßgeblich von der Größe der Keime ab. Sind diese zu klein, kommt es zur Zersetzung und möglichen Desorption wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben. Überschreiten die Keime jedoch einen kritischen Radius  $r^*$ , kommt es zum fortgesetzten Wachstum der Keime durch Bindung weiterer Atome. Das Tröpfchen- oder Kapillaritätsmodell beschreibt dieses Verhalten als ein Durchschreiten eines Energiemaximums der freien Bildungsenergie  $\Delta G$  [82, 83, 84]. Abbildung 2.4 zeigt dieses Durchschreiten des Energiemaximums am kritischen Radius  $r^*$ . Die freie Bildungsenergie wird im Tröpfchenmodell durch Beiträge der Oberflächenenergie und Volumenenergie

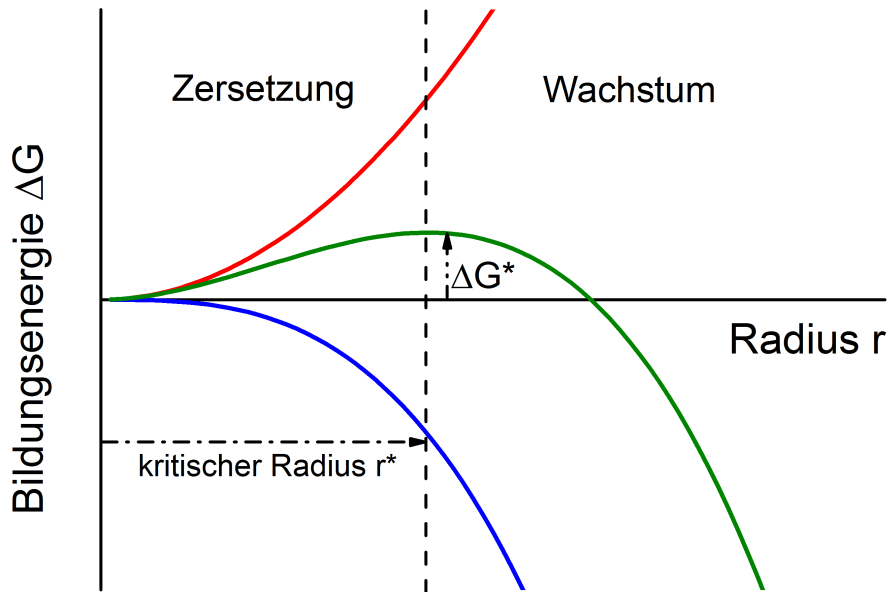


Abbildung 2.4.: Freie Bildungsenergie  $\Delta G$  eines Keimes (grün) in Abhängigkeit der Keimgröße basierend auf den Beiträgen der Oberflächenenergie (rot) und der Volumenenergie (blau) [81].

wie folgt berechnet:

$$\Delta G = k_3 r^3 \Delta G_V + k_1 r^2 \sigma_1 + k_2 r^2 \sigma_2 + k_2 r^2 \sigma_3 \quad (2.7)$$

mit den Größen: mittlerer Radius eines kugelförmigen Keims  $r$ , der Dampfphase ausgesetzte Keimoberfläche  $k_1 r^2$ , Kontaktfläche zwischen Keim und Substrat  $k_2 r^2$ , Keimvolumen  $k_3 r^3$ , Oberflächenenergie des Keims  $\sigma_1$ , Oberflächenenergie zwischen Keim und Substrat  $\sigma_2$ , Oberflächenenergie des Substrats  $\sigma_3$  und Kondensationsenergie des verdampften Materials  $\Delta G_V$  [79, 84, 80]. Bei Zusammenfassung der einzelnen Oberflächenenergien zur Oberflächenenergie  $\sigma$  und der quadratischen Terme des Radius folgt aus Gl. 2.7 für die freie Bildungsenergie  $\Delta G$ :

$$\Delta G = (k_1 + k_2 + k_3) r^2 \sigma + k_3 r^3 \Delta G_V. \quad (2.8)$$

## 2.2. THERMODYNAMIK DER SCHICHTBILDUNG

Zur weiteren Vereinfachung von Gleichung 2.8 wird das Wachstum kugelförmiger Keime angenommen. Damit folgt:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V. \quad (2.9)$$

Die Ableitung von Gleichung 2.9 in Bezug auf die Keimgröße führt zu:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 8\pi r \sigma + 4\pi r^2 \Delta G_V. \quad (2.10)$$

Dabei wird angenommen, dass die Form des Keims mit Änderung der Keimgröße erhalten bleibt und dass  $\Delta G_V$  und  $\sigma$  ebenso bei Änderung der Keimgröße erhalten bleiben. Aus Gleichung 2.10 folgt für die kritische Keimgröße  $r^*$  und die korrespondierende freie Bildungsenergie  $\Delta G^*$ :

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta G_V} \quad (2.11)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2}. \quad (2.12)$$

Aus der freien Bildungsenergie lässt sich der Volumenanteil  $\Delta G_V$  von  $\Delta G$  wie folgt berechnen [75]:

$$\Delta G_V = \frac{k_B T_{Sub}}{V_{Atom}} \ln \left( \frac{R_{des}}{R} \right) = \frac{k_B T_{Sub}}{V_{Atom}} \ln \left( \frac{\nu_{des}}{\nu_{ads}} \right). \quad (2.13)$$

### 2.2.3. Nukleation von CZTSe

Bei der Präparation von CZTSe Absorberschichten mittels Co-Verdampfung treffen mehrere verschiedene Atome oder Moleküle auf die Oberfläche. Aufgrund der Komplexität des Materialsystems sind für das Schichtwachstum wichtige Konstanten und Koeffizienten unbekannt und experimentell schwer zugänglich. Zur Vereinfachung des Systems werden daher verschiedene, in Abschnitt 2.2.1 eingeführte Größen für die einzelnen Elemente separat behandelt und definiert. Für jedes Element sei die Adsorptionsfrequenz  $\nu_{ads}$  durch die Messungen der Aufdampfrate  $R_{ev}$  über Frequenzmessung mittels eines Schwingquarzes auf einem Substrat bei Raumtemperatur bekannt. Dabei wird angenommen, dass bei Raumtemperatur alle auftreffenden Atome adsorbiert und nicht wieder desorbiert werden. Des Weiteren wird angenommen, dass diese Adsorptionsfrequenz auch bei Prozessstemperaturen um 500 °C erhalten bleibt. Lediglich die Desorptionsverhältnisse ändern sich.

Die Adsorptionsfrequenz hängt somit von der gemessenen Aufdampfrate  $R_{ev}$ , dem Gitterparameter  $a$  der elementaren Metallverbindung und der Anzahl an Atomen pro Elementarzelle  $Z$  ab:

$$\nu_{ads} = \frac{R_{ev}}{a} Z. \quad (2.14)$$

Kupfer verdampft durch seinen vergleichsweise niedrigen Dampfdruck [85] bei Temperaturen, welche wesentlich größer sind als die Substrattemperatur  $T_{Sub}$ . Auf dem Substrat kann Kupfer in die Kesterit-Struktur (CZTSe) eingebaut werden oder Kupferselenid ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ) bilden. Sofern es zur Zersetzung des CZTSe Komplexes kommt, geschieht dies nur unter Bildung binärer Phasen, also wiederum  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Kupferselenide besitzt ebenfalls einen niedrigen Dampfdruck [86, 9]. Somit kann angenommen werden, dass Kupfer bei Substrattemperaturen zwischen 400 °C und 600 °C nicht vom Substrat desorbiert ( $\nu_{des}^{Cu} = 0$ ). Die Einbaurrate von Kupfer in den Festkörper, die Absorptionsfrequenz, entspricht dann nach Gleichung 2.6 der Adsorptionsfrequenz:

$$\nu_{abs}^{Cu} = \nu_{ads}^{Cu}. \quad (2.15)$$

Sämtliches nicht im CZTSe gebundenes Kupfer bildet unter hohem Selenüberschuss  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Für die Bildungsfrequenz  $\nu_{nuc}^{Cu_{2-x}Se}$  von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  gilt somit:

$$\nu_{nuc}^{Cu_{2-x}Se} / (2 - x) = \nu_{abs}^{Cu} - \nu_{nuc}^{CZTSe} / 2. \quad (2.16)$$

Zink verdampft bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen und hat einen hohen Dampfdruck [87]. Auf der Substratoberfläche reagiert Zink zu Zinkselenid (ZnSe), CZTSe oder desorbiert von der Oberfläche. Wird das CZTSe zersetzt, geschieht dies ebenfalls unter der Bildung von ZnSe, welches einen niedrigen Dampfdruck hat und bei wesentlich höheren Temperaturen als den üblichen Substrattemperaturen verdampft [88]. Somit desorbiert nur elementares Zink von der Oberfläche. Die Desorptionsfrequenz bezieht sich somit ebenfalls auf elementares Zink ( $\nu_{des}^{Zn}$ ). Während des Verdampfungsprozesses wird kontinuierlich ZnSe neben CZTSe gebildet. Die absorbierten Zink Teilchen werden dann teilweise in ZnSe oder CZTSe gebunden. Die Bildungsfrequenz des ZnSe kann analog zu  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  durch die Absorptionsfrequenz (Gleichung 2.6) von Zink und der Bildungsfrequenz von CZTSe beschrieben werden als:

$$\nu_{nuc}^{ZnSe} = \nu_{abs}^{Zn} - \nu_{nuc}^{CZTSe}. \quad (2.17)$$

## 2.2. THERMODYNAMIK DER SCHICHTBILDUNG

Elementares Zinn hat wie Kupfer einen geringen Dampfdruck und desorbiert nur bei hohen Temperaturen deutlich oberhalb der Substrattemperatur [89]. Adsorbiertes Zinn reagiert mit adsorbiertem Selen zu Zinnselenid  $\text{SnSe}_2$  oder bildet CZTSe. Zerfällt der quaternäre Halbleiter, wird wieder  $\text{SnSe}_2$  oder  $\text{SnSe}$  gebildet. Zinnselenide besitzen, im Gegensatz zu elementarem Zinn, einen hohen Dampfdruck und dampft bei den genutzten Substrattemperaturen vollständig vom Substrat ab [90, 91]. Für die Absorptionsfrequenz von Sn gilt Gleichung 2.6, wobei die Desorptionsrate  $\nu_{des}^{Sn}$  das Abdampfen von Zinn als gebundenes Zinnselenid bei CZTSe Co-Verdampfungsprozessen beschreibt. Zinn kann folglich nur in gebundener Form im CZTSe aufwachsen und ist somit das Maß für das Wachstum dieser Verbindung. Für das Wachstum des CZTSe Halbleiters gilt als Bildungsfrequenz:

$$\nu_{nuc}^{CZTSe} = \nu_{abs}^{Sn} \quad (2.18)$$

Selen hat den vergleichsweise höchsten Dampfdruck und desorbiert schon bei geringeren Temperaturen als der Substrattemperatur von 400 °C bis 600 °C [92, 93]. Selen kann somit nur in gebundener Form auf der Oberfläche aufwachsen, steht aber durch starkes Überangebot genügend zur Verfügung. Die Absorptionsrate des Selens ist deshalb abhängig vom Wachstum anderer Elemente und Verbindungen. Für die Absorption von Selen gilt:

$$\nu_{abs}^{Se} = \nu_{nuc}^{CZTSe} / 4 + \nu_{nuc}^{ZnSe} + \nu_{nuc}^{Cu_{2-x}Se}. \quad (2.19)$$

Das Wachstum des ternären Halbleiters kann durch zinkreiche Präparationsbedingungen und die Nutzung hoher Substrattemperaturen nahezu komplett verhindert werden. Deshalb wurde bei dieser Betrachtung der Nukleation von CZTSe die Bildung von CTSe nicht berücksichtigt.

### 2.2.4. Mischkristalle

In Multikomponentensystemen, wie beispielsweise Cu-Zn-Sn-Se, kommt es häufig zur Separation verschiedener Phasen. Zur Bestimmung von Phasengleichgewichten und Phasenzusammensetzungen in Mischkristallsystemen ist es nötig, die Gibbs'sche Energie des gesamten Systems  $G^{tot}$  mit allen möglichen Phasen zu betrachten und zu minimieren [94]. Diese ist definiert als:

$$G^{tot} = \sum_i n_i G_i \quad (2.20)$$

mit der Molzahl  $n_i$  und der Gibbs'schen Energie  $G_i$  jeder einzelnen Phase  $i$ . Die Gibbs'sche Energie  $G_i = G_i(T, p, x)$  ist definiert als Funktion der Temperatur  $T$ , des Drucks  $p$  und dem Kompositionsanteil  $x$ . Dementsprechend folgt diese Abhängigkeit für jede Phase  $i$  im Mischkristallsystem:

$$G_i = G_i^T(T, x) + G_i^p(p, T, x). \quad (2.21)$$

Der Term  $G_i^T(T, x)$  in Gleichung 2.21 beschreibt die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Gibbs'schen Energie.  $G_i^p(p, T, x)$  ist der druckabhängige Beitrag zur Gibbs'schen Energie. Ref. [95] beinhaltet Ausdrücke für den druckabhängigen Betrag zur Gibbs'schen Energie. Für kondensierte Systeme wird der druckabhängige Beitrag  $G_i^p(p, T, x)$  jedoch vernachlässigt.

Der Temperaturbeitrag in  $G_i^T$  kann über Koeffizienten  $a, b, c$  und  $d_n$  beschrieben werden:

$$G(T) = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln(T) + \sum d_n \cdot T^n. \quad (2.22)$$

Die Größe  $n$  ist ganzzahlig und repräsentiert für pure Elemente typische Werte von 2,3,-1 und 7 oder -9 [95]. Im Folgenden wird die Konzentrationsabhängigkeit von  $G_i^T(T, x)$  analysiert. Dabei unterliegen alle folgenden Gibbs'schen Energien  $G$  auf den rechten Seiten der Gleichungen der Temperaturabhängigkeit in Gleichung 2.22. Diese werden der Übersicht halber jedoch weggelassen. Auf der linken Seite wird die Temperaturabhängigkeit zur Markierung beibehalten.

Für Multikomponentensysteme kann die Konzentrationsabhängigkeit der Gibbs'schen Energie durch das „regular solutions“ Modell beschrieben werden [96]. Die Gibbs'sche Energie einer Phase  $G_i^T$  wird darin durch 3 Terme beschrieben:

$$G_i^T(x) = G_i^0(x) + G_i^{id} + G_i^{ex}. \quad (2.23)$$

Der Term  $G_i^0$  beschreibt die Gibbs'sche Energie der einzelnen Komponenten von Phase  $i$  ohne Mischung.  $G_i^{id}$  beschreibt die Änderung der Gibbs'schen Energie aufgrund der Mischung für „ideal solutions“ durch eine Änderung der Mischungsentropie  $\Delta S_{mix}$ .  $G_i^{ex}$  beschreibt die Erhöhung der Gibbs'schen Energie für „regular solutions“ durch den Energiebeitrag der Bildungsenthalpie der Mischphase  $\Delta H_{mix}$ . Es gilt für eine Phase  $i$ :

$$\begin{aligned} G_i^{id} &= \Delta G_{mix}^{id} = -T \Delta S_{mix} \\ G_i^{ex} &= \Delta H_{mix}. \end{aligned} \quad (2.24)$$



## 2.2. THERMODYNAMIK DER SCHICHTBILDUNG

Im Folgenden wird nun die Mischung von binären Systemen beschrieben. Anschließend wird die Extrapolation auf ternäre Verbindungen gezeigt. Aus der statistischen Definition der Entropie  $S = k_B \cdot \ln W$  mit der Wahrscheinlichkeit  $W$  folgt für binäre Systeme:

$$\Delta S_{mix} = -R\{x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\}. \quad (2.25)$$

Die Mischungsentropie wird dabei durch die allgemeine Gaskonstante  $R$  und die Kompositionen  $x_A, x_B$  der Elemente A und B beschrieben. Die Mischungsenthalpie wird im „regular solutions“ Modell durch einen kompositionsabhängigen Term mit dem „regular solutions“ Parameter  $\Omega$  beschrieben:

$$\Delta H_{mix} = x_A x_B \Omega. \quad (2.26)$$

Für die Definition von  $\Omega$  gibt es verschiedene Ansätze. Stringfellow hat für III-V Halbleiter das „delta lattice parameter“ (DLP) Modell entwickelt [97]. In diesem Modell wird  $\Omega$  über die Gitterkonstanten der einzelnen Elemente definiert. Ein weiterer Ansatz ist die Definition durch die Bindungsenergien  $\phi$  benachbarter Atome und der Anzahl nächster Nachbaratome  $Z_{nn}$  [96]:

$$\Omega = Z_{nn} \left[ \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2} - \phi_{AB} \right]. \quad (2.27)$$

Kister und Redlich konnten durch die Definition von  $\Omega$  als Polynom experimentelle Ergebnisse gut beschreiben [98]:

$$\Omega = \sum_j^n G_j (x_A + x_B)^j. \quad (2.28)$$

Neben dem Kister-Redlich Polynomialansatz gibt es weitere Definitionen von  $\Omega$  durch Polynome. Diese können jedoch häufig auf Kister-Redlich Polynome zurückgeführt werden [99]. Im Folgenden wird zur Definition von  $\Omega$  der Ansatz von Kester und Redlich verwendet. Für die Gibbs'sche Energie einer Binärphase folgt damit:

$$\begin{aligned} G_i^T(x) &= x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ &+ x_A x_B \sum_j^n G_j (x_A + x_B)^j. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Die Bildung einer ternären Phase wird nun über Extrapolation des Ansatzes für Binärsysteme beschrieben. Hillert [100] hat verschiedene solcher Extrapolationen analysiert. Die beste Beschreibung lieferte dabei der Ansatz von Muggianu [101]. Dabei wird die Interaktion aller 3 Atome miteinander durch die Koeffizienten  $G_j^{AB,\dots}$  berücksichtigt:

$$\begin{aligned}
 G_i^T(x) = & x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + x_C G_C^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) \\
 & + x_A x_B \sum_j^n G_j^{AB} (x_A + x_B)^j + x_A x_C \sum_j^n G_j^{AC} (x_A + x_C)^j \\
 & + x_B x_C \sum_j^n G_j^{BC} (x_B + x_C)^j \\
 & + x_A x_B x_C \sum_j^n G_j^{ABC} (x_A + x_B + x_C)^j.
 \end{aligned} \tag{2.30}$$

Die Erweiterung auf quaternäre Phasen erfolgt analog zur Extrapolation von binären zu ternären Phasen. Die Ausbildung von sekundären Phasen bei Abweichung von der CZTSe Stöchiometrie ist demnach abhängig davon, ob dies eine Minimierung der Gibbs'schen Energie hervorbringt.

## 2.3. Röntgenstrukturanalyse

Experimente mit Röntgenbeugung (XRD) werden vorrangig genutzt, um Kristallstrukturen und strukturelle Eigenschaften von kristallinen Materialien zu bestimmen. Röntgenstrahlen haben eine Wellenlänge von 10 pm bis 1 nm, was der Größenordnung von typischen Kristallstrukturen entspricht.

### 2.3.1. Röntgenquellen

Röntgenstrahlen entstehen durch starke Beschleunigung geladener Teilchen. Dies geschieht durch Bremsung oder Ablenkung von Elektronen, oder durch energetische Übergänge von Elektronen in der Elektronenhülle von Atomen unter Emission von Photonen. In einer Röntgenröhre, welche meist aus Kupfer, Molybdän oder Wolfram besteht, wird dies durch Glühemission und Beschleunigung der Elektronen auf eine Anode realisiert. Abbildung 2.5 zeigt die charakteristische Strahlung, die in einer solchen Röntgenröh-

## 2.3. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

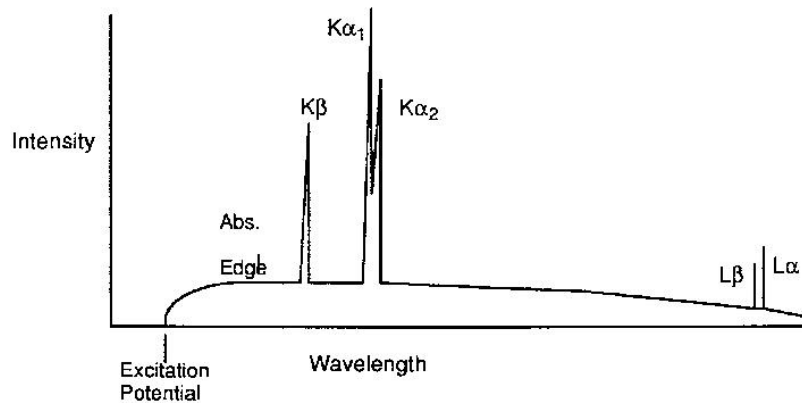


Abbildung 2.5.: Schematisches Röntgenspektrum einer Röntgenquelle mit charakteristischer Strahlung und Bremsstrahlung [102].

re entsteht, zusammen mit der Bremsstrahlung als Untergrund. Die innerste Schale der Elektronenhülle wird mit  $K$  bezeichnet, gefolgt von  $L$ ,  $M$  und fortlaufend. Der Übergang eines Elektrons aus der  $L$  Schale in die  $K$  Schale kennzeichnet den  $K_\alpha$  Peak im Spektrum. Beim Übergang von  $M$  in  $K$  wird entsprechend  $K_\beta$  Strahlung emittiert. Durch die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem durch die Umkreisung des Kerns induzierten Magnetfeld, erfolgt eine Spaltung der Energieniveaus. Dadurch werden auch die charakteristischen Linien gespalten, wie beispielsweise  $K_\alpha$  in  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$ . Die Energie der  $K_\alpha$ -Linie kann durch das Moseley'sche Gesetz beschrieben werden:

$$f_K = R_\nu (Z_K - \sigma_A)^2 \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_s^2} \right). \quad (2.31)$$

Dabei sind  $R_\nu$  die Rydbergkonstante,  $Z_K$  die Kernladungszahl,  $\sigma_A$  die Abschirmkonstante und  $n_f$  bzw.  $n_s$  sind die Hauptquantenzahlen der inneren bzw. äußeren Schale.

### 2.3.2. Röntgenstreuung

Die Streuung von Röntgenstrahlung erfolgt an den Elektronen eines Atoms. Die Thomson'sche Streuformel beschreibt den klassischen Streuvorgang einer elektromagnetischen

Welle an einem geladenen Teilchen. Für die Streuung an Elektronen folgt:

$$\frac{I}{I_0} = \sigma_e \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) \frac{1}{R_{SD}^2}. \quad (2.32)$$

mit der gestreuten Intensität  $I$ , der eingestrahlten Intensität  $I_0$ , dem Streuwinkel bezüglich der Einfallrichtung  $\theta$ , dem Querschnitt eines Elektrons  $\sigma_e$ , dem Abstand zwischen Probe und Detektor  $R_{SD}$ . Diese Beschreibung der Streuung erfordert, dass die Streuung der Photonen elastisch und kohärent erfolgt. Für freie Elektronen ist diese Art der Streuung aufgrund der Energie- und Impulserhaltung nicht möglich. Die Compton-Streuung beschreibt einen unelastischen, nicht kohärenten Streuvorgang. Dieser Streuvorgang erzeugt das Untergrundsignal bei Beugungsexperimenten. Da die Majorität der Elektronen aber durch die Kristallatome gebunden ist, ist im Kristall elastische Streuung möglich. Diese elastische und kohärente Streuung führt zur Beugung nach Bragg.

Die Elektronen eines Atoms sind jedoch nicht lokalisiert, weshalb die quantenmechanische Natur der Elektronen berücksichtigt werden muss. Die Verteilung der Elektronen eines einzelnen Atoms wird durch die Elektronendichte  $\rho_e(\mathbf{r})$  bestimmt. Der Vektor  $\mathbf{r}$  heißt Ortsvektor mit Ursprung im Atommittelpunkt. Der Atomformfaktor  $f(\mathbf{q})$  beschreibt die Amplitude und relative Phasenänderung der an einem Atom gestreuten Röntgenwelle mit dem Wellenvektor  $\mathbf{q}$ . Der Atomformfaktor entspricht der Fourier-Transformation der Elektronendichte:

$$f(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_e(\mathbf{r}) \exp(2\pi i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.33)$$

Für Röntgenstreuung an einzelnen Atomen kann die Elektronenverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  als kugelförmig angenähert werden. Somit folgt für den Atomformfaktor  $f(\mathbf{q}) = f(q)$  mit  $q = \sin\theta/\lambda$ . Das Maximum von  $f(q)$  ergibt sich für  $q = 0$  und entspricht der Ordnungszahl des Atoms  $Z_K$ . Mit größer werdendem Streuwinkel bzw. mit größer werdender Wellenzahl  $q$  wird  $f(q)$  kleiner. Diese Form von  $f(q)$  spiegelt sich in den aufgenommenen Beugungsdiffraktogrammen wieder. Die höchsten Beugungsintensitäten befinden sich bei kleinen Streuwinkeln und die Beugungsintensität nimmt mit zunehmendem Streuwinkel ab. Kleine Wellenzahlen  $q$  beschreiben vorwärts streuende Winkel, während große Wellenzahlen  $q$  rückwärts streuende Winkel beschreiben.

Beim Übergang vom einzelnen Atom zu einer periodischen Anordnung von Atomen, ei-

## 2.3. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

dem Einkristall, wird die Elektronendichte als Fourierreihe geschrieben:

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_{EZ}} \sum_{\mathbf{h}} F_{\mathbf{h}} \exp(-2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})). \quad (2.34)$$

Dabei ist  $V_{EZ}$  das Volumen der Einheitszelle,  $\mathbf{h}$  sind die reziproken Gittervektoren und  $F_{\mathbf{h}}$  die Fourier Koeffizienten bzw. die Strukturfaktoren. In Analogie zur Streuung am einzelnen Atom folgt der Strukturfaktor über eine Fouriertransformation aus der Elektronendichte:

$$F(\mathbf{h}) = \int_V \rho_e(\mathbf{r}) \exp(2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.35)$$

Aus den Ergebnissen der Formfaktoren der einzelnen Atome folgt, dass die Streuung näherungsweise an der Position der Atome im Kristall stattfindet. Diese Formfaktoren können genutzt werden, um über alle Formfaktoren  $f_i$  von  $N$  Atomen der Einheitszelle zu summieren.

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{i=1}^N f_i(q_h) \exp(2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{a}_i)). \quad (2.36)$$

Der Vektor  $\mathbf{h}$  beinhaltet die Millerschen Indizes ( $hkl$ ) und  $\mathbf{r}$  wird durch die Basisvektoren für jedes Atom  $\mathbf{a}_i$  ersetzt. Die Interferenz zwischen den Streuzentren des Kristalls bestimmen die gestreute Intensität. Die gestreute Intensität entspricht dem Betragsquadrat des Strukturfaktors:

$$I(\mathbf{h}) = |F(\mathbf{h})|^2 = F(\mathbf{h})F^*(\mathbf{h}). \quad (2.37)$$

Messungen der gestreuten Intensität erlauben jedoch nur die Bestimmung des Betrags des Strukturfaktors. Die Information über den Phasenunterschied geht verloren, wodurch die Streuzentren nicht rekonstruiert werden können. Weitere Informationen zur Röntgenstreuung können der Ref. [103] entnommen werden.

### 2.3.3. Röntgenbeugung

In Abschnitt 2.3.2 wurde auf die mögliche Änderung der gestreuten Intensität einer Röntgenwelle eingegangen. Die Richtung, in welcher Beugungsreflexe beobachtet werden können, wird durch die Bragg-Bedingung definiert [104, 103]. Im eindimensionalen Fall beschreibt die Bragg-Gleichung die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter wie folgt:

$$n\lambda = 2d \sin\theta. \quad (2.38)$$

Eine schematische Darstellung der Beugung nach Bragg zeigt Abbildung 2.6. An einem periodischen Kristallgitter reflektiert jede Gitterebene nur einen sehr geringen Anteil der einfallenden Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$ . Die reflektierte Strahlung paralleler Ebenen interferiert und erzeugt für spezifische Winkel  $\theta$  konstruktive Interferenz. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung muss dabei ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  des Gangunterschiedes  $2d\sin\theta$  sein.

Eine gleichwertige Beschreibung für die Beugung im 3-dimensionalen, reziproken Raum liefert die Laue Bedingung.

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (2.39)$$

Dabei sind  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  die Wellenvektoren des einfallenden und gebeugten Röntgenstrahls. Der Winkel zwischen  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  ist der Beugungswinkel  $2\theta$ .  $\Delta\mathbf{k}$  ist die Änderung des Wellenvektors und  $\mathbf{G}$  ist ein reziproker Gittervektor. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn die Änderung des Wellenvektors genau einem reziproken Gittervektor entspricht.

### Netzebenen und Millersche Indizes

Die Röntgenbeugung erfolgt an den Netzebenen des Kristalls, was praktisch jede beliebige Ebene im Gitter sein kann. Zur eindeutigen Definition einer bestimmten Netzebene

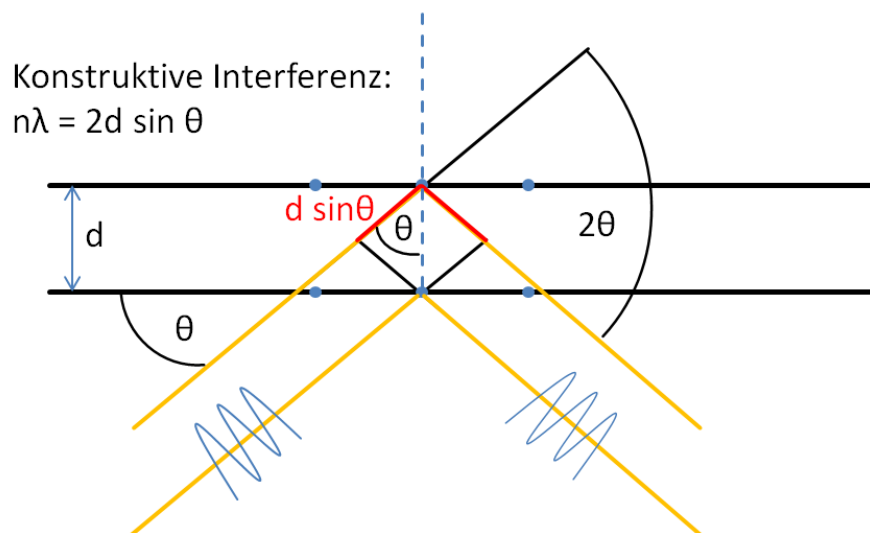


Abbildung 2.6.: Beugungsbedingung nach Bragg: Für konstruktive Interferenz muss die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ein ganzzahliges Vielfaches des Optischen Weges  $d \cdot \sin\theta$  betragen.

### 2.3. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

werden die Schnittpunkte der Ebene mit den Kristallachsen verwendet. Abbildung 2.7 zeigt einige ausgewählte Netzebenen eines kubischen Gitters. Die Schnittpunkte der Ebene mit den Kristallachsen werden zunächst ermittelt. Anschließend wird das Reziproke dieser Werte bestimmt und die nächsten ganzzahligen Vielfachen bestimmt. Liegt ein Schnittpunkt im Unendlichen, ist der Kehrwert entsprechend 0. Die Kennzeichnung der Ebenen erfolgt durch Einklammerung:  $(hkl)$  bzw. zukünftig  $hkl$ . Diese Notation der Netzebenen wurde erstmals von Miller vorgeschlagen [105]. Der Abstand spezifischer Netze-

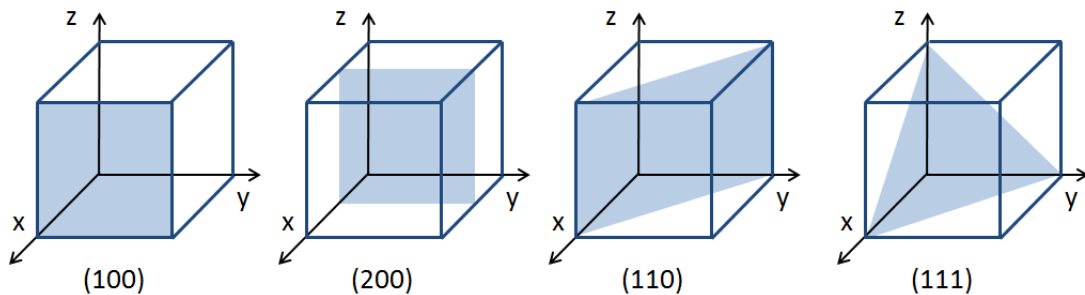


Abbildung 2.7.: Netzebenen-Definition mittels Miller'schen Indizes  $hkl$  für einige Ebenen in einem kubischen Gitter.

benen ist abhängig vom Kristallsystem. Im Allgemeinen gilt für kubische und tetragonale Kristalle folgender Zusammenhang [103]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}. \quad (2.40)$$

#### 2.3.4. Beugungsgeometrien

Durch Rotation der Komponenten des Röntgensystems können verschiedene Beugungsebenen des Kristalls detektiert werden. Abbildung 2.8 zeigt die mögliche Rotation um den Winkel  $\omega$  zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Substratoberfläche bzw. dem Winkel  $\theta$  zwischen Strahl und Beugungsebene und dem gebeugten Strahl  $2\theta$ . Eine weitere Rotation bzw. Drehung des Substrats um  $\phi$  verändert die relative Lage der Beugungsebenen zum Röntgenstrahl. Dementsprechend werden andere Beugungsebenen im reziproken Raum erreicht. Diese Messmethoden sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Die Ringe sind Debye-Scherrer Ringe, welche die Diffraktogramme einer kristallinen Probe auf einem Fotofilm repräsentieren. Diese können durch das Debye-Scherrer Verfahren erhalten werden. Heutige Messmethoden für dünne Filme werden ohne Fotofilm in Bragg-Brentano Geometrie

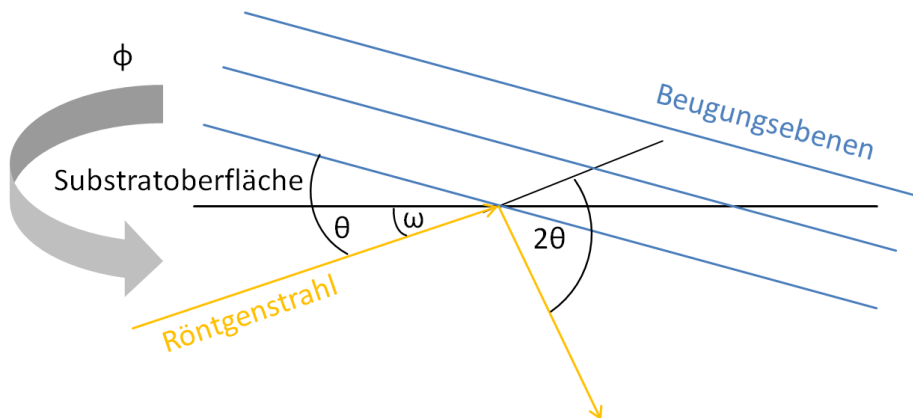


Abbildung 2.8.: Geometrie der Winkel der Röntgenbeugung:  $\omega$  zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Substratoberfläche,  $\theta$  zwischen Strahl und Beugungsebene,  $2\theta$  dem gebeugten und einfallendem Strahl und  $\phi$  der Drehung des Substrats.

oder auch  $\omega$ - $2\theta$  Geometrie durchgeführt. Messungen in dieser Geometrie entsprechen dem Scan einer Linie im reziproken Raum, die den Ursprung schneidet. Dafür wird der Kristall oder die Röntgenquelle zusammen mit dem Detektor rotiert. Ein Spezialfall der Bragg-Brentano Geometrie ist der  $\theta$ - $2\theta$  Scan, in dem die Beugungsebenen parallel zur

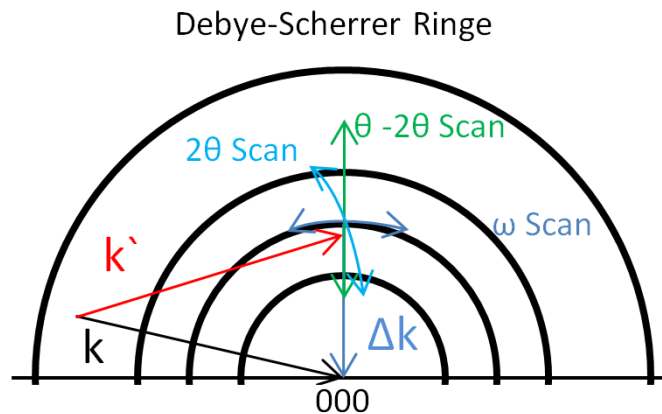


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der XRD Scan-Methoden:  $\theta$ - $2\theta$  Scan parallel zum Streuvektor  $\Delta\mathbf{k}$ ,  $\omega$  Scan senkrecht zum Streuvektor auf dem Debye-Scherrer Ring  $\Delta\mathbf{k}$  und  $2\theta$  Scan entlang der Ewald-Kugel. Die schwarzen Ringe entsprechen Debye-Scherrer Ringen bei der Detektion gebeugter Röntgenstrahlen auf einem Fotofilm im Debye-Scherrer Verfahren.



### 2.3. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

Oberfläche des Substrats sein müssen. Für diese Messmethode befindet sich die Probe im Zentrum. Die Quelle und der Detektor haben den gleichen Abstand zur Probe und befinden sich auf dem Goniometer-Ring. Der Vorteil dieser Geometrie liegt in der Parafokussierung des gebeugten Strahls auf den Detektor [106]. Die Messung erfolgt im reziproken Raum entlang des Streuvektors  $\Delta\mathbf{k}$ . Eine weitere Analysemöglichkeit bietet der  $2\theta$  Scan, welcher primär zur Messung mit streifendem Einfall verwendet wird. In dieser Messmethode sind die Probe und die Quelle fixiert, während nur der Detektor bewegt wird. Dadurch wird nur der Streuvektor im reziproken Raum verändert, so dass dieser nur auf der Ewald-Kugel wandert (hellblau in Abbildung 2.9). Die komplementäre Messmethode mit fixiertem Detektor und bewegter Quelle heißt  $\omega$  Scan. Dieser wird primär genutzt, um die Textur des Materials über Änderungen der Halbwertsbreite zu analysieren. Die Messung erfolgt immer parallel zum Streuvektor  $\Delta\mathbf{k}$ . Die in dieser Arbeit verwendete Messmethodik entspricht annähernd einem  $2\theta$  Scan und wird im Abschnitt 3.2 genauer behandelt.

### 3. Experimentelles

Zur Präparation der Kesterit Schichten wurde eine Vakuum-Aufdampfkammer konstruiert und gebaut. In Abschnitt 3.1 wird diese vorgestellt. Im Abschnitt 3.2 wird das Verfahren der in-situ Analyse mittels Röntgenbeugung genauer erläutert. Abschließend wird in Abschnitt 3.3 die Kombination von in-situ Analysemethoden, wie in-situ ADXRD und in-situ Laserlichtstreuung (LLS) zur genauen Quantifizierung des Wachstums der einzelnen Phasen beschrieben. Die zu untersuchenden Proben werden mittels thermischen Verdampfens hergestellt. In Abschnitt 3.4 wird die Präparationsmethodik durch Bestimmung von stöchiometrischen Punkten, an denen charakteristische Änderungen der Probe stattfinden, vorgestellt.

#### 3.1. Aufbau

In Abbildung 3.1 ist der Aufbau der Vakuum-Aufdampfkammer mit integrierter in-situ XRD Diagnostik schematisch dargestellt. Grundlegende Vakuumbauteile, wie beispielsweise Vakuummesssonden (WRG der Firma Edwards), Quarzwaagen (Inficon) und dem

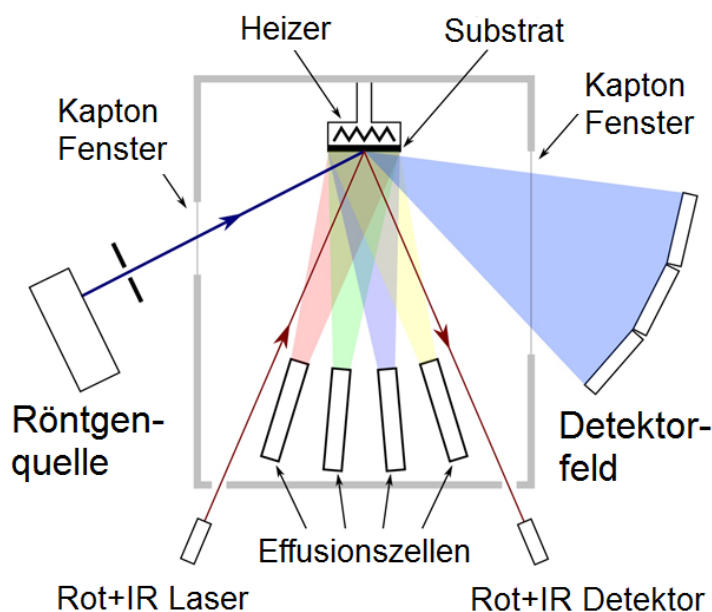


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau der Vakuum-Aufdampfkammer mit integrierter in-situ Laserlichtstreuung und in-situ Röntgendiffraktometrie.

### 3.1. AUFBAU

Vakuumsystem aus Vorpumpe (XDS 5 der Firma Edwards), Turbomolekularpumpe (STP 201 der Firma Edwards) und Kühlfallen wurden der Übersicht halber nicht eingezeichnet. An der Unterseite der Kammer wurden Effusionszellen vom Typ "DFC-40-10-180-MO-WK-SHE-SC" der Firma Createc, Verdampferquellen der Firma LUXEL des Typs Radak II und eigens konzipierte Quellen eingebaut. In diesen Verdampferquellen werden die verwendeten Elemente thermisch verdampft. Als Tiegelmateriale wird Bornitrid für die Luxel und Createc Quellen verwendet. Um ein homogenes Abscheiden der Schicht zu ermöglichen, wurden alle Verdampferzellen gewinkelt in die Kammer eingebaut und auf die Substratmitte ausgerichtet. Der Winkel zwischen der Flächennormalen des Substrates und dem erzeugten Dampfstrahl beträgt bei dieser Anordnung  $10^\circ$ .

Auf beiden Seiten der Aufdampfkammer sind  $150 \times 12 \text{ mm}^2$  große Ausschnitte als Fenster für die Röntgenstrahlung integriert. Bei Verwendung von Edelstahlblenden als Fenster können mit diesem System kleinere Drücke als  $p = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  erreicht werden. Die Nutzung von Kapton Fenstern verschlechtert den Basisdruck auf rund  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ . Der Arbeitsdruck während der Präparation beträgt dann ca.  $p = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ .

An der Oberseite der Kammer befindet sich ein Substrateizer mit Probenhalter. Der Probenhalter ist an der Aufdampfkammer fixiert. Der Substrateizer besteht aus einem Kohlenstoff-Faserverbundwerkstoff. Die Temperatur des Heizers wird rückseitig durch ein Thermoelement gemessen, welches auf diesem aufliegt und durch ein dünnes Keramik-Plättchen elektrisch isoliert ist. Ein weiteres Thermoelement misst die Temperatur direkt auf der Rückseite des Substrats. Während der Präparation wird die Substrattemperatur eingestellt und eventuell auftretende Änderung der Heizertemperatur werden gemessen. Zur Prozesskontrolle und späteren Charakterisierung sind zwei Laserlichtstreuungen ebenfalls an der Unterseite der Kammer installiert. Die Laserstrahlen sind auf das Substrat fokussiert, wobei die Spotgröße ca. 3 - 5 mm beträgt. Der Einfallswinkel zwischen der Flächennormalen des Substrats und dem Laserstrahl beträgt  $15^\circ$ . Die Einkopplung der Laserstrahlen und Detektion der diffusen Streuung wird durch Vakuumschaugläser ermöglicht. Diese werden wiederum durch heizbare Schutzrohre mit Schutzgläsern geschützt, so dass keine Materialablagerungen die Laserintensitäten abschwächt. Die Ein- und Auskopplung der beiden Laserstrahlen erfolgt über jeweils das gleiche Fenster, was durch einen wellenlängenselektiven Beamsplitter FM03 der Firma ThorLabs ermöglicht wird. Die Funktionsweise und Nutzung der LLS wird in Abschnitt 3.3.1 im Detail beschrieben. Zur Strukturaufklärung mittels in-situ Röntgenbeugung wurde ein eigens konzipiertes und von der Firma EFG GmbH Berlin konstruiertes Diffraktometer verwendet. Eine

2,2 kW Kupferanode (55 kV, 40 mA) generiert den Röntgenstrahl bestehend aus Kupfer  $K_{\alpha}$ - und  $K_{\beta}$ -Strahlung. Kupfer  $K_{\alpha}$ -Strahlung hat eine Wellenlänge von  $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ . Die Bremsstrahlung und der Großteil der Kupfer- $K_{\beta}$ -Strahlung wurde durch eine 0,05 mm dicke Nickelfolie gefiltert. Der Einfallswinkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Substrat kann zwischen  $0^{\circ}$  und  $29^{\circ}$  frei eingestellt werden. Die Strahlformung wird über vier unabhängig bewegbare Edelstahlplättchen in einem JJ X-RAY IB C30 AIR Slit realisiert. Die Einkopplung des Strahls in die Kammer erfolgt durch eine  $125 \mu\text{m}$  dicke Kapton Folie. Diese ermöglicht ebenfalls die Auskopplung der gebeugten Röntgenstrahlen am gegenüberliegenden Röntgenfenster, welche über ein Detektorfeld detektiert werden. Die Geometrie dieses Feldes ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Dieses Feld besteht aus drei linearen, nicht gekrümmten Dectris Mythen 1K Detektoren, welche in einer gewinkelten Konfiguration angeordnet sind. Mit diesem Messfeld kann ein  $2\theta$ -Winkelbereich von  $\beta = 28,0477^{\circ}$  observiert werden, welcher frei zwischen  $0^{\circ}$  und  $69^{\circ}$  gewählt werden kann. Zwischen den einzelnen Modulen des Detektorfelds befinden sich nicht observierbare Blindwinkelbereiche von  $\gamma = 0,3^{\circ}$  aufgrund der Detektorgeometrien.

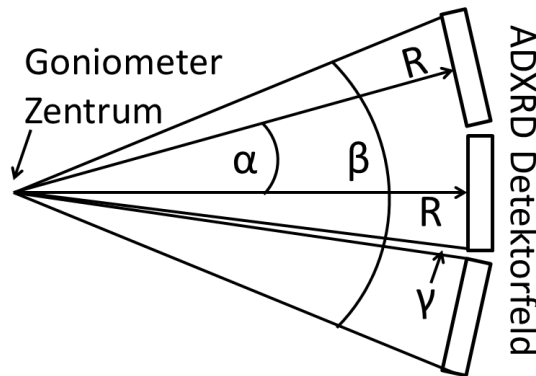


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau des Messfeldes des in-situ ADXRD Diffraktometers mit dem Goniometerradius  $R = 400 \text{ mm}$ , dem Abstandswinkel zwischen der Mitte des mittleren Detektors und den Mitten der äußeren Detektoren  $\alpha = 9,1407^{\circ}$ , dem Gesamtwinkelbereich  $\beta = 28,0477^{\circ}$  und Blindwinkelbereich zwischen 2 Detektormodulen  $\gamma = 0,3128^{\circ}$ .

## 3.2. In-situ Röntgenbeugung

Für die ADXRD Analysen während der Verdampfungsprozesse ist ein  $\omega$ - $2\theta$  Scan aufgrund einer zu geringen Zeitaufösung ungünstig. Während der Messungen wird der Einfallswinkel  $\omega$  nicht verändert. Durch die Nutzung des Lineardetektorfeldes ist es jedoch möglich, mehrere Beugungswinkel  $2\theta$  zu analysieren. Die Messung entspricht somit annähernd einem  $2\theta$  Scan (siehe Abschnitt 2.3). Dadurch ist die Bragg-Brentano Bedingung mit dem parafokussierenden Ring nur in einem sehr kleinen Bereich des Detektors erfüllt, genau am Schnittpunkt zwischen Goniometer-Ring und Parafokus-Ring. Abbildung 3.4 zeigt diese Parafokussierung. Die einfallenden Strahlen sind divergent. Dadurch variiert für einen festen Beugungswinkel  $2\theta$  der Austrittswinkel zur Oberfläche minimal, abhängig vom Ort auf dem Substrat. Entspricht der Einfallswinkel  $\omega$  dem Beugungswinkel  $\theta$ , werden die gebeugten Strahlen in dem gleichen Abstand wie zwischen Quelle und Gonio-

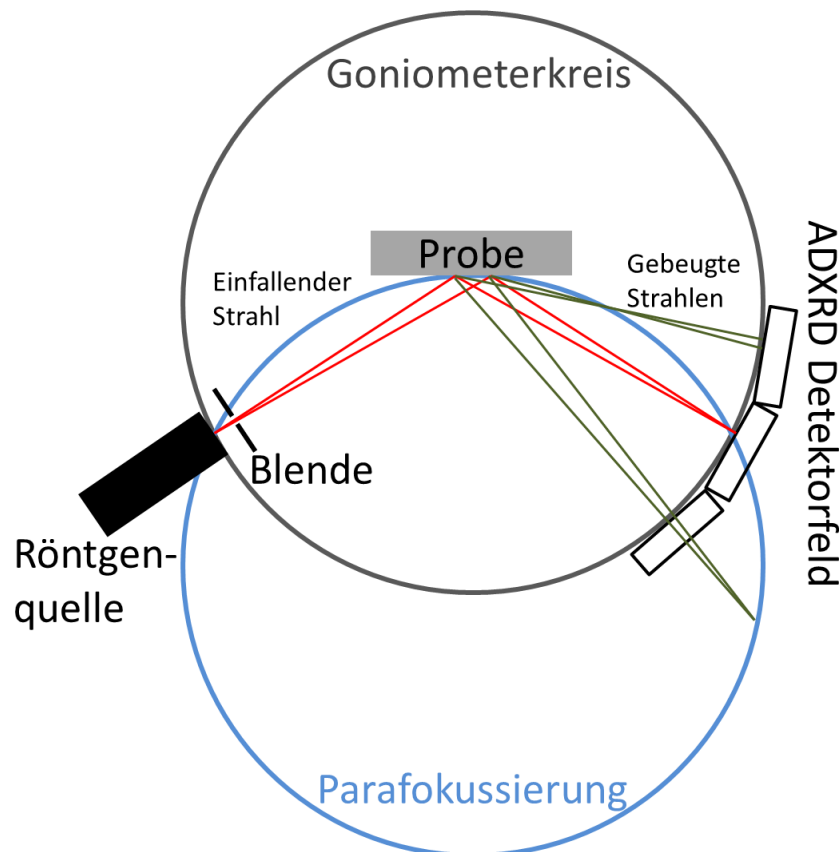


Abbildung 3.3.: Parafokussierung in der Mitte des Detektorfeldes nach Brentano (rot) und Defokussierung abseits des Feldes (grün).

metermitte fokussiert. Andere Beugungswinkel fokussieren auf anderen Stellen auf dem Parafokus-Ring. Da das Detektorfeld jedoch fixiert ist, liegen diese Fokus-Bereiche nicht auf dem Detektor. Dadurch wird die Halbwertsbreite  $\omega_0$  dieser Beugungspeaks erhöht, da die gebeugten Strahlen noch nicht fokussiert oder bereits wieder aufgeweitet sind.

Die Röntgengeometrie des in-situ ADXRD Diffraktometers ist für schnelle  $2\theta$  Messungen mit Messintervallen von mindestens 15 Sekunden optimiert. Dabei ist der Einfallswinkel  $\omega$  bzw.  $\theta$  konstant und die Variation des Messwinkels  $2\theta$  wird durch das Detektorfeld realisiert, welches ebenfalls fixiert ist. Die bestrahlte Fläche aller Proben beträgt 10 mm (senkrecht zum Strahl) x 0,2 mm (parallel zum Strahl). Die geringe Ausdehnung des Strahls in paralleler Richtung ist nötig, um die auftretende Defokussierung des Systems zu minimieren (Abbildung 3.4). Andernfalls wäre eine Erhöhung der Halbwertsbreite die Folge. Dass die Defokussierung dennoch einen Einfluss auf die Halbwertsbreite hat, ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Dabei wurde der Mo Beugungspeak einer 400 nm dicken Mo-Schicht an verschiedenen Positionen des Detektorfeldes aufgenommen. Die ermittelten Halbwertsbreiten  $\omega_0$  zeigen, dass es in den Randbereichen zu einer Erhöhung um bis zu  $\Delta\omega_0 = \pm 0,03^\circ$  kommt.

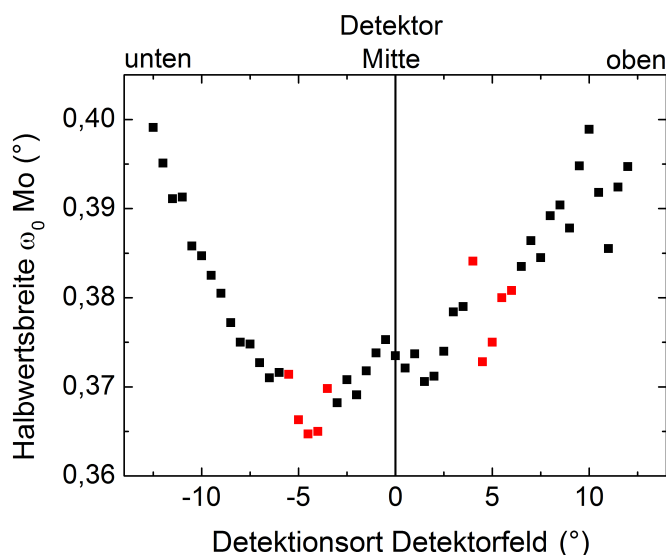


Abbildung 3.4.: Bestimmung der Defokussierung anhand einer 400 nm dicken Mo-Schicht. Die ermittelte Halbwertsbreite  $\omega_0$  ist nahe der Mitte des Detektorfeldes geringer als in den Randbereichen des oberen und unteren Detektors. Die roten Messwerte zeigen Überlappungen der Beugungspeaks mit den Blindbereichen.

### 3.2. IN-SITU RÖNTGENBEUGUNG

Durch die Nutzung dieses Setups wird die Peakform maßgeblich verändert. Idealerweise würde das detektierte Signal einem Dirac-Peak bzw. einer  $\delta$ -Funktion entsprechen. Da jedoch kein idealer Kristall und kein ideales Setup vorliegen, kommt es aufgrund dieser zwei Faktoren zu Peakverbreiterungen und -profiländerungen. Der Einfluss dieser Effekte kann als Faltung des experimentell gemessenen Peaks aufgefasst werden:

$$h(x) = f * g = \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x - y)dy. \quad (3.1)$$

Dabei ist  $g(x)$  der instrumentelle Abbildungsfehler, welcher wiederum eine Faltung einzelner Instrumenteneffekte wie Röntgenquelle, Geometrie oder anderer instrumenteller Fehler ist. Die Funktion  $f(x)$  beschreibt Effekte des analysierten Materials, wie beispielsweise Absorption, Kristallgröße oder Verzerrungen. Weitere hier nicht betrachtete Faktoren sind Untergrundsignale und Polarisationsfaktoren. Ein während der Messung aufkommender Untergrund kann durch Anpassung mit Polynomen separiert werden.

Die charakteristische Röntgenlinie der Röntgenquelle entspricht einem Lorentzprofil. Aufgrund von Effekten der Dopplerverbreiterung wird das Lorentzprofil zusätzlich mit einem Gaußprofil gefaltet. Die resultierende Funktion heißt Voigtprofil. Zur Vereinfachung werden die Beugungspeaks jedoch mit Pseudo-Voigtprofilen angepasst. Diese setzen sich aus gewichteten Mittelwerten der Gauß- und Lorentzprofile zusammen. Die detektierten Beugungsreflexe sind jedoch aufgrund der Messgeometrie unsymmetrisch. Eine Unsymmetrie kann beispielsweise durch den Einfallswinkel auf das Detektorfeld, welcher abhängig vom  $2\theta$ -Winkel ist, hervorgerufen werden. Deshalb wird die Anpassung gesplittet, so dass  $2\theta$  Beugungswinkel, welche kleiner sind als der gefittete Beugungswinkel ( $2\theta_0$ ) separat von Beugungswinkeln mit  $2\theta > 2\theta_0$  angepasst werden.

Die Datenverarbeitung der einzelnen Diffraktogramme erfolgt durch die Data Analysis Software PDXL2 der Firma Rigaku. Die Software erlaubt das gleichzeitige Behandeln und Analysieren von ganzen Datensätzen an Diffraktogrammen. Im Programm werden Doublets aus  $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$ , sowie eine Untergrundfunktion angepasst. Die extrahierten Daten aus den Split-Pseudo-Voigtprofilen sind die Halbwertsbreite  $\omega_0$ , die integrierte Intensität  $I_I$ , die Peakhöhe  $H$ , die Peakposition  $\theta_0$ , der Asymmetriefaktor  $A$  und die Abfälle  $\eta_L$  und  $\eta_H$ .

Die Datenbehandlung erfolgt in mehreren Schritten. In einer ersten Analyse werden alle relevanten Beugungsreflexe aller aufgenommenen Diffraktogramme mit komplett freien Parametern angepasst. Aus dieser Analyse werden alle Daten extrahiert. Über die Werte

des Asymmetriefaktors und der Abfälle der entsprechend gleichen Beugungspeaks wird anschließend gemittelt. Die gemittelten Werte werden dann in einer zweiten Analyse als fixierte Werte zum Anpassen verwendet. Dies wird für jeden zu analysierenden Beugungspeak durchgeführt. Diese Routine ist insofern sinnvoll, da der Asymmetriefaktor und die Abfälle maßgeblich durch das verwendete Diffraktometer und die Beugungsgeometrie beeinflusst werden. Daher ist eine Änderung über den Prozess nicht zu erwarten. Die extrahierten Daten der zweiten Analyse sind die transiente Entwicklung der integrierten Intensität  $I_I$ , der Peakposition  $\theta_0$ , der Peakhöhe  $H$  und der Halbwertsbreite  $\omega_0$ . Alle ADXRD Daten, welche in dieser Arbeit gezeigt werden, wurden während der Präparation der Schichten bei einer Substrattemperatur von 500 °C aufgenommen. Alle folgenden Daten wie die Konturdarstellungen aller Diffraktogramme einer Präparation, einzelne Diffraktogramme, transiente Entwicklungen von Beugungsintensitäten, Peakpositionen und Halbwertsbreiten, sowie extrahierte Gitterkonstanten wurden für eine Temperatur von 500 °C bestimmt.

### 3.3. Kombination von in-situ Analysemethoden

#### 3.3.1. Laserlichtstreuung

Die in-situ Analytik mittels Laserlichtstreuung wird zur Präparation von CIGSe Schichten in 3-stufigen Co-Verdampfungsprozessen bereits seit Jahren erfolgreich eingesetzt [107, 108, 109]. Daher ist die Nutzung dieser Technik zur Präparation von CZTSe Schichten naheliegend. In Abbildung 3.5 ist der prinzipielle Aufbau einer LLS dargestellt. Die LLS kann sowohl zur Schichtdickenmessung als auch zur Schichtcharakterisierung verwendet werden. Im CIGSe Bereich wird häufig mit Laserwellenlängen von  $\lambda = 650$  nm gearbeitet. Laserlicht der Wellenlänge  $\lambda = 650$  nm entspricht einer Energie von  $E_{\text{Laser}} = 1,9$  eV und führt zur Fundamentalanregung in CZTSe, wodurch die Intensität des gestreuten Lichtes durch Absorption von Photonen abnimmt. Somit wird nur das an der Oberfläche diffus gestreute Laserlicht detektiert. Diese gestreute Intensität wird während der Präparation größer, da die Oberflächenrauheit zunimmt. Die Rauheit wird maßgeblich durch den Überschuss an Kupferselenid bestimmt [110].

Eine Alternative zur roten LLS bietet die Nutzung eines Infrarot-Lasers mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1550$  nm und eines Germanium-Detektors mit Maximal-Empfindlichkeit bei ebenfalls  $\lambda = 1550$  nm. Mit diesem IR-Laser kann CZTSe nicht angeregt werden. Die



### 3.3. KOMBINATION VON IN-SITU ANALYSEMETHODEN

Wellenlänge von  $\lambda = 1550$  nm entspricht einer Energie von  $E_{\text{Laser}} = 0,8$  eV. Somit kann, wie Tabelle 2.1 zu entnehmen ist, lediglich die Bandlücke von CTSe angeregt werden. Dementsprechend bedeutet eine Dämpfung des IR-LLS-Signals die mögliche Kristallisation von CTSe. Die Bildung dieses Halbleiters wird jedoch durch Zn-reiche Präparationsbedingungen weitgehend verhindert [74].

Das IR-Laserlicht kann an der Oberfläche der Schicht nur reflektiert oder transmittiert werden. Nach der Transmission durch die Schicht wird es am Molybdän-Rückkontakt reflektiert und durchdringt die Schicht nochmals. An der Oberfläche kommt es zur Interferenz mit dem an der Oberfläche reflektierten Laserlicht. Je nach Gangunterschied wechseln sich mit voranschreitendem Schichtwachstum konstruktive und destruktive Interferenz ab. Dies ist durch Oszillationen im detektierten Signal beobachtbar. Anhand dieser Oszillationen kann mit Hilfe der Bragg-Gleichung das Schichtdickenwachstum bestimmt werden [108]. Für eine Schwingungsperiode folgt:

$$\Delta d_i = \frac{\lambda}{2} \left( \frac{1}{\frac{n_i}{\cos(\vartheta'_L)} + \tan(\vartheta'_L) \sin(\vartheta_D) \sin(90^\circ - \varphi_A + \varphi_Z)} \right) \quad (3.2)$$

$$\text{mit } \vartheta'_L = \arcsin(n_i^{-1} \sin(\vartheta_L)).$$

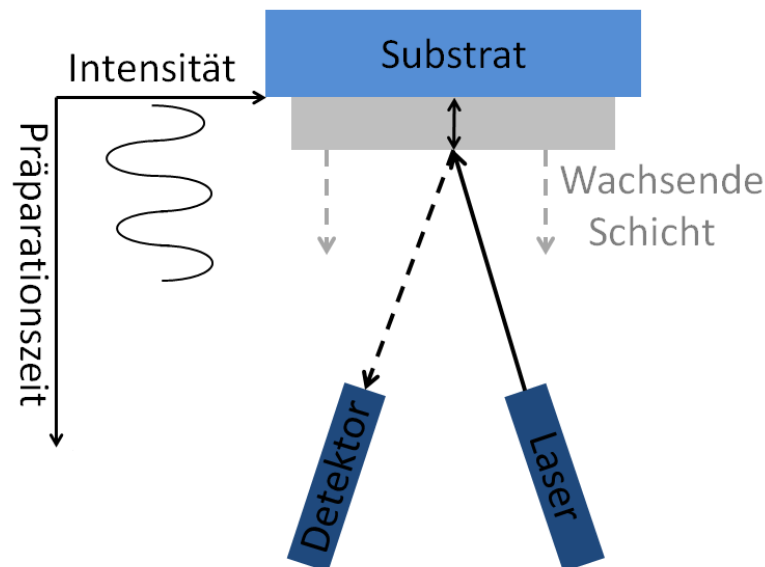


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktionsweise der Laserlichtstreuung.

Die Änderung der Schichtdicke  $\Delta d_i$  einer Halbleiterphase  $i$  pro Maximum kann somit aus der bekannten Laserwellenlänge  $\lambda$ , dem Einfallswinkel des Laserlichts  $\vartheta_L = 15^\circ$ , dem Detektorwinkel  $\vartheta_D = 15^\circ$ , dem Polarwinkel  $\varphi_Z = 45^\circ$ , dem Azimutwinkel  $\varphi_A = 45^\circ$  und dem Brechungsindex  $n_i$  berechnet werden. Der Brechungsindex  $n_i$  ist materialabhängig und variiert für die jeweiligen Halbleiterphasen. Somit müssen alle Brechungsindizes der binären, ternären und der CZTSe-Verbindung bekannt sein. In Tabelle 3.1 sind diese zusammen mit den entsprechenden Schichtdickenänderungen für eine Schwingungsperiode aufgelistet. Alle Verbindungen haben einen Einfluss auf das LLS-Signal. Es wird

Tabelle 3.1.: Brechungsindizes  $n_i$  und Schichtdickenänderung pro Maximum der beim Aufdampfen entstehenden binären, ternären und quaternären Verbindungen bei  $\lambda = 1550$  nm.

Material $i$	Brechungsindex $n_i$	Schichtdickenänderung $\Delta d_i$ (nm)	Quelle
CZTSe	2,80	274	[111]
CTSe	2,95	260	[112]
ZnSe	2,45	312	[113]
SnSe	4,15	186	[114]
CuSe	2,50	306	[115]

jedoch davon ausgegangen, dass der überwiegende Beitrag durch die gewünschte CZTSe-Verbindung geliefert wird. Somit liegt die Schichtdickenänderung im Mittel bei ca. 280 nm pro Maximum. Eine genauere Bestimmung der exakten Schichtdickenänderung wird im folgenden Abschnitt 3.3.2 gezeigt.

### 3.3.2. Analyse des Phasenwachstums mittels in-situ LLS und in-situ ADXRD

In Kombination beider in-situ Methoden werden das IR-LLS und das ADXRD genutzt, um beispielsweise die Anteile der Halbleiterphasen zu bestimmen und somit den Schichtdickenzuwachs im LLS-Signal genau zu berechnen. Andererseits kommt es infolge des fortlaufenden Schichtwachstums zu einer transienten Intensitätszunahme im ADXRD, da die Röntgenstrahlen an immer mehr Netzebenen gebeugt werden können (Abschnitt 2.3.2 und 2.3.3). Bleibt die Wachstumsrate der Schicht konstant, kommt es zu einem linearen Anstieg der Beugungsintensität. Mittels linearer Regression können diese Anstiege der

### 3.3. KOMBINATION VON IN-SITU ANALYSEMETHODEN

Beugungsintensitäten  $m_i$  der einzelnen Phasen  $i$  ( $i = K, Z, C$  mit  $K = CZTSe$ ,  $Z = ZnSe$  und  $C = Cu_{2-x}Se$ ) für dünne Schichten bestimmt werden. Die Anteile der jeweiligen Verbindung  $pp_i$  in der aufwachsenden Schicht werden dann wie folgt berechnet:

$$pp_i = \frac{m_i c_i}{\sum m_i c_i}. \quad (3.3)$$

Die Konstante  $c_i$  ist ein Korrekturfaktor, welcher die Dichten, optische Konstanten und Strukturformfaktoren auf eine Halbleiterphase normalisiert. Dabei ist  $c_i$  vom analysierten Beugungsspektrum abhängig. Für die in dieser Arbeit hauptsächlich analysierte 220 Beugungsebene gelten folgende Faktoren:  $c_K = 1$ ;  $c_Z = 1,27$  und  $c_C = 1,19$ . Texturierungseffekte werden bei dieser Betrachtung vernachlässigt. Die exakte Schichtdickenänderung einer Oszillation im IR-LLS-Signal  $\Delta d$  kann über die bestimmten Phasenanteile  $pp_i$  und die jeweiligen Schichtdickenänderungen der einzelnen Phasen  $\Delta d_i$  bestimmt werden:

$$\Delta d = \sum_i \Delta d_i pp_i. \quad (3.4)$$

Für die gesamte Schichtwachstumsrate  $R_{gr}$  ( $\text{\AA}/s$ ) folgt mit der Anzahl an Oszillationen  $n_O$  und dem zugehörigen Zeitintervall  $t_O$ :

$$R_{gr} = \frac{\Delta d n_O}{t_O}. \quad (3.5)$$

Aus dieser Wachstumsrate kann wiederum das Wachstum einer Phase  $R_i$  ( $\text{\AA}/s$ ) berechnet werden:

$$R_i = R_{gr} pp_i. \quad (3.6)$$

Aus den Wachstumsraten der einzelnen Phasen kann die Desorptionsrate  $\nu_{des}^j$  eines Elements berechnet werden. Dazu wird zunächst die Teilchenabsorptionsrate einzelner Elemente  $\nu_{abs}^j$  über die Phasenwachstumsrate  $R_i$ , den Gitterparameter der Phase  $a_i$ , die Anzahl an Atomen pro Elementarzelle der Phase  $Z_i$  und den Elementaranteil  $p_{ij}$  des Teilchens  $j$  ( $j = Cu, Zn, Sn, Se$ ) in der Strukturformel der Phase  $i$  berechnet:

$$\nu_{abs}^j = \sum_i \frac{R_i}{a_i} Z_i p_{ij}. \quad (3.7)$$

Die Absorptionsfrequenz gibt an, mit welcher Frequenz ein Teilchen dauerhaft in die wachsende Schicht integriert wird. Da die Adsorptionsrate  $\nu_{ads}$  mit Gl. 2.14 ebenfalls experimentell zugänglich ist, folgt für die Desorptionsrate nach Gleichung 2.6:

$$\nu_{des}^j = \nu_{ads}^j - \nu_{abs}^j = \frac{R_{ev}^j}{a_j} Z_j - \nu_{abs}^j. \quad (3.8)$$

In Tabelle 3.2 sind die Gitterparameter  $a_i$  und die Elementaranteile  $p_{ij}$  angegeben. Da das

Tabelle 3.2.: Gitterparameter  $a_i$  und Anteil der einzelnen Elemente  $p_{ij}$  an den dominierenden Halbleiterphasen eines Cu- und Zn-reichen CZTSe Co-Verdampfungsprozesses.

Parameter	Cu <sub>2-x</sub> Se	ZnSe	CZTSe
$a_i$ (Å)	5,739	5,669	5,688
$p_{i,Cu}$	$0,66 \cdot (1 - x) + 0,5 \cdot x$	0	0,25
$p_{i,Zn}$	0	0,5	0,125
$p_{i,Sn}$	0	0	0,125
$p_{i,Se}$	$0,33 \cdot (1 - x) + 0,5 \cdot x$	0,5	0,5

Verhältnis von Cu zu Se in der Cu<sub>2-x</sub>Se Verbindung nicht genau bekannt ist, jedoch vermutlich nah an der Cu<sub>2</sub>Se Verbindung liegt, wird im den Rechnungen zur Vereinfachung angenommen, dass  $x = 0$  gilt und stöchiometrisches Cu<sub>2</sub>Se gebildet wird.

### 3.3.3. Temperaturmessung

Eine weitere Möglichkeit der in-situ Kontrolle eines CZTSe Co-Verdampfprozesses ist die Messung der Substrat- und Heizertemperatur. Werden bestimmte Phasen während der Präparation gebildet, kann es zu einer Veränderung der Abstrahlcharakteristik der Oberfläche kommen. Die Emission von Kupferselenid ist beispielsweise im infraroten Spektrum größer als die anderer Phasen [116]. Wird bei der Präparation Kupferselenid vollständig konsumiert, strahlt die Substratoberfläche weniger Wärme ab und die Substrattemperatur steigt. Das Substrat wird aber auf konstanter Temperatur gehalten, wodurch stattdessen die Heizertemperatur sinkt, um die geringere Wärmeemission zu kompensieren.

Diese Methode der Quantifizierung der Stöchiometrieänderung ist jedoch sehr ungenau. In dem Augenblick, in dem die Probe stöchiometrisch ist, kommt es zu keiner weiteren Änderung der Oberflächenemission. Da der Wärmestrom immer von der Oberfläche

### 3.4. PROBENPRÄPARATION

durch das Glas diffundieren muss, dauert es eine gewisse Zeit bis diese Änderung auch Einfluss auf die Heizertemperatur nimmt. Die Temperaturmessung eignet sich daher nur zur Bestätigung des stöchiometrischen Übergangs.

## 3.4. Probenpräparation

Die Präparation aller Schichten dieser Arbeit erfolgt auf ein heißes Substrat mit einer Temperatur von 500 °C bzw. initialer Temperatur von 450 °C und anschließender Erhöhung auf 500 °C. Es wird ein 2-stufiger Prozess mit einer Cu-reichen ersten Stufe und einer Cu-freien zweiten Stufe verwendet. In der ersten Prozessstufe werden alle Elemente Cu, Zn, Sn, Se und wahlweise In oder Ga mit stöchiometrischem Cu- und Zn-Überschuss verdampft. Aufgrund der Cu-reichen Wachstumsbedingungen ist die Bildung von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  möglich und beabsichtigt, da diese Phase fördernd für das Wachstum von großen Kristallen ist [117]. Selen wird mit der 6-fachen Metallaufdampfrate in deutlichem Überschuss verdampft. In der zweiten Prozessstufe wird die Verdampfung von Cu unterbrochen. Die Verdampfung der anderen Elemente bleibt unverändert. In dieser Stufe soll überschüssiges  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  durch anhaltendes Wachstum in den Kesteritkristall integriert werden. Das Überangebot von Zn und Se bleibt erhalten. Die Präparation wird dann so lange fortgesetzt, bis die Stöchiometrie der Schicht Cu-arm ist. Dann wird die Präparation beendet. Anschließend wird während des Abkühlens des Substrats noch kurzzeitig Sn und Se nachgedampft, um ein Abdampfen beider Elemente von der Oberfläche zu vermeiden. Dieser Prozess basiert auf dem 2012 vorgestellten 2-stufigen Prozess der Gruppe um Ingrid Repins [117]. Im Unterschied zur eben erläuterten Präparationsmethodik werden jedoch beim Repins-Prozess die Raten von Zn und Sn zu Beginn der zweiten Präparationsstufe verringert. Diese Änderungen der Raten wird hier nicht durchgeführt, um eine bessere Kontrolle über die Präparation zu erlangen. Abbildung 3.6 zeigt eine schematische Darstellung des Präparationsprozesses mit konstanten Absorptionsraten  $\nu_{abs}^{\text{Cu,Zn,Sn,Se}}$ . Der Kupfergehalt [Cu] der Schicht am Ende der ersten Stufe wird durch die Präparationszeit  $t_1$  und die Cu-Absorptionsrate  $\nu_{abs}^{\text{Cu}}$  bestimmt:

$$[\text{Cu}]_1 = \nu_{abs}^{\text{Cu}} \cdot t_1. \quad (3.9)$$

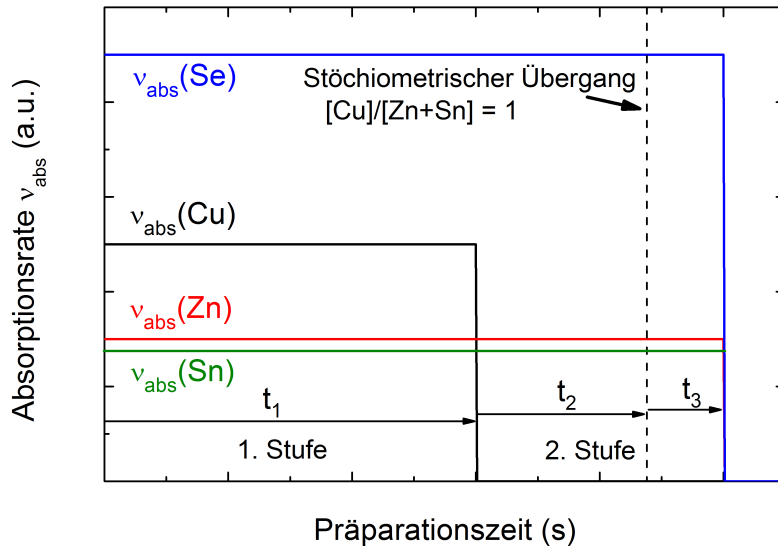


Abbildung 3.6.: Schematischer Verlauf der Absorptionsraten der Elemente Se, Cu, Zn und Sn in einem 2-stufigen Präparationsprozess mit 3 charakteristischen Zeiten zur Kontrolle der stöchiometrischen Zusammensetzung.

Analog folgt für den kombinierten Zn- und Sn-Anteil  $[Zn+Sn]$ :

$$[Zn + Sn]_1 = (\nu_{abs}^{Zn} + \nu_{abs}^{Sn}) \cdot t_1. \quad (3.10)$$

Am Übergang von Cu-reicher zu Cu-armer Schichtstöchiometrie nach dem Zeitraum  $t_2$  ist sämtliches überschüssiges Kupfer in den Kesteritkristall integriert. Somit ist der Cu-Gehalt  $[Cu]$  der Schicht genau so groß wie der kombinierte Zn- und Sn-Gehalt  $[Zn+Sn]$ . Der Cu-Gehalt ist immer noch durch die Zeit  $t_1$  definiert. Der kombinierte Zn- und Sn-Gehalt wird nun jedoch durch die Zeit bis zum Erreichen des stöchiometrischen Übergangs  $t_1 + t_2$  bestimmt. Es folgt:

$$\frac{[Cu]_{stoich}}{[Zn + Sn]_{stoich}} = \frac{\nu_{abs}^{Cu} \cdot t_1}{(\nu_{abs}^{Zn} + \nu_{abs}^{Sn}) \cdot (t_1 + t_2)} = 1. \quad (3.11)$$

Die Kombination der Gleichungen 3.9 - 3.11 gibt Auskunft über das Verhältnis vom Kupfergehalt zum kombinierten Zn- und Sn-Gehalt  $CZT$  während der ersten Prozessstufe. Zum Ende der ersten Prozessstufe kann damit das folgende Verhältnis  $CZT_1$  gefunden

### 3.4. PROBENPRÄPARATION

werden:

$$CZT_1 = \frac{[Cu]_1}{[Zn + Sn]_1} = \frac{t_2 + t_1}{t_1}. \quad (3.12)$$

Außerdem ist die Variable  $CZT_1$  ein Indikator für den Cu-Überschuss. Ein hoher Wert von  $CZT_1$  ist gleichbedeutend mit einem großen Cu-Überschuss während der 1. Prozessstufe. Aus  $CZT_1$  kann das Verhältnis von  $[Cu]/([Zn]+[Sn])$  am Ende der zweiten Prozessstufe  $CZT_2$  bestimmt werden:

$$CZT_2 = CZT_1 - (CZT_1 - 1) \frac{t_2 + t_3}{t_2}. \quad (3.13)$$

Der zweite Term in Gleichung 3.13 ( $CZT_1 - 1$ ) beschreibt die Reduktion des  $CZT$  während der Zeit  $t_2$  durch die Integration von  $Cu_{2-x}Se$  in den Kesterit-Kristall. Der dritte Term  $\frac{t_2+t_3}{t_2}$  bezieht diese Reduktion des  $CZT$  auf den Zeitraum  $t_3$ .

Im Prozess sind die Präparationszeiten  $t_1$  und  $t_2$  bekannt, sofern der stöchiometrische Übergang genau bestimmt werden kann. Folglich kann die Schichtstöchiometrie am Ende der zweiten Prozessstufe  $CZT_2$  durch die Zeit  $t_3$  variiert werden. Dieses Vorgehen erlaubt die definierte Einstellung der finalen Schichtzusammensetzung während des Prozesses.

Diese Prozessierungsmethodik wird in ähnlicher Weise auch für die 2-stufige Präparation von CIGSe Schichten eingesetzt [116]. Dabei wird jedoch nur  $Cu_{2-x}Se$  als sekundäre Phase gebildet. Bei der Präparation von Kesterit-Schichten kommt es ebenfalls zur Bildung von ZnSe. Eine zu Zn-reiche Präparation führt zu einer Verfälschung der Variablen  $CZT_1$  und  $CZT_2$ , so dass die definierte Einstellung der Schichtstöchiometrie nicht mehr möglich ist. Die Zusammensetzungen der Schichten weichen dann stärker vom Wert  $CZT_2$  ab. Abbildung 3.7 zeigt die aus dem LLS bestimmten  $CZT_2$  Werte im Vergleich zum mittels EDX bestimmten Verhältnis von  $[Cu]/([Zn]+[Sn])$  aller in dieser Arbeit vorgestellten Proben. Eine Übereinstimmung beider Werte wird durch die rote Linie markiert. Die rot markierten Proben sind extrem Zn-reich. Dadurch kann die Schichtstöchiometrie nicht mehr mittels des in diesem Abschnitt vorgestellten Präparationsmodells eingestellt werden.

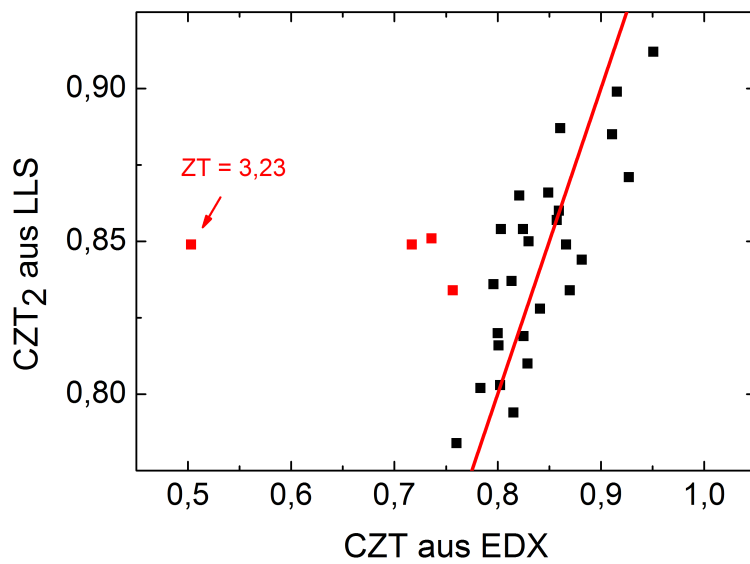


Abbildung 3.7.:  $CZT_2$  aus LLS-Signal im Vergleich zum  $CZT$  aus den EDX Analysen. Die rote Linie markiert  $CZT_2/CZT = 1$ . Die rot markierten Proben sind extrem Zn-reiche Proben der Zn-Variation aus Abschnitt 5.3.



## Solarzellpräparation

In Abbildung 3.8 ist der Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle mit Kesterit-Absorber schematisch dargestellt. Als Substrat für die Kesterit-Zelle dient ein ca. 2 bis 3 mm dickes Natron-Kalksilicatglas. Auf dieses Substrat wird mittels Sputter-Verfahren oder Elektronenstrahl-Verdampfung ein Molybdän-Film abgeschieden [118]. Der aufgedampfte Mo-Film ist 0,5 bis 1  $\mu\text{m}$  dick und dient aufgrund seiner guten Haftung und seines geringen Widerstandes von  $0,2 \Omega\text{cm}^{-2}$  als Rückkontakt [119]. Ein weiterer Vorteil von Molybdän ist die geringe Reaktivität mit Selen [120]. Trotzdem entsteht beim Aufdampfen von CZTSe ein dünner Film aus  $\text{MoSe}_2$  mit einer Bandlücke von 1,06 - 1,16 eV [121]. Dieser erzeugt für die Löcher eine Barriere zwischen Molybdän und CZTSe. Die Barriere ist jedoch klein, wodurch der Kontakt als ohmsch betrachtet werden kann [122].

Auf den Rückkontakt wird der Kesterit-Absorber durch Co-Verdampfung aufgedampft [6]. Die Absorberschicht ist 1,5 bis 3  $\mu\text{m}$  dick. Der Kesterit-Absorber ist durch intrinsische Defekte p-dotiert. Die Akzeptorkonzentration in CZTS-Schichten beträgt  $5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$  [123]. Durch die direkte Bandlücke des CZTSe können Elektronen direkt und ohne Impulsänderung aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Mit einer Bandlücke von  $E_G = 0,95 - 1,05 \text{ eV}$  [70] kann im CZTSe-Absorber Licht mit einer Wellenlänge bis ca.  $\lambda = 1239 \text{ nm}$  absorbiert werden. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  von CZTSe ist bis zu diesem Wellenlängenbereich größer als  $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  [124].

Auf den Absorber wird in einem nasschemischen Bad eine ca. 50 nm dicke Pufferschicht

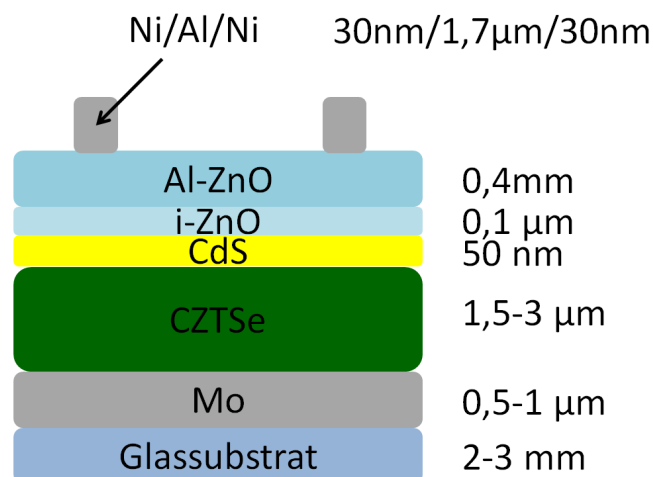


Abbildung 3.8.: Schematischer Aufbau einer Dünnschichtsolarzelle mit Kesterit-Absorber.

aus Cadmiumsulfid (CdS) abgeschieden. Diese Schicht ist n-dotiert und sorgt für eine bessere Bandanpassung der Zelle. Für den Frontkontakt wird mittels Sputter-Verfahren eine ca.  $0,1 \mu\text{m}$  dicke intrinsische Schicht aus Zinkoxid und eine  $0,4 \mu\text{m}$  dicke Al-dotierte Zinkoxid-Schicht aufgedampft [125]. Durch das Aluminium ist der Frontkontakt (TCO) n-dotiert. Die CdS-Pufferschicht bzw. der ZnO Frontkontakt haben eine Bandlücke von  $E_G = 2,5 \text{ eV}$  [126] bzw.  $E_G = 3,5 \text{ eV}$  [127]. Zur besseren Sammlung der Ladungsträger wird auf das TCO ein Kontaktgitter bestehend aus  $30 \text{ nm}$  Nickel,  $1,7 \mu\text{m}$  Aluminium und  $30 \text{ nm}$  Nickel mittels Elektronenstrahl-Verdampfung aufgedampft.

## 4. Kesterit Wachstum

In diesem Kapitel wird zunächst ein Präparationsprozess mit konstanter Substrattemperatur im Abschnitt 4.1 exemplarisch vorgestellt. Dieser Prozess entspricht in den Grundzügen dem Repins-Prozess [117]. Dabei wird die Verwendung des in-situ LLS und des in-situ ADXRD Systems gezeigt und das Wachstum in charakteristische Stadien unterteilt. Eine weitere Präparationsroutine mit verändertem Substrattemperaturprofil wird in Abschnitt 4.2 primär mittels ADXRD analysiert. In Abschnitt 4.3 wird basierend auf den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.2 eine weitere mögliche Prozessmöglichkeit gezeigt. In Abschnitt 4.4 wird die Bildung der sekundären ZnSe Phase untersucht. Die Kompositionsänderung während der Präparation wird mit Hilfe der in-situ ADXRD Daten anhand von Phasendiagrammen im Abschnitt 4.5 nachvollzogen.

### 4.1. Verzögertes Kesterit Wachstum

Abbildung 4.1 zeigt alle aufgenommenen Diffraktogramme eines CZTSe Präparationsprozesses mit konstanter Substrattemperatur von 500 °C als farbcodierte Karte in einem Winkelbereich zwischen  $2\theta = 23^\circ$  und  $51^\circ$ . Die 112 und 220 bzw. 220/204 Beugungsreflexe von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , ZnSe und CZTSe, sowie der 110 Beugungspeak des Molybdän-Substrats sind gekennzeichnet. Des Weiteren sind die extrahierten transienten Intensitätsverläufe der 220/204 bzw. 220 Beugungspeaks von CZTSe,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  und ZnSe dargestellt. Das rote LLS-Signal (rot), das infrarote LLS-Signal (schwarz) und die Temperatursignale (blau und grün) sind ebenfalls in Abbildung 4.1 enthalten. Es zeigt sich, dass das Wachstum in vier verschiedene Stadien 1A, 1B, 2A und 2B unterteilt werden kann. Abbildung 4.2 a) und b) zeigen charakteristische Ausschnitte von normierten Diffraktogrammen am Ende des Wachstumsstadiums 1A (rot), mitten im Stadium 1B nach 130 s (violett), am Ende von 1B (schwarz) und am Ende von 2B (grün). Die Normierung erfolgt auf die 220/204 Intensität des CZTSe Reflexes am Ende von 2B. Diese extrahierten Diffraktogramme bzw. die entsprechenden Zeitabschnitte sind in den Abbildungen 4.1 und 4.2 a) ebenfalls farblich markiert. Die Präparation erfolgte Zn-reich mit einem mittel EDX bestimmten Verhältnis von  $[\text{Zn}]/[\text{Sn}]$  ( $ZT$ ) von 1,60. Die exakte Zusammensetzung der Probe kann der Tabelle A.8 im Anhang entnommen werden.

## Wachstumsstadium 1A

Im ersten Wachstumsstadium 1A erfolgt zunächst nur die Bildung von binären Phasen aus  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  und  $\text{ZnSe}$ . Ein Beugungspeak von CZTSe ist bis zum Ende des Stadiums 1A (Abbildung 4.2 a)) nicht erkennbar. Im infraroten LLS-Signal ist eine Oszillation mit einer Periodendauer von ca. 325 Sekunden zu beobachten. Das rote LLS-Signal weist 3 Oszillationen mit kürzerer Periodendauer auf. Beide LLS-Signale zeigen einen mittleren Anstieg der Intensität über mehrere Größenordnungen durch erhöhte diffuse Reflexion, da die Oberflächenrauigkeit durch das Kristallwachstum zunimmt. Die Temperaturmessung des Heizers indiziert die Bildung binärer Phasen, primär das Wachstum von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Die Heizertemperatur steigt während des Wachstumsstadiums 1A monoton an. Diese Temperaturänderung kann durch die Bildung von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , welches eine höhere Emissivität im infraroten Spektralbereich aufweist [117, 116], erklärt werden. Dabei wird die Wärmeabstrahlung der Oberfläche durch das  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  größer, wodurch die Heizleistung des Probenheizers steigt, um die Substrattemperatur von 500 °C zu erhalten.

Durch die Kombination von in-situ LLS und ADXRD können die Wachstumsraten der binären Phasen, wie in Abschnitt 3.3.2 gezeigt, berechnet werden.  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  wächst mit  $R_C = 6,9 \text{ \AA/s}$  und  $\text{ZnSe}$  mit  $R_Z = 6,0 \text{ \AA/s}$ . Die exakte Vorgehensweise nach Abschnitt 3.3.2 kann im Anhang in Tabelle A.2 bis tab:4Ergebnisse-Kombi1 nachvollzogen werden.

## Wachstumsstadium 1B

Mit Beginn des Wachstums von CZTSe wird das Wachstumsstadium 1B eingeleitet. Dabei wächst das Kesterit mit einer Rate von  $R_K = 10,8 \text{ \AA/s}$  auf. Dieses Wachstum ist in der farbcodierten Abbildung 4.1 anhand des CZTSe 220/204 Beugungspeaks neben dem  $\text{ZnSe}$  220 Beugungspeak erkennbar. Das Diffraktogramm nach 130 s Wachstum in Stadium 1B in Abbildung 4.2 a) zeigt nun zusätzlich zu den binären Phasen den CZTSe 220/204 Peak. Dieser ist deutlich vom  $\text{ZnSe}$  220 Beugungspeak unterscheidbar. Diese Trennbarkeit beider Peaks ist durch die Detektion während der Präparation bei einer Substrattemperatur von 500 °C möglich. Da CZTSe und  $\text{ZnSe}$  unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten haben, kommt es zu einer unterschiedlichen Änderung der Gitterparameter bei Temperaturerhöhung [128, 129]. Damit werden die bei Raumtemperatur überlappenden CZTSe und  $\text{ZnSe}$  Peaks bei Substrattemperaturen von 500 °C separiert. Im IR-LLS-Signal sind in 1B Oszillationen mit kürzerer Periodendauer von ca. 200 Se-

#### 4.1. VERZÖGERTES KESTERIT WACHSTUM

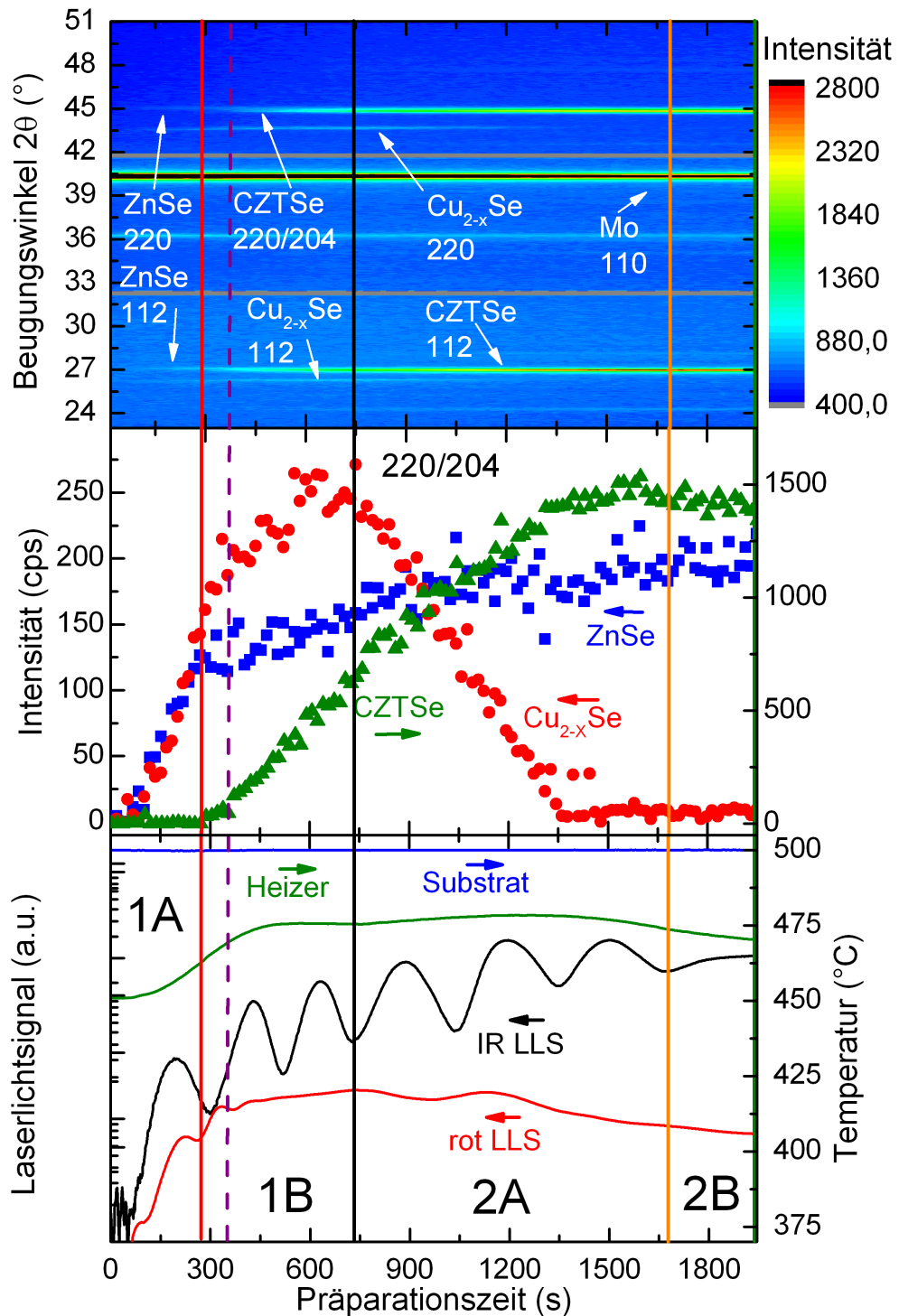


Abbildung 4.1.: Präparationsprozess von CZTSe mit konstanter Substrattemperatur von 500 °C mit markierten Endpunkten der Wachstumsstadien 1A (rot), 1B (schwarz), 2A (orange) und 2B (grün): Farbcodierte transiente Darstellung der in-situ Diffraktogramme, transiente Intensitätsentwicklung der 220/204 Beugungspeaks und Laserlichtsignale mit Temperaturprofilen.

kunden zu beobachten. Durch den Einbau von  $\text{SnSe}_2$  wird das Schichtwachstum in 1B beschleunigt, wodurch die verkürzte Schwingungsperiode im IR-LLS-Signal folgt. Die Cu-reiche erste Wachstumsstufe wird nach 3 Oszillationen im IR-LLS-Signal beendet. Die Wahl des Abschlusses dieser Stufe kann prozessbedingt verschoben werden, beispielsweise nach 4 oder 5 Oszillationen. Es wird der Einfachheit und Reproduzierbarkeit halber aber immer ein Maximum oder Minimum gewählt. CZTSe absorbiert rotes Laserlicht mit einer Wellenlänge von 650 nm, wodurch das rote LLS-Signal eine starke Dämpfung der Schichtdickenoszillationen aufweist. Lediglich die Erhöhung der Streuintensität ist zu beobachten, welche im Mittel auch im IR-LLS-Signal zu finden ist. Die Heizertemperatur steigt während des Stadiums 1B weiter an, bis die Temperatur am Ende der 1. Stufe konstant bleibt.

Durch den Einbau von Kupfer in den Kesteritkristall sinkt die Wachstumsrate von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  von  $R_C = 6,9 \text{ \AA/s}$  auf  $R_C = 1,9 \text{ \AA/s}$ . Die Bildung von ZnSe sinkt ebenfalls stark auf  $R_Z = 0,4 \text{ \AA/s}$  ab. In 1A wird Zn adsorbiert und in eine ZnSe Schicht umgewandelt. Diese Schicht wächst mit einer Rate von  $R_Z = 6,0 \text{ \AA/s}$ , wovon ungefähr  $3,0 \text{ \AA/s}$  aus Zink be-

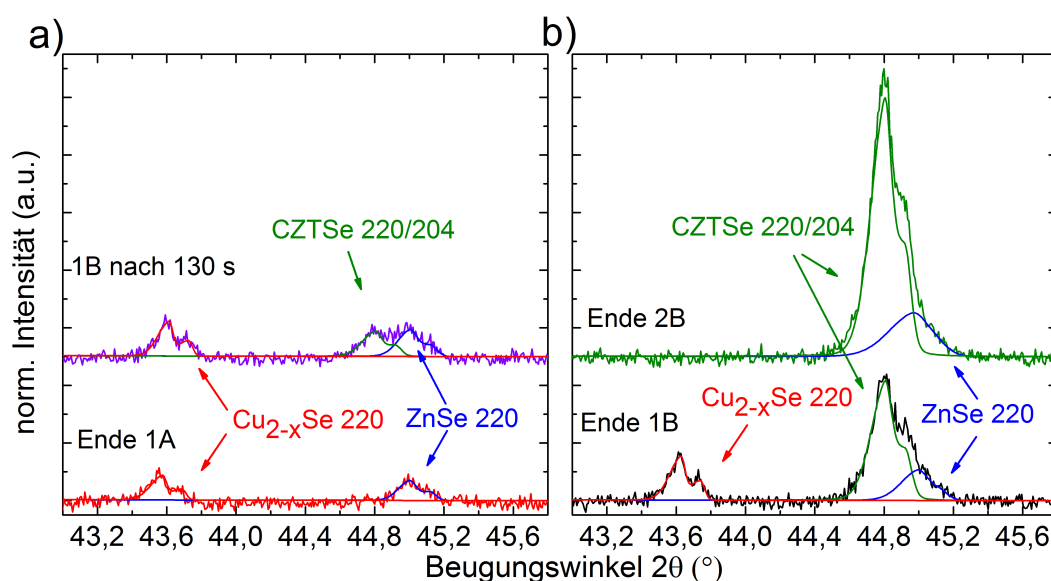


Abbildung 4.2.: Normierte Diffraktogramme des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  220, ZnSe 220 und CZTSe 220/204 Beugungspeaks mit angepassten  $K_\alpha$ -Doublet Profilen: a) am Ende des Wachstumsstadiums 1A (rot) und mit beginnendem Zinneinbau mitten in Stadium 1B (violett) und b) am Ende von 1B (schwarz) und 2B (grün). Die Normierung erfolgt auf den 220/204 Beugungsreflex von CZTSe des Diffraktogramms am Ende von 2B.

#### 4.1. VERZÖGERTES KESTERIT WACHSTUM

stehen. Mit dem Wachstum von CZTSe mit einer Rate von  $R_K = 10,8 \text{ \AA/s}$ , wovon der Zinkanteil ca. 12,5 % ausmacht, ist eine Zink-Absorption von ca.  $1,35 \text{ \AA/s}$  verknüpft. Unter Berücksichtigung des ZnSe-Wachstums folgt somit eine Gesamtabsorption von  $1,55 \text{ \AA/s}$  für Zink, was deutlich geringer als der Wert von  $3 \text{ \AA/s}$  aus Stadium 1A ist. Da die Adsorptionsrate auf Grund gleicher Flüsse konstant ist, muss daher die Desorptionsrate von Zn aufgrund des CZTSe Wachstums signifikant erhöht sein.

### Wachstumsstadium 2A

Die Wachstumsstadien 1A und 1B zeichnen sich durch eine Cu-reiche Präparation aus, wodurch der Anteil an  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  kontinuierlich zunimmt. Mit dem Übergang zur Cu-freien Präparation beginnt das Wachstumsstadium 2A. Aufgrund der Unterbrechung der Cu-Zufuhr ist der Anteil von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  zu Beginn von 2A maximal und wird dann kontinuierlich abgebaut und mit einer Rate von  $R_C = -2,6 \text{ \AA/s}$  in den Kesteritkristall integriert. Ist der Cu-Überschuss vollständig abgebaut, welches den stöchiometrischen Übergang kennzeichnet, endet das Wachstumsstadium 2A. Im Gegensatz zum Cu, werden Zn, Sn und Se unverändert angeboten, weshalb die Wachstumsraten von CZTSe und ZnSe in diesem Stadium unverändert bleiben ((Abbildung 4.1).

Die Periodendauer der IR-LLS-Oszillationen wird in diesem Wachstumsstadium wieder länger, da die Schichtwachstumsrate, durch den gestoppten Cu-Fluss, sinkt. Die mittlere Intensität des IR-LLS-Signals steigt nur noch marginal an. Das rote LLS-Signal zeigt wieder Oszillationen, allerdings mit einer sehr langen Periodendauer von ca. 400 Sekunden. Diese Oszillationen werden durch den Abbau des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  hervorgerufen, da dieses primär an der Substratoberfläche aufwächst [116]. Das rote Laserlicht wird dabei an der CZTSe-Oberfläche diffus reflektiert und interferiert konstruktiv oder destruktiv mit dem am  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  reflektierten Licht nach dem gleichen Prinzip wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben. Ein weiterer Effekt des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  Abbaus ist das Sinken der Intensität des roten LLS-Signals während des Stadiums 2A. Da in diesem Stadium die Bedeckung der CZTSe Oberfläche mit  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  immer mehr abnimmt, wird die Fläche, an der das rote LLS-Signal diffus reflektiert werden kann, ebenso geringer.

## Wachstumsstadium 2B

Im Stadium 2B kann nur noch das Wachstum von ZnSe, weiterhin mit einer Rate von  $R_Z = 0,4 \text{ \AA/s}$ , beobachtet werden. Da das  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ -Reservoir aus der ersten Cu-reichen Wachstumsstufe aufgebraucht ist, kann kein weiteres Wachstum des Kesterits stattfinden. Stattdessen kann sogar ein kleiner Abfall der CZTSe Intensität in Abbildung 4.2 a) gefunden werden. Dieser ist jedoch nicht die Ursache von Desorption, sondern die Folge der fortlaufenden Kondensation von Verdampfungsmaterial auf den Kapton-Fenstern. Dies mindert die detektierte Intensität. Ein entsprechender Intensitätsabfall kann auch beim 110 Beugungspeak des Molybdän beobachtet werden. Der 220 Beugungspeak von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ist in Abbildung 4.2 b) zum Ende von 2B wie schon zum Ende von 2A nicht mehr vorhanden.

Am stöchiometrischen Übergang (Ende von Stadium 2A und Beginn von Stadium 2B) ist sämtliches  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  in den Kesteritkristall integriert, wodurch kein weiteres CZTSe wachsen kann. Dadurch kommt es im IR-LLS- und roten LLS-Signal zu keinen weiteren, durch CZTSe Wachstum verursachten, Oszillationen im Stadium 2B. Dies ist charakteristisch für den stöchiometrischen Übergang und dient in Kombination mit dem in-situ ADXRD zu dessen Identifizierung. Im IR-LLS-Signal folgt nach dem Übergang lediglich eine stetige Erhöhung der Intensität, welche Teil einer Schichtdickenoszillation mit sehr großer Periodendauer durch das weitere Wachstum von ZnSe ist. Die Heizertemperatur sinkt vor Erreichen des stöchiometrischen Übergangs um ca. 6 K durch den  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  Abbau. Auch hier ist der Grund die sich ändernde Emissivität der Oberfläche. Nach dem Übergang sinkt die Heizertemperatur weiter aufgrund der Verzögerung durch die Wärmediffusion durch das Glassubstrat (Abschnitt 3.3.3).

## Anwendung des Präparationsmodells

Die Dauer der ersten Cu-reichen Wachstumsstufe (Wachstumsstadium 1A und 1B) beträgt für diesen Prozess  $t_1 = 728 \text{ s}$ . Die Zeit bis zum vollständigen Abbau des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  am Ende von Stadium 2A beträgt  $t_2 = 1025 \text{ s}$ . Das nach dem Präparationsmodell aus Abschnitt 3.4 bestimmte Verhältnis von  $[\text{Cu}]/([\text{Zn}]+[\text{Sn}])$  am Ende von Stufe 1 ist  $CZT_1 = 2,41$ , was ein extrem Cu-reiches Wachstum indiziert. Die verbleibende Zeit nach dem stöchiometrischen Übergang bis zum Ende von Stadium 2B beträgt  $t_3 = 196 \text{ s}$ . Die Schichtkomposition am Ende des Prozesses, bezogen auf den Kupfergehalt, würde somit nach dem Präparationsmodell  $CZT_2 = 0,73$  betragen. Die EDX Analysen der Bulk-Komposition der Schicht



## 4.2. INITIALES KESTERIT WACHSTUM

haben gezeigt, dass das  $CZT$  Verhältnis 0,71 beträgt, was in guter Übereinstimmung mit dem vorhergesagten Wert  $CZT_2$  ist.

## 4.2. Initiales Kesterit Wachstum

In diesem Abschnitt wird die Präparation von Kesterit-Absorberschichten bei verbesserter Handhabung der Substrattemperatur gezeigt. Der gezeigte Prozess resultiert aus mehreren Experimenten mit variierten Substrattemperaturen. Die Substrattemperatur beträgt zu Beginn der Präparation 450 °C und wird nach dem Wachstum einer ca. 150 nm dicken Keimschicht (1/2 Oszillation IR-LLS) auf 500 °C erhöht. Die Verdampfungsraten der Elemente werden im Vergleich zum Prozess aus Abschnitt 4.1 nominell nicht geändert. Abbildung 4.3 zeigt die Diffraktogramme des Präparationsprozesses mit geringerer initialer Substrattemperatur von 450 °C als farbcodierte Karte. Die 112 und 220 bzw. 220/204 Beugungsreflexe von  $Cu_{2-x}Se$ , ZnSe und CZTSe, und der 110 Beugungspeak des Molybdän-Substrats sind gekennzeichnet. Die transiente Intensitätsentwicklung des 220/204 bzw. 220 Beugungspeaks von CZTSe,  $Cu_{2-x}Se$  und ZnSe, sowie das rot und IR-LLS-Signal zusammen mit den Temperaturprofilen sind ebenfalls in Abbildung 4.3 enthalten. Charakteristische Ausschnitte von normierten Diffraktogrammen nach 270s Wachstum in Stadium 1B (violett), am Ende von 1B (schwarz), von 2A (orange) und von 2B (grün) sind in Abbildung 4.4 a) und b) dargestellt. Die Präparation erfolgte Zn-reich mit einem  $ZT$  von 1,33. Die Zusammensetzung der Probe kann der Tabelle A.8 im Anhang entnommen werden.

Der 220/204 Beugungspeak von CZTSe ist in Abbildung 4.3 bereits zu Beginn des Schichtwachstums sichtbar. Das Schichtwachstum beginnt bei diesem Prozess somit bereits direkt im Stadium 1B ohne vorhergehendes Stadium 1A. Das Diffraktogramm in Abbildung 4.4 a) nach 270 s Schichtwachstum im Stadium 1B zeigt das Wachstum von CZTSe,  $Cu_{2-x}Se$  und ZnSe. Das initiale Wachstum des CZTSe erfolgt mit einer Rate von  $R_K = 11,3 \text{ \AA/s}$ . Dadurch findet kein starkes initiales Wachstum der Binärphasen statt.  $Cu_{2-x}Se$  wächst mit  $R_C = 2,1 \text{ \AA/s}$  und ZnSe mit  $R_Z = 0,5 \text{ \AA/s}$ . Diese Wachstumsraten aller Phasen im Stadium 1B sind vergleichbar mit denen aus Stadium 1B bei konstanter hoher Temperatur (Abschnitt 4.1).

Die Dicke der Vorschicht zum Zeitpunkt der Temperaturerhöhung beträgt 150 nm (halbe Oszillation im IR-LLS-Signal). Anschließend wächst das CZTSe mit unveränderter Rate weiter. Im Prozess in Abschnitt 4.1 ist jedoch eine 400 nm dicke  $Cu_{2-x}Se$ -ZnSe Vor-

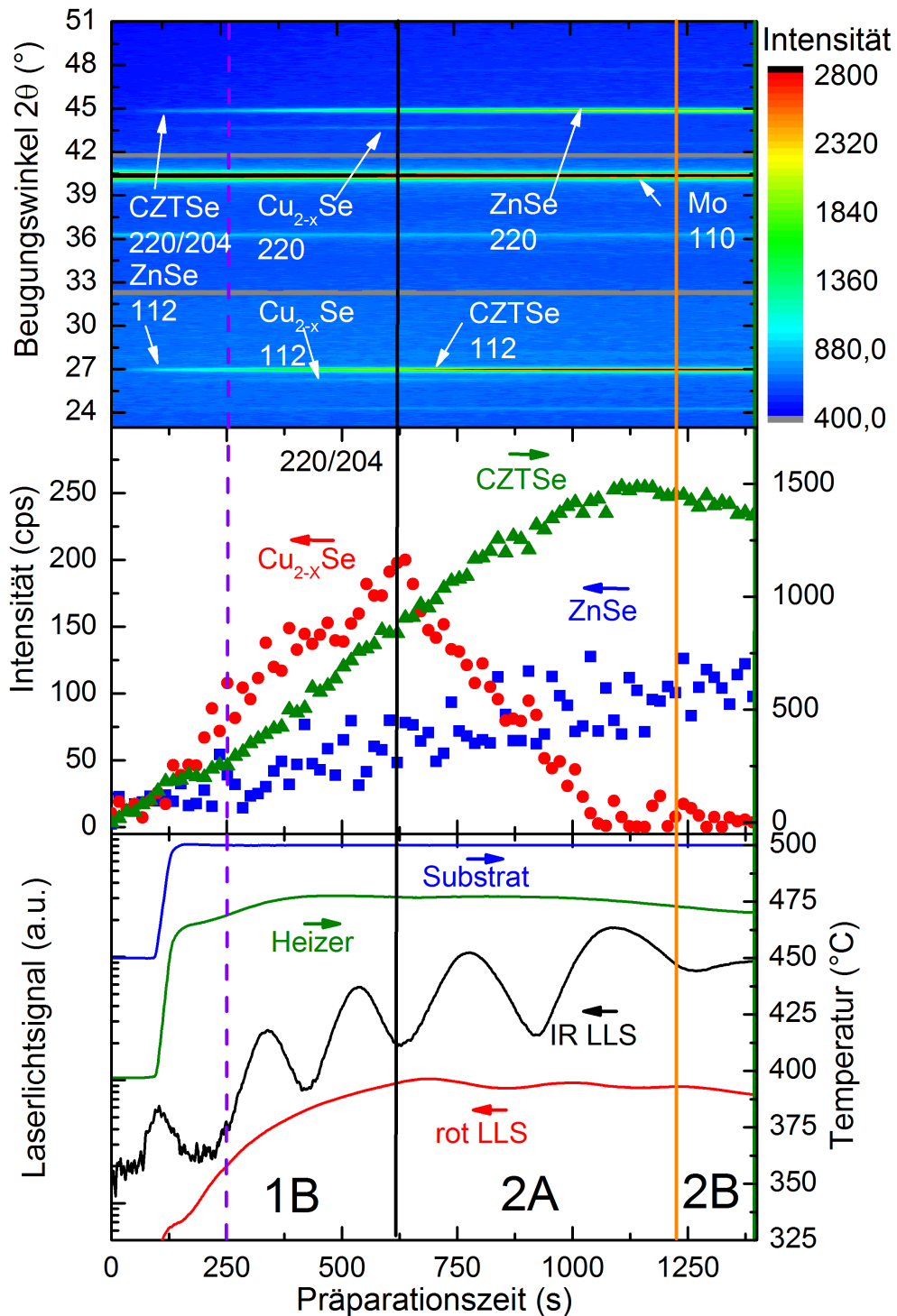


Abbildung 4.3.: Präparationsprozess von CZTSe mit variabler Substrattemperatur von 450/500 °C mit markierten Endpunkten der Wachstumsstadien 1B (schwarz), 2A (orange) und 2B (grün): Farbcodierte transiente Darstellung der in-situ Diffraktogramme, transiente Intensitätsentwicklung der 220/204 Beugungspeaks und Laserlichtsignale mit Temperaturprofilen.

#### 4.2. INITIALES KESTERIT WACHSTUM

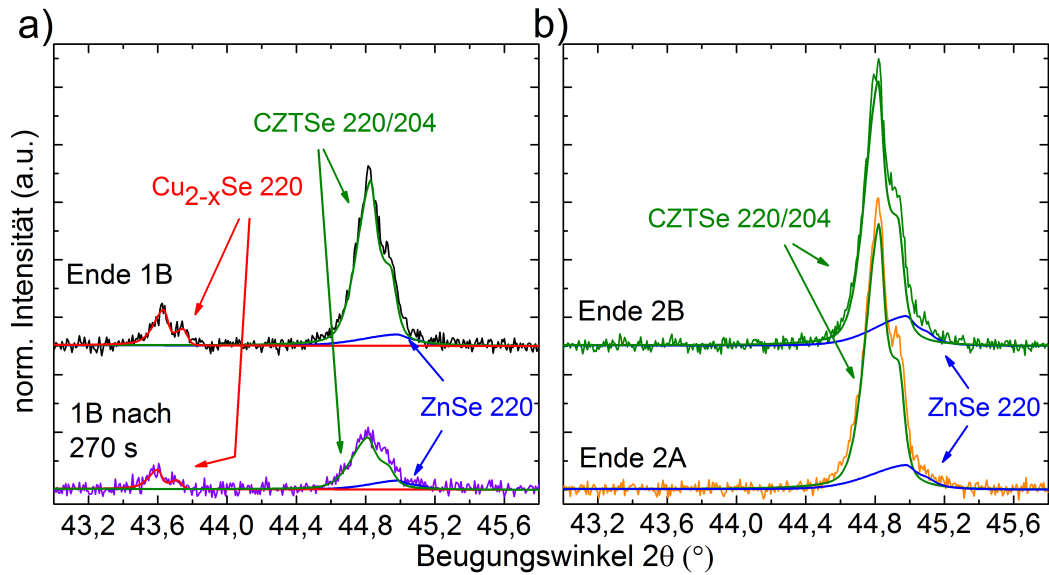


Abbildung 4.4.: Normierte Diffraktogramme des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  220, ZnSe 220 und CZTSe 220/204 Beugungspeaks mit angepassten  $K_\alpha$ -Doublet Profilen: a) nach 270 s Wachstum in 1B (violett) und am Ende der Wachstumsphase 1B (schwarz) und b) am Ende von 2A (orange) und von 2B (grün). Die Normierung erfolgt auf den 220/204 Beugungsreflex von CZTSe des Diffraktogramms am Ende von 2B.

schicht nötig, um das Kesteritwachstum zu ermöglichen. Das CZTSe dient hier direkt als Keimschicht für das anhaltende Wachstum nach der Temperaturerhöhung.

Das Diffraktogramm am Ende von Wachstumsphase 1B sowie der transiente Intensitätsverlauf in Abbildung 4.4 a) und 4.3 zeigt, dass insgesamt weniger  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  als im Prozess in Abschnitt 4.1 gebildet wird.

Das Wachstum in den Stadien 2A und 2B erfolgt analog zu den Stadien bei konstanter Substrattemperatur in Abschnitt 4.1. Die Rate des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ -Abbaus beträgt  $R_C = -2,4 \text{ \AA/s}$ . Die Wachstumsraten von CZTSe und ZnSe bleiben unverändert. Lediglich die gemessene Intensität des ZnSe 220 Beugungsreflexes ist wesentlich geringer (Abbildung 4.4 a)). Dies ist auch in den Diffraktogrammen in Abbildung 4.4 b) deutlich erkennbar. Die Ursache für diese Verringerung der Intensität des ZnSe Peaks ist das fehlende initiale Wachstum der binären Phasen aufgrund des Ausbleibens des Wachstumsstadiums 1A.

### 4.3. Manipulation des initialen Kesteritwachstums

#### Theoretische Aufdampfrate

Aus dem Vergleich der Prozesse aus Abschnitt 4.1 und 4.2 folgt, dass Sn bei  $T_{Sub} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  sofort absorbiert und in die CZTSe Schicht integriert wird, während bei einer Temperatur von  $T_{Sub} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  erst in späteren Wachstumsstadien eine Integration von Sn erfolgt. Die Desorptionsrate für Sn ist über die vorher bestimmte Adsorptionsfrequenz (Gleichung 2.14) und die nach Abschnitt 3.3.2 bestimmte Wachstumsrate von CZTSe experimentell zugänglich. Somit kann mit Gleichung 2.2 die Desorptionsenergie, unter Annahme einer mittleren Phononenfrequenz von  $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ , berechnet werden:

$$E_{des}^{Sn} = k_B T_{Sub} \cdot \ln \left( \frac{\nu_0}{\nu_{des}} \right) = k_B \cdot 723 \text{ K} \cdot \ln \left( \frac{5 \cdot 10^{12}}{1,7} \right) = 1,79 \text{ eV}. \quad (4.1)$$

Für eine Substrattemperatur von  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  konnte eine Desorptionsfrequenz von  $\nu_{des}$  ( $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) =  $1,7 \text{ Hz}$  bestimmt werden (siehe Tabelle A.4 im Anhang). Damit beträgt die Desorptionsenergie  $E_{des} = 1,79 \text{ eV}$  für Sn. Dabei ist zu beachten, dass diese Energie zwar die Desorption von Zinnpartikeln von der Oberfläche beschreibt, dies jedoch nur als gebundenes Zinnselenid unter Selen-Atmosphäre geschieht. Elementares Zinn würde bei einer Temperatur  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  von nicht vom Substrat desorbieren [89].

Wird mit dieser Desorptionsenergie und der Substrattemperatur von  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  die Desorptionsfrequenz nach Gl. 2.2 berechnet, folgt für die Desorptionsfrequenz  $\nu_{des}(500 \text{ }^\circ\text{C}) = 10,7 \text{ Hz}$ . Somit würden bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$   $10,7$  Desorptionsereignisse pro Sekunde stattfinden, was der sechsfachen Desorptionsrate im Vergleich zu  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  Substrattemperatur entspricht. Dies erklärt den verringerten Einbau von Sn bei erhöhten Temperaturen. Die Verdampfungsrate von Sn beträgt  $R_{ev}^{Sn} = 4 \text{ } \text{\AA}/\text{s}$  was einer Teilchenrate von ca.  $\nu_{ads}^{Sn} = 3,55 \text{ Teil./s}$  entspricht. Eine Erhöhung des Sn-Flusses um das Dreifache führt demnach bei theoretisch gleich bleibender Desorption dazu, dass auch bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  Substrattemperatur Sn absorbiert wird und das CZTSe somit unmittelbar aufwachsen kann.

#### Experimentelle Anwendung

Zur Verifizierung der theoretischen Betrachtung wurde der Aufdampfprozess aus Abschnitt 4.1 bei konstanter Substrattemperatur von  $T_{Sub} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  mit entsprechend höherer Sn Verdampfungsrate wiederholt. Die Sn Verdampfungsrate wurde auf das für die Radak

#### 4.4. ZNSE BILDUNG ALS SEKUNDÄRE PHASE

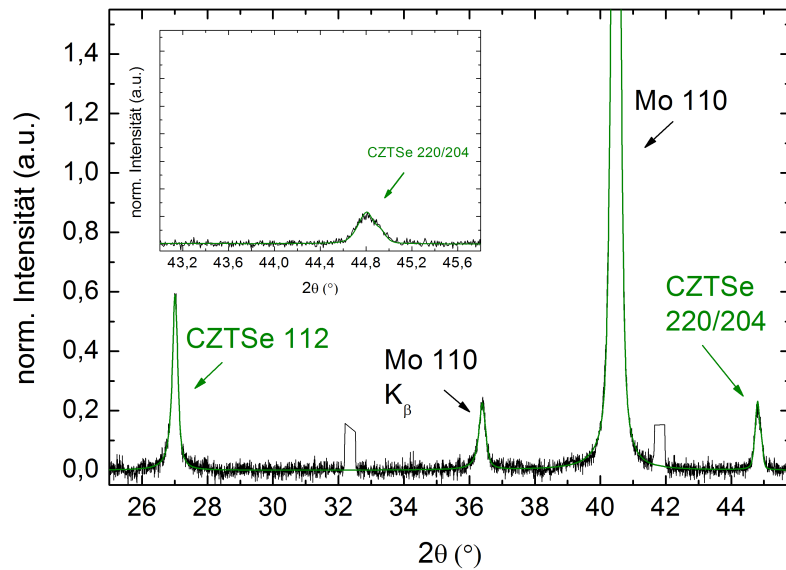


Abbildung 4.5.: Normiertes, nach 130 s Schichtwachstumszeit aufgenommenes Diffraktogramm eines Präparationsprozesses mit konstanter Substrattemperatur von  $T_{Sub} = 500$  °C und auf  $R_{ev}^{Sn} = 13,1$  Å/s erhöhter Sn-Verdampfungsrate. Die Vergrößerung zeigt den Ausschnitt des Diffraktogramms für den CZTSe 220 Beugungspeak entsprechend den Abbildung 4.2 a) und 4.4 a).

II Quelle mögliche Maximum von  $R_{ev}^{Sn} = 13,1$  Å/s erhöht. Abbildung 4.5 zeigt ein normiertes Diffraktogramm dieses Prozesses, aufgenommen nach 130 s Schichtwachstum. Dies entspricht ungefähr der halben Wachstumszeit des Stadiums 1A des Prozesses in Abschnitt 4.1. Dabei ist die Bildung der 112 und 220/204 Beugungspeaks des CZTSe zu erkennen. Außerdem ist der 110 Peak des Mo-Substrates als  $K_{\alpha}$  und  $K_{\beta}$  Peak zu beobachten. Beugungspeaks der binären Phasen von  $Cu_{2-x}Se$  und ZnSe bei  $43,6^{\circ}$  und  $45,0^{\circ}$  sind jedoch nicht vorhanden. Somit führt die extreme Erhöhung der Sn Verdampfungsrate in Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen ebenso direkt zum initialen Wachstum des CZTSe.

#### 4.4. ZnSe Bildung als sekundäre Phase

Die präparierten Schichten aus beiden gezeigten Prozessen in Abschnitt 4.1 und 4.2 enthalten am Ende zwei Phasen. Die gewünschte Kesteritphase ist bei beiden Präparationen

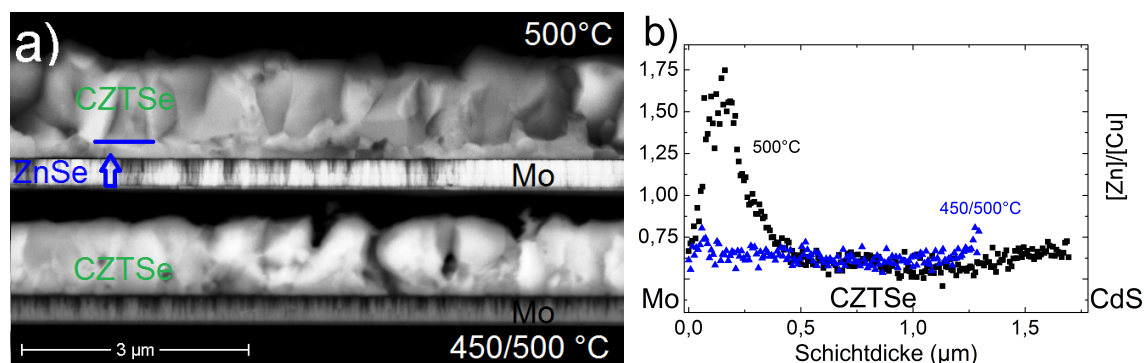


Abbildung 4.6.: a) SEM BSE-Querschnittsaufnahmen und b)  $[Zn]/[Cu]$  Verhältnis über den Schichtquerschnitt aus EDX Linienscans für die Präparationen mit konstant hoher Substrattemperatur (Abschnitt 4.1) und geringerer initialer Substrattemperatur (Abschnitt 4.2). Die Mo-CZTSe Grenzfläche befindet sich in b) bei einer Schichtdicke von  $0,0 \mu\text{m}$ . Die CdS Position dient der Orientierung.

dominierend. Jedoch wird immer ein relevanter Anteil an ZnSe gebildet. Durch das starke Wachstum der Binärphasen zu Beginn des Prozesses mit konstant hoher Substrattemperatur im Stadium 1A (Abschnitt 4.1) ist der Verbleib einer initialen ZnSe Schicht zwischen CZTSe und der Molybdän Grenzschicht möglich.

Abbildung 4.6 a) zeigt SEM-Querschnittsaufnahmen der beiden Prozesse aus Abschnitt 4.1 und 4.2. In Abbildung 4.6 b) ist das zugehörige Verhältnis von Zink zu Kupfer über den Querschnitt dargestellt. Das Verhältnis wurde mittels EDX Linienscans bestimmt. Der Prozess bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigt in den SEM-Aufnahmen eine deutliche ca.  $200 \text{ nm}$  dicke Schicht zwischen dem Molybdän und den CZTSe Kristallen. Die EDX Analyse belegt die deutlich höhere Konzentration an Zn nahe am Rückkontakt. Die Zwischenschicht in Abbildung 4.6 a) besteht somit aus ZnSe. Außerdem ist eine geringe Erhöhung des Zinkgehalts nahe der CZTSe-Oberfläche zu sehen. Dies ist durch das weitere ZnSe Wachstum nach dem stöchiometrischen Übergang (Stadium 2B) verursacht. Durch die ZnSe Zwischenschicht am Rückkontakt zeigt die integrale EDX Analyse, gemittelt über die gesamte Schichtdicke, ein  $[Zn]/[Sn]$  Verhältnis von  $ZT = 1,60$ . Dieser hohe Zn-Überschuss ist deutlich über dem angestrebten Verhältnis von  $1,25$ , welches als Optimum in vielen Veröffentlichungen beschrieben wird [6]. Das mittels EDX bestimmte Verhältnis  $CZT$  beträgt  $0,71$ .

Der Prozess mit initialer Substrattemperatur von  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  und Temperaturschritt auf  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigt die ZnSe Zwischenschicht in den SEM-Aufnahmen nicht. Auch die EDX Analyse zeigt nur eine geringfügig höhere Zn-Konzentration am Rückkontakt. Auch bei diesem

#### 4.5. PHASENDIAGRAMM

Prozess ist eine Erhöhung des Zn-Gehalts nahe der Oberfläche zu finden, verursacht durch das Wachstumsstadium 2B. Durch die verhinderte Bildung der ZnSe Grenzschiicht unterliegt der Zn-Überschuss bei diesem Prozess einer starken Änderung. Das Verhältnis von Zink zu Zinn beträgt  $ZT = 1,33$ . Durch den geringeren Zn-Gehalt steigt auch das mittels EDX bestimmte integrale  $CZT$  Verhältnis auf 0,75.

### 4.5. Phasendiagramm

Abbildung 4.7 zeigt die Änderung der Schichtkomposition während der Präparation für die in Abschnitt 4.1 und 4.2 gezeigten Prozesse. Die eingezeichneten Punkte entsprechen dabei den Enden der Wachstumsstadien. Der Prozess mit konstanter Substrattemperatur von 500 °C startet dabei auf der ZnSe-Cu<sub>2</sub>Se Achse und ändert während des Wachstumsstadiums 1A die Schichtkomposition nicht. Während des Wachstumsstadiums 1B ändert

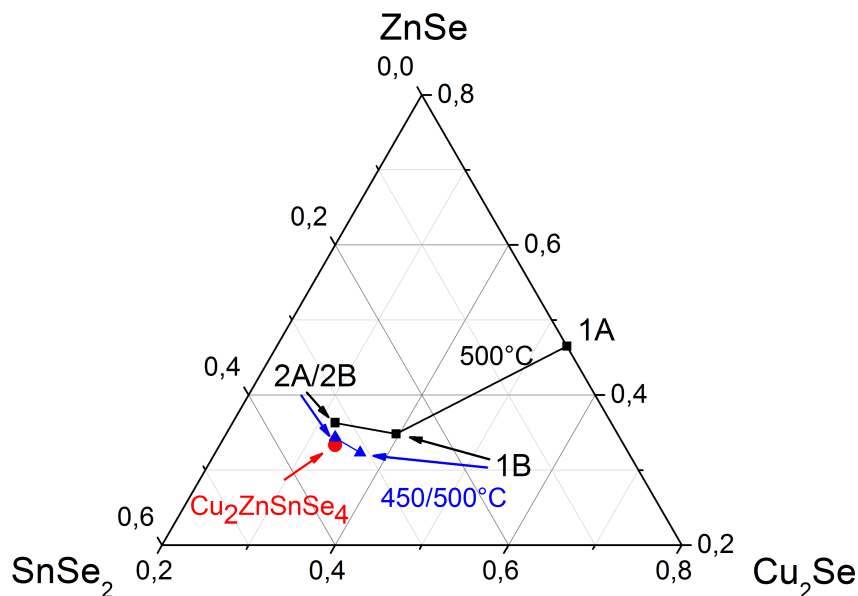


Abbildung 4.7.: Änderung der Schichtkomposition während der Präparation für den in Abschnitt 4.1 (schwarz) und in Abschnitt 4.2 (blau) gezeigten Prozess. Die Änderung der Komposition wird mittels in-situ ADXRD und IR-LLS jeweils zu den Enden der Wachstumsstadien bestimmt.

sich die Schichtkomposition in Richtung des stöchiometrischen  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , also von der  $\text{ZnSe-Cu}_{2-x}\text{Se}$  Achse in Richtung  $\text{SnSe}_2$ . Im Stadium 2A nähert sich die Schicht weiter dem stöchiometrischen  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  an und entfernt sich weiter von der  $\text{Cu}_2\text{Se}$  Ecke. Im Stadium 2B ändert sich die Komposition nur geringfügig, wodurch die Punkte von 2A und 2B im Phasendiagramm überlappen.

Der Prozess mit  $T_{\text{Sub}} = 450/500$  °C beginnt mit einer anderen Schichtkomposition im Phasendiagramm nahe dem stöchiometrischen  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , da der Prozess mit Stadium 1B startet. Während der Stadien 2A und 2B ändert sich die Position im Phasendiagramm nur geringfügig im Vergleich zum Prozess mit konstanter Substrattemperatur. Dabei bleibt die Schichtkomposition während des gesamten Prozesses immer nahe beim stöchiometrischen  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .

Dennoch ziehen beide Prozesse unter Zn-reichen Wachstumsbedingungen ( $ZT \geq 1,25$ ) die Bildung der ZnSe Phase nach sich.



## 5. Kesterit-Chalkopyrit Mischkristall: CZTSe-CISe

In Kapitel 4 wurde anhand von zwei unterschiedlichen Prozessen gezeigt, dass das Kesteritwachstum unter Zn-reichen Wachstumsbedingungen ZnSe als sekundäre Phase ausbildet. Der verbesserte Prozess mit initialer Substrattemperatur von 450 °C (Abschnitt 4.2) mindert die ZnSe Bildung durch Verhinderung des initialen Wachstums der Binärphasen zu Beginn des Prozesses (Stadium 1A). Dennoch kommt es zur Kristallisation von ZnSe Clustern innerhalb der Kesteritschicht. Die Bildung einer vollständig einphasigen Kesteritschicht ist somit unter Zn-reichen Bedingungen mit  $ZT > 1,25$  nicht möglich. Gründe hierfür sind beispielsweise die exotherme Zersetzungsreaktion von CZTSe in binäre Phasen am Rückkontakt [130] und der schmale Homogenitätsbereich des CZTSe (Abschnitt 2.1.5).

CuInSe<sub>2</sub> (CISe) zeigt eine größere Stabilität in Bezug auf die Bildung konkurrierender Sekundärphasen. Die Zersetzungsreaktion am Rückkontakt in binäre Phasen ist für CISe endotherm [130]. Außerdem ist der CISe Homogenitätsbereich deutlich größer als der des CZTSe [131]. Um diese positiven Aspekte des CISe auf das CZTSe zu transferieren, werden in diesem Kapitel Mischverbindungen aus Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>-CuInSe<sub>2</sub> (CZTSe-CISe; CZTISe) analysiert. Die Präparation aller Schichten erfolgt analog zu der in Abschnitt 4.2 behandelten Präparationsmethode. Indium wird dabei wie Zink und Zinn im gesamten Prozess verdampft. In Abschnitt 5.1 wird zunächst das Mischverhalten von CZTISe Schichten mit geringem In-Gehalt mittels in-situ ADXRD analysiert. Anschließend wird in Abschnitt 5.2 das Mischverhalten in Bezug auf variierende In-Gehälter untersucht. In Abschnitt 5.3 werden CZTISe Mischhalbleiter bezüglich ihres Zink Gehalts untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse über das CZTISe Mischsystem werden in Abschnitt 5.4 anhand von Phasendiagrammen zusammengefasst.

### 5.1. Wachstum des CZTISe Mischkristalls

Abbildung 5.1 zeigt die farbcodierten Diffraktogramme, die transienten Intensitätsentwicklungen der 220/204 Beugungspeaks und Laserlichtsignale zusammen mit Temperaturprofilen der Präparation eines CZTISe Mischkristalls mit einem Verhältnis von  $I\bar{I}\bar{Z}\bar{T}$  = 0,07.  $I\bar{I}\bar{Z}\bar{T}$  kennzeichnet das Verhältnis von  $[\text{In}]/([\text{In}]+([\text{Zn}]-[\text{Sn}])/2+2[\text{Sn}])$ , wobei  $I$  den Chalkopyrit-Anteil  $[\text{In}]$ ,  $\bar{Z}$  den Zn-Überschuss  $([\text{Zn}]-[\text{Sn}])/2$  und  $\bar{T}$  den Kesterit-

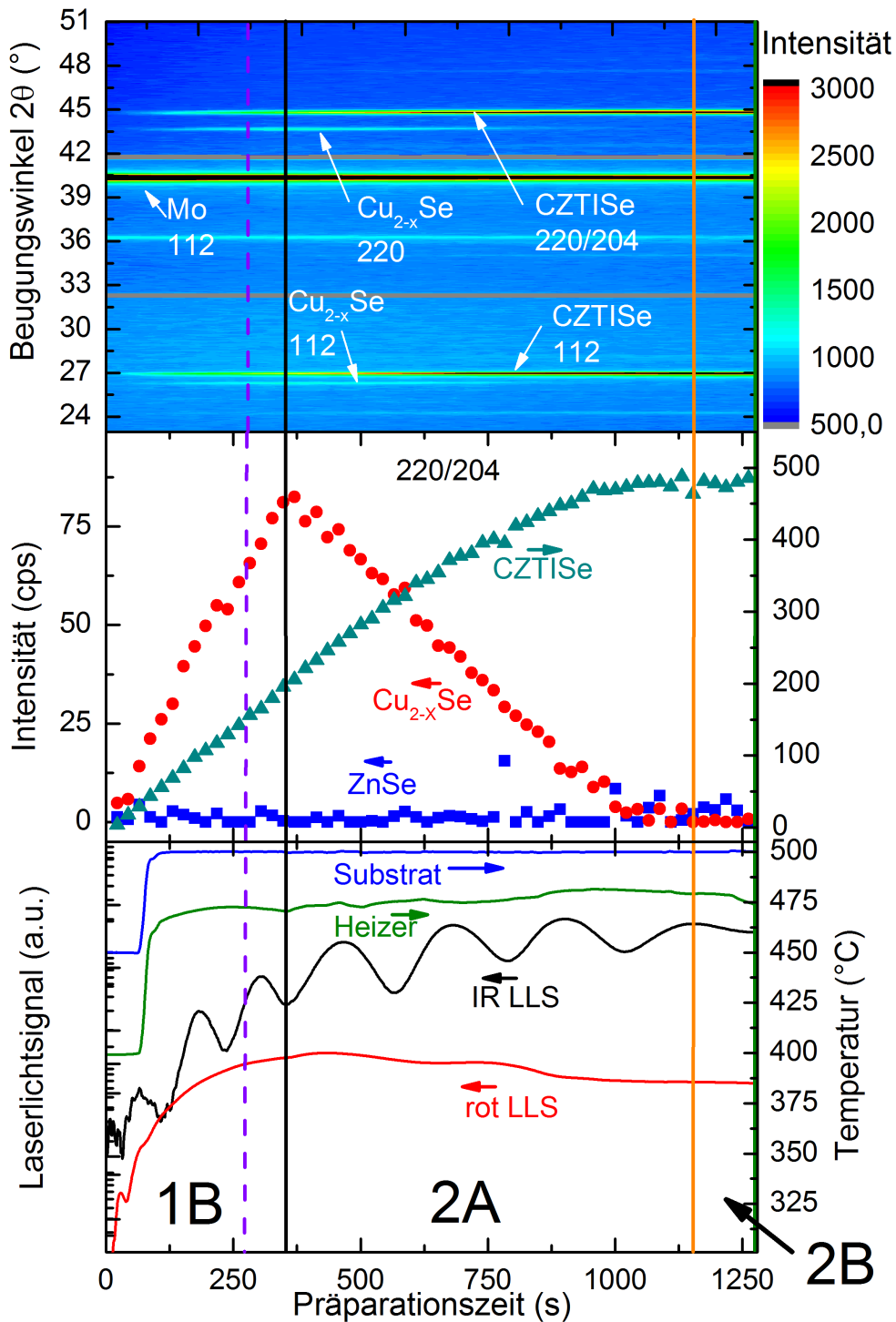


Abbildung 5.1.: Präparation eines CZTSe Mischkristalls ( $\overline{II\bar{Z}T} = 0,07$  und  $\overline{TI\bar{Z}T} = 0,87$ ) mit markierten Endpunkten der Wachstumsstadien 1B (schwarz), 2A (orange) und 2B (grün): Farbcodierte transiente Darstellung der in-situ Diffraktogramme, transiente Intensitätsentwicklung der 220/204 Beugungspeaks und Laserlichtsignale mit Temperaturprofilen.

## 5.1. WACHSTUM DES CZTISE MISCHKRISTALLS

Anteil  $2[\text{Sn}]$  repräsentiert. Auf die Bedeutung dieses Verhältnisses wird in Abschnitt 5.4 näher eingegangen. Zunächst sei nur erwähnt, dass Proben mit geringem  $\overline{II\overline{ZT}}$  CZTISE Mischkristalle mit geringem Indium-Gehalt beschreiben, während hohe  $\overline{II\overline{ZT}}$  Verhältnisse hohe Indium-Gehälter bedeuten. Die gezeigte Probe ist Zn-reich präpariert worden mit einem Verhältnis von  $\overline{TI\overline{ZT}} = 0,87$  ( $ZT = 1,29$ ). Das  $\overline{TI\overline{ZT}}$  Verhältnis ist dabei in Analogie zum  $\overline{II\overline{ZT}}$  ein Maß für den Kesterit-Anteil der Probe. Auch dieses Verhältnis wird in Abschnitt 5.4 näher betrachtet. Die exakte Zusammensetzung der Probe kann in Tabelle A.5 im Anhang nachvollzogen werden. Die Abbildung 5.2 zeigt charakteristische Ausschnitte von normierten Diffraktogrammen in verschiedenen Wachstumsstadien. Die Normierung erfolgt auf das Diffraktogramm am Ende von 2B. Der Zeitpunkt der Aufnahme dieser Diffraktogramme ist in Abbildung 5.1 farblich markiert.

Das Wachstum des CZTISE Mischkristalls beginnt bereits im Wachstumsstadium 1B ohne das initiale Wachstum binärer Phasen. Daher fehlt das Stadium 1A auch bei diesem Prozess. Das Wachstum der CZTISE Phase und der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  Phase in den Stadien 1B, 2A und 2B erfolgt analog zum CZTSe Wachstum im Prozess mit 450/500 °C Substrat-

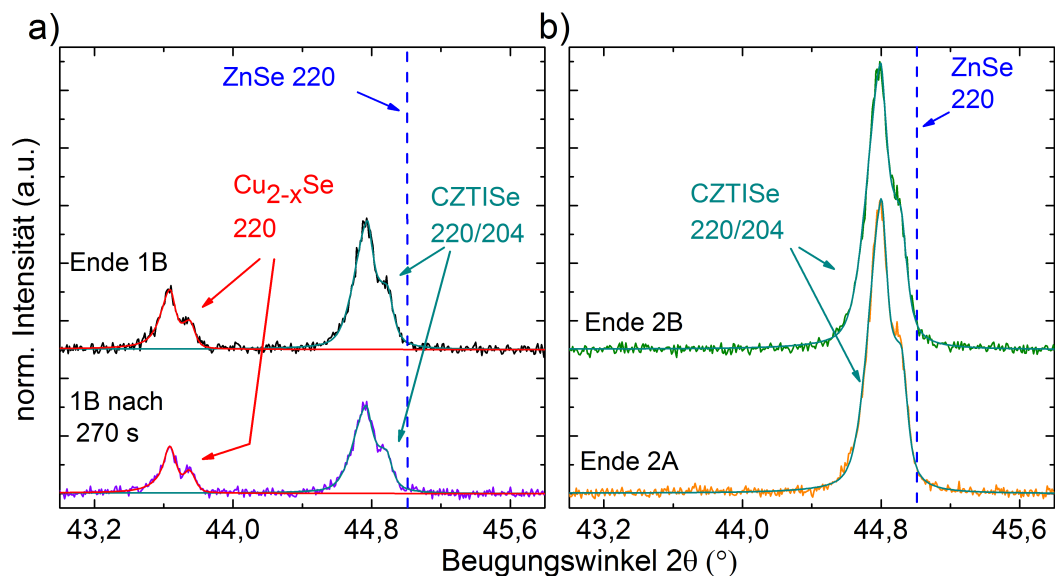


Abbildung 5.2.: Normierte Diffraktogramme mit angepassten  $K_{\alpha}$ -Doublet Profilen des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  220 und CZTISE 220/204 Peaks: a) nach 270 Sekunden im Wachstumsstadium 1B (violett) und am Ende von 1B (schwarz), und b) am Ende von 2A (orange) und von 2B (grün). Die erwartete ZnSe 220 Position ist blau markiert. Normierung auf das Diffraktogramm am Ende von 2B.

temperatur (Abschnitt 4.2). Ein Beugungspeak von ZnSe ist in Abbildung 5.1 in keinem Wachstumsstadium erkennbar. Die Diffraktogramme in Abbildung 5.2 a) und b) zeigen ebenso keinen Beugungspeak von ZnSe. Die erwartete Position des 220 ZnSe Peaks ist blau markiert.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 5.3 a) Diffraktogramme der Kesterit Probe (grün) aus Abschnitt 4.2 und des CZTISE Mischkristalls (cyan) mit einem In-Anteil von  $II\bar{Z}\bar{T} = 0,07$  in einem  $2\theta$  Winkelbereich zwischen  $43^\circ$  und  $46^\circ$  zum Ende des Wachstumsprozesses (Ende 2B). Die durchgezogenen Linien sind die angepassten Split Pseudo-Voigt  $K_\alpha$  Doubletprofile für den 220/204 CZTSe bzw. CZTISE und den 220 ZnSe Beugungsreflex. Die Kesteritprobe hat, wie schon in Abschnitt 4.2 gezeigt, einen CZTSe und einen ZnSe Beugungsreflex. Die CZTISE Probe mit einem In-Anteil von  $II\bar{Z}\bar{T} = 0,07$  zeigt diesen 220 ZnSe Beugungspeak bei  $2\theta = 45,00^\circ$  trotz Zn-reicher Präparationsbedingungen nicht. Zum Vergleich ist dieser nochmals eingezeichnet. In Kapitel 4 wurde jedoch gezeigt, dass mittels in-situ ADXRD bei hohen Substrattemperaturen von  $T_{Sub} = 500^\circ\text{C}$  eine Unterscheidung zwischen der Kesterit-Phase und der ZnSe-Phase möglich ist. Folglich bedeutet

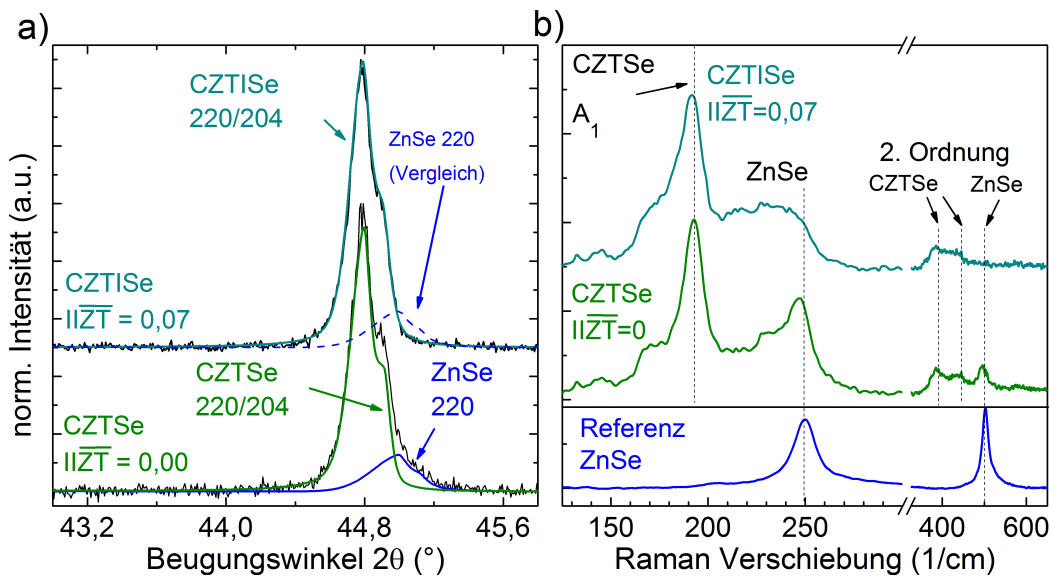


Abbildung 5.3.: a) Diffraktogramme und Anpassungen eines CZTSe Kristalls mit  $ZT = 1,33$  (grün) und eines CZTISE Mischkristalls mit einem Indiumanteil von  $II\bar{Z}\bar{T} = 0,07$  und einem Zn-Anteil von  $ZT = 1,29$  (cyan) bei  $T_{Sub} = 500^\circ\text{C}$  und b) Raman-Spektren eines CZTSe und CZTISE Kristalls, sowie einer ZnSe Referenz (blau) bestrahlt mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 442\text{ nm}$ .

## 5.2. VARIATION DES INDIUM GEHALTS

die fehlende Detektion des ZnSe Peaks, dass die Kristallisation der binären ZnSe Verbindung durch die Mischung von CZTSe mit CISE deutlich reduziert wird.

Zur Verifizierung der in-situ ADXRD Daten sind in Abbildung 5.3 b) Messungen mit Raman-Spektroskopie der CZTSe und CZTISE Probe sowie einer ZnSe Referenzprobe dargestellt. Die CZTSe und CZTISE Probe zeigen beide die CZTSe  $A_1$  Mode und die Moden 2. Ordnung. Die CZTSe Probe zeigt außerdem Peaks, welche den Moden 1. und 2. Ordnung des ZnSe bei  $250\text{ cm}^{-1}$  und  $500\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden können. Die CZTISE Probe zeigt diese Moden nicht. Somit zeigt auch die Raman-Spektroskopie keinen Hinweis auf die Ausbildung einer ZnSe Phase.

## 5.2. Variation des Indium Gehalts

Zur weiteren Analyse des Mischverhaltens von CZTSe-CISE Mischkristallen werden in diesem Abschnitt Proben mit variierendem In-Gehalt behandelt. Die Präparation der Schichten erfolgte unter Zn-reichen Bedingungen ( $ZT \geq 1,09$ ). Tabelle A.5 im Anhang gibt

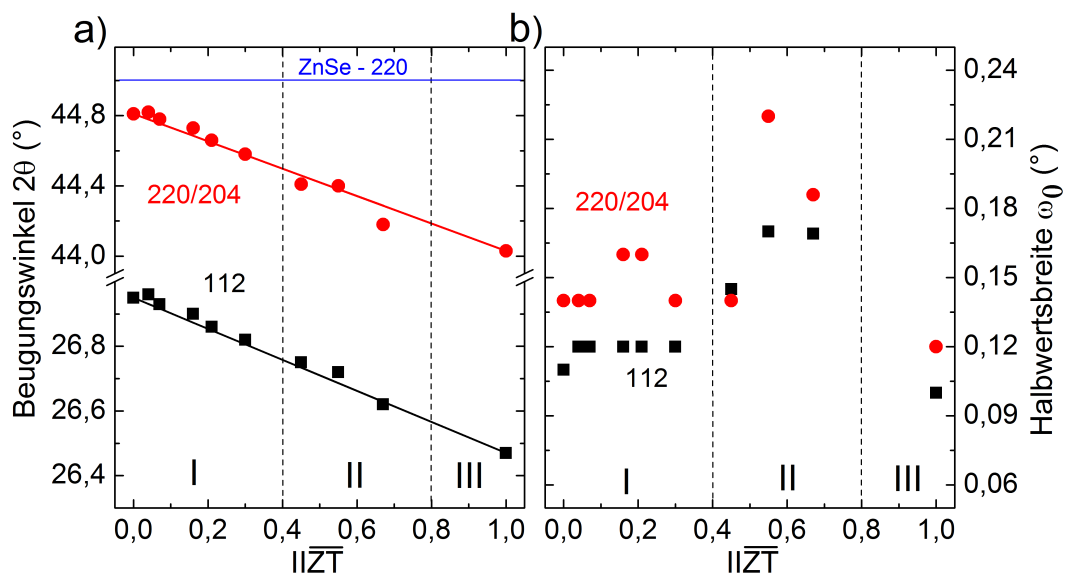


Abbildung 5.4.: a) Beugungswinkel  $2\theta$  und b) Halbwertsbreite  $\omega_0$  des 112 und 220/204 Reflexes in Abhängigkeit von  $IIZT$  aufgenommen bei einer Substrattemperatur von  $T_{Sub} = 500\text{ }^\circ\text{C}$ . Die blaue Linie markiert zum Vergleich den Beugungswinkel  $2\theta$  des ZnSe 220 Reflexes. Die schwarze und die rote Linie markiert die Änderung gemäß der Vegard'schen Regel.

einen Überblick über die Zusammensetzung der präparierten CZTSe Mischschichten dieser Serie. Im Folgenden werden die Proben anhand des  $II\bar{Z}T$  Verhältnisses klassifiziert. Abbildung 5.4 a) zeigt den  $2\theta$  Beugungswinkel des 112 und 220/204 Reflexes der CZTSe Mischverbindung in Abhängigkeit des  $II\bar{Z}T$  der präparierten Schicht. Die Peakposition verschiebt sich zwischen CZTSe und CISE linear gemäß der Vegard'schen Regel, abhängig vom Indium Anteil. In Abbildung 5.4 b) sind die zugehörigen Halbwertsbreiten  $\omega_0$  dargestellt. Für geringe In-Anteile bis  $II\bar{Z}T \approx 0,4$  (Bereich I) bleibt die Halbwertsbreite der Mischkristalle so groß wie für CZTSe mit  $\omega_0(112) = 0,12^\circ$  und  $\omega_0(220/204) = 0,14 - 0,16^\circ$ .

Für größere Indiumanteile bis ca.  $II\bar{Z}T \approx 0,8$  kann eine Erhöhung der Halbwertsbreite im gesamten Bereich II gefunden werden. Für Indium-Gehälter oberhalb von  $II\bar{Z}T = 0,8$  (III) können wiederum Schichten mit geringerer Halbwertsbreite gefunden werden. Da die anwendungstechnisch interessanten Proben jedoch im Bereich I liegen, wird der Fokus bei der Präparation in diesem Bereich I mit geringem In-Anteil gesetzt. Deshalb ist in Bereich III nur die CISE Probe als Referenz präpariert worden.

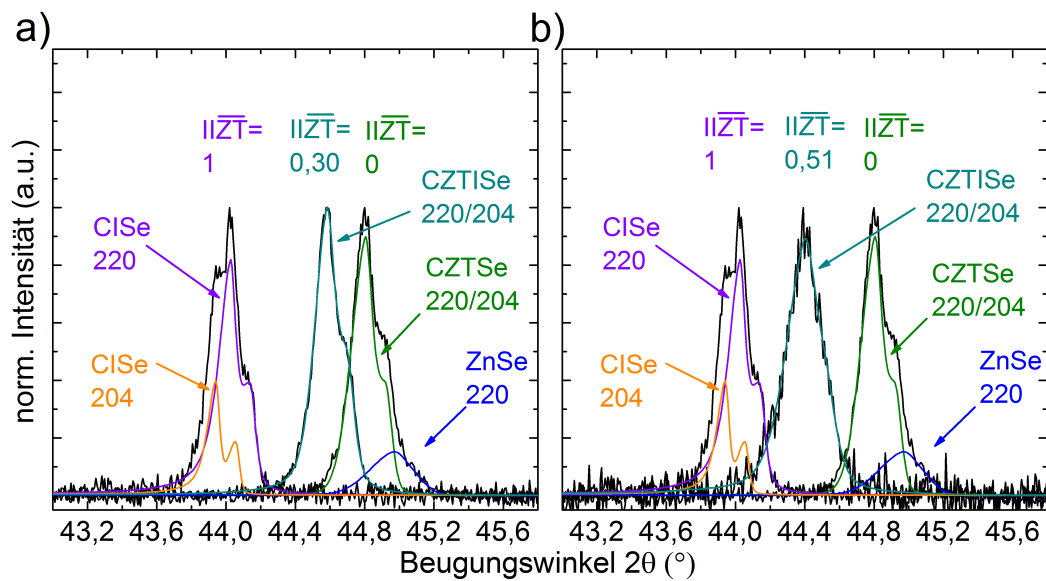


Abbildung 5.5.: Diffraktogramme und Anpassungen von CZTSe Mischkristallen (cyan) im Vergleich zu CZTSe (grün) und CISE (lila/gelb). a) CZTSe Mischkristall aus Bereich I ( $II\bar{Z}T = 0,3$ ) welcher in Peakform und Halbwertsbreite mit CZTSe und CIS übereinstimmt. b) Mischkristall aus Bereich II ( $II\bar{Z}T = 0,51$ ) welcher eine Peakverbreiterung und geänderte Peakform aufweist.

## 5.2. VARIATION DES INDIUM GEHALTS

Die Abbildung 5.5 a) zeigt das Diffraktogramm eines CZTISE Mischkristalls ( $I\bar{I}\bar{Z}\bar{T} = 0,3$ ) aus dem Bereich I im Vergleich zu den Diffraktogrammen reiner CZTSe ( $I\bar{I}\bar{Z}\bar{T} = 0$ ) und CISE ( $I\bar{I}\bar{Z}\bar{T} = 1$ ) Kristalle. In Abbildung 5.5 b) ist das gleiche für einen Mischkristall ( $I\bar{I}\bar{Z}\bar{T} = 0,51$ ) aus dem Bereich II dargestellt. Die Peakform des 220 CZTISE Beugungspeaks der Schicht aus Bereich I in Abbildung 5.5 a) entspricht dabei denen der CZTSe und CISE Schicht. Der CZTISE Mischkristall in Abbildung 5.5 b) zeigt jedoch nicht die ursprüngliche  $K_\alpha$  Doubletaufspaltung, sondern eine verzerrte Peakform. Dies und die Peakverbreiterung der Proben in Bereich II lassen auf Änderungen der Kristallstruktur schließen. Die naheliegendste Erklärung ist die Ausbildung von zwei separaten Phasen, welche zur Verzerrung des Peaks und somit ebenso zur Peakverbreiterung führen.

Abbildung 5.6 a) zeigt die aus den Diffraktogrammen mittels Gleichung 2.40 und 2.38 extrahierten Gitterparameter  $a$  und  $c$ . Abbildung 5.6 b) zeigt das daraus berechnete  $c/a$  Verhältnis. Da zunächst vermutet wurde, dass die Proben in Bereich II aus zwei Phasen bestehen, können diese mit der Anpassung von einem Peakprofil nicht erfasst werden. Dadurch können die Gitterparameter dieser Phasen nicht extrahiert werden. Die Gitterparameter folgen wie die Beugungswinkel der Vegard'schen Regel. Die Änderung des  $c/a$

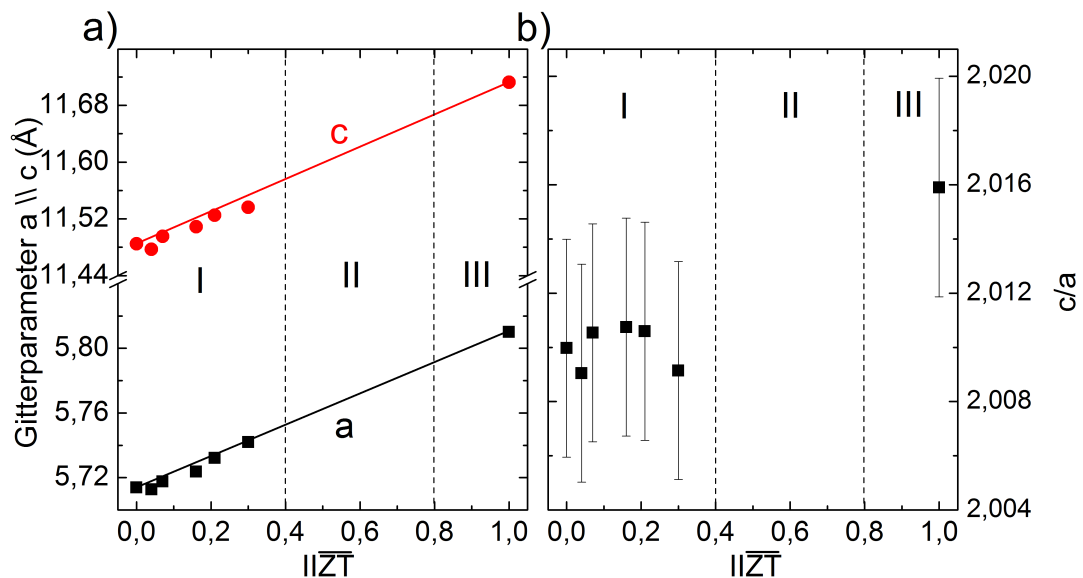


Abbildung 5.6.: a) Gitterparameter  $a$  und  $c$  und b)  $c/a$  Verhältnis der CZTISE Mischkristalle extrahiert aus den  $2\theta$  Beugungswinkeln. Die Fehlerbalken für  $c/a$  sind als Maximalfehler der Gitterparameter  $a$  und  $c$  von der Vegard'schen Regel bestimmt.

Verhältnisses der Mischkristalle ist marginal und liegt innerhalb des bestimmten Fehlerbereichs. Die größte relative Änderung des  $c/a$  Verhältnisses der CZTSe Mischkristalle bezogen auf CZTSe beträgt 0,05 %. Die CISE Schicht hat eine größere tetragonale Verzerrung als die CZTSe Mischkristalle aus Bereich I. Die relative Änderung im Vergleich zu CZTSe beträgt 0,3 %.

Abbildung 5.7 zeigt charakteristische Raman-Spektren der CZTSe Mischkristalle. Die Anregungswellenlänge beträgt  $\lambda = 532$  nm. Das Spektrum der Kesterit Probe ( $II\bar{Z}\bar{T} = 0$ ) zeigt zwei charakteristische Peaks bei  $171,1 \text{ cm}^{-1}$  und  $194,5 \text{ cm}^{-1}$  [132, 133]. Mit zunehmendem In-Anteil wird die Intensität der charakteristischen CZTSe Mode bei  $171,1 \text{ cm}^{-1}$  schwächer. Diese Schwingungsmode korrespondiert zu Cu-Zn und Cu-Sn Schwingungen, deren Anzahl durch die Ersetzung von Zink und Zinn durch Indium sinkt. Folglich sinkt die Intensität. Außerdem zeigt die Kesterit  $A_1$  Hauptschwingungsmode eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen. Diese Verschiebung wird durch die Vergrößerung der Gitterkonstante verursacht (vgl. Abbildung 5.6 a)).

Das Raman-Spektrum der  $II\bar{Z}\bar{T} = 0,51$  Probe aus Bereich II zeigt zwei  $A_1$  Schwingungsmoden. Eine  $A_1$  Mode korrespondiert zu der Selenschwingung im Kesterit Gitter

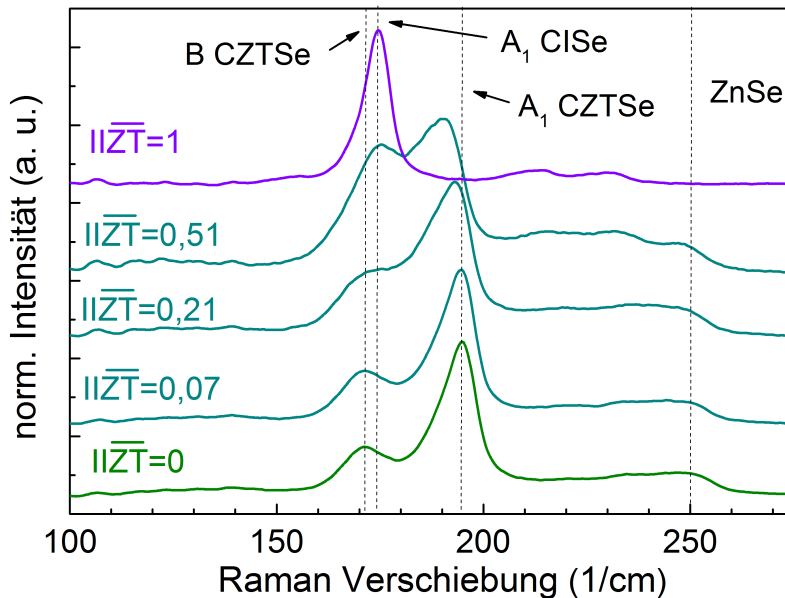


Abbildung 5.7.: Raman-Spektren von CZTSe Mischkristallen der Proben der In-Variation bestrahlt mit Laserlicht einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 532$  nm.



### 5.3. BINDUNG VON ZINK

bei  $A_1(\text{CZTSe}) = 190,7 \text{ cm}^{-1}$ . Die andere Selenschwingungsmode bei  $A_1(\text{CISE}) = 175,8 \text{ cm}^{-1}$  korrespondiert zur  $A_1$  Mode im Chalkopyrit Gitter. Die entsprechende  $A_1$  Mode der Selenschwingung im Chalkopyrit Gitter liegt für die CISE Probe bei  $174,5 \text{ cm}^{-1}$  [134].

Das Auftreten mehrerer  $A_1$  Schwingungsmoden ist für Chalkopyrit Mischsysteme nicht ungewöhnlich. Im Fall von CIS-CISE Mischungen kommt dieses Zwei-Moden-Verhalten ebenfalls vor [135]. Dabei handelt es sich um Schwingungen von zwei verschiedenen Atomen, Selen und Schwefel, innerhalb der gleichen Struktur. Die gewachsenen Schichten können somit einphasig sein und trotzdem zwei  $A_1$  Schwingungsmoden haben. Im hier vorliegenden Fall schwingt jedoch nur eine Atomsorte, welche jedoch ebenfalls zwei Moden erzeugt. Die Existenz zweier Strukturen, einer Kesterit Struktur und einer Chalkopyrit Struktur innerhalb des Mischkristalls, kann dieses Verhalten erklären. Folglich weisen alle Proben in Bereich II die Ausbildung von zwei Strukturen auf.

Die Mischungslücke für das Mischsystem CZTSe-CISE wurde mittels in-situ ADXRD zwischen  $0,44 \leq \overline{II\overline{ZT}} \leq 0,67$  bestimmt. Nach dem Verlauf der Halbwertsbreite in Abbildung 5.5 b), ist eine Vergrößerung dieses Entmischungsbereichs auf  $0,40 \lesssim \overline{II\overline{ZT}} \lesssim 0,80$  zu erwarten. Vergleichbare Ergebnisse wurden für Pulverproben aus  $\text{CuInS}_2\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  gefunden [136]. Eine andere Arbeit von Kuo an CZTISE äußert die Vermutung, dass an den unteren und oberen Schranken der Mischungslücke eine Indium-Sättigung der Kesterit Struktur bzw. eine Zink-Zinn-Sättigung der Chalkopyrit Struktur stattfindet [137].

## 5.3. Bindung von Zink

In Abschnitt 5.2 wurde gezeigt, dass durch die Integration von Indium in die Kesteritstruktur die Bildung von ZnSe verhindern kann. Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses Phänomens ist die Bildung von Zn-reichen Tetraedern. Abbildung 5.8 zeigt ausgehend vom Kesterit Tetraeder mögliche entstehende Tetraederkonfigurationen durch In-Integration. Bei der Ersetzung von Zink und Zinn durch den Einbau von zwei Indium Atomen entsteht der Chalkopyrit Tetraeder. Eine weitere Möglichkeit ist die Ersetzung von Zinn durch Indium. Dadurch muss zur Erhaltung der Oktettregel ein Kupferatom durch ein Zinkatom ersetzt werden. Somit kann mehr Zink im Gitter gebunden werden. In diesem Abschnitt soll analysiert werden, wie viel überschüssiges Zink durch Integration von Indium gebunden werden kann.

Zur Präparation von Proben mit variablem Zink Gehalt ist das  $\overline{TI\overline{ZT}}$  Verhältnis bei dieser

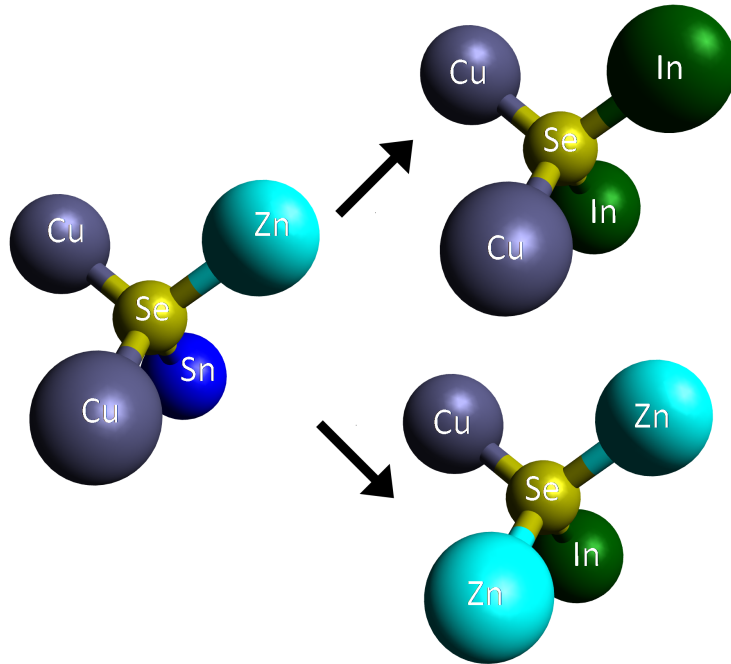


Abbildung 5.8.: Mögliche Tetraederkonfigurationen ausgehend vom Kesterit Tetraeder: Die Ersetzung von Zn und Sn durch In führt zum Chalkopyrit Tetraeder und die Ersetzung von Cu und Sn durch In und Zn zu einer weiteren Tetraederkonfiguration.

Probenserie sukzessive reduziert worden, indem die Zn Verdampfungsrate erhöht wurde. Der In-Fluss während der Präparation wurde entsprechend angepasst, um Proben mit möglichst gleichem In-Anteil  $\overline{II\bar{Z}T} \approx 0,05$  zu präparieren. In Tabelle A.6 im Anhang sind die stöchiometrischen Zusammensetzungen der Proben der Zink Variation mit zugehörigen Elementverhältnissen  $\overline{II\bar{Z}T}$ ,  $\overline{T\bar{I}\bar{Z}T}$ ,  $\bar{Z}T$  und  $\overline{CIZT}$  zusammengefasst. Die Probenpräparation erfolgt wieder nach dem Modell aus Abschnitt 3.4. Es wird jedoch das  $\overline{CIZT}$  durch das  $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Zn}]+[\text{Sn}])$  Verhältnis ( $\overline{CIZT}$ ) ersetzt. Dabei wird ein  $\overline{CIZT}_2 = 0,90$  Elementverhältnis angestrebt. Die EDX Analyse zeigt jedoch, dass die Zn-reichste Probe mit dem kleinsten  $\overline{T\bar{I}\bar{Z}T}$  einen deutlich reduzierten Cu-Anteil von  $\overline{CIZT} = 0,50$  aufweist. Dieser Fehler entsteht durch die extrem Zn-reiche Präparation, welche außerhalb des Bereichs liegt, in welchem das  $\overline{CIZT}$  Verhältnis mit dem verwendeten Modell eingestellt werden kann.

Die Abbildungen 5.9 a) und b) zeigen den Beugungswinkel  $2\theta$  bzw. die Halbwertsbreite  $\omega_0$  des 112 und 220/204 Beugungspeaks der Probenserie in Abhängigkeit vom  $\overline{T\bar{I}\bar{Z}T}$  Verhältnis. Abbildung 5.10 zeigt Diffraktogramme des 220/204 Beugungspeaks der CZ-

### 5.3. BINDUNG VON ZINK

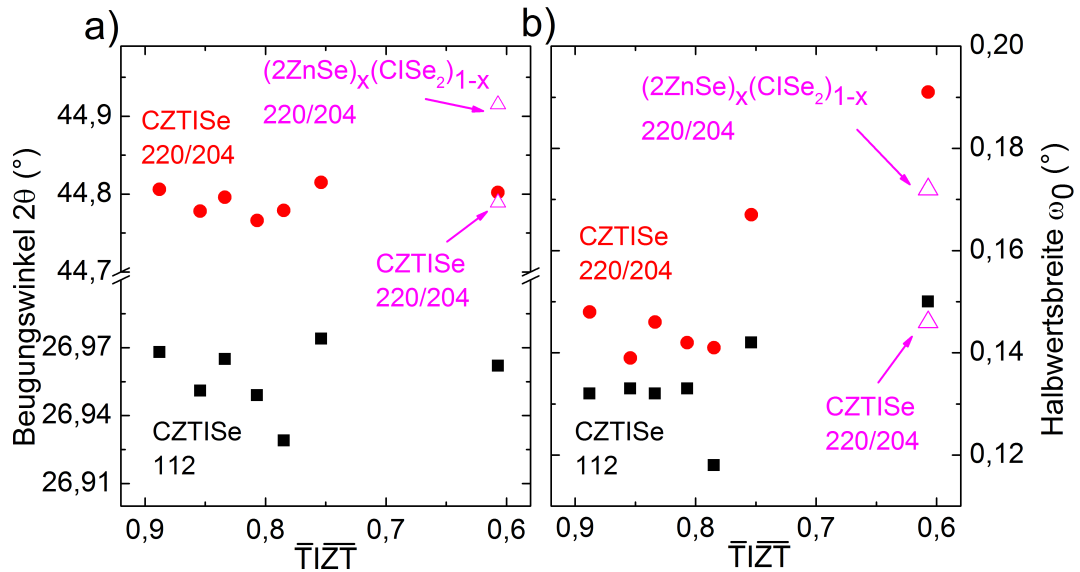


Abbildung 5.9.: a) Beugungswinkel  $2\theta$  und b) Halbwertsbreite  $\omega_0$  des 112 und 220/204 Beugungspeaks aufgenommen bei einer Temperatur von  $T_{Sub} = 500$  °C. Der 220/204 Peak der  $\overline{TIZT} = 0,61$  Probe ist mit einem (roter Punkt) und mit zwei Peaks (magenta Dreieck) angepasst worden.

TlSe Mischverbindungen für Proben mit einem  $\overline{TIZT}$  Verhältnis von 0,89; 0,78; 0,75 und 0,61. Zusätzlich ist zum Vergleich der ZnSe Fit einer CZTSe Probe eingezeichnet. Dabei stimmen die Beugungsreflexe der Proben mit  $\overline{TIZT} = 0,89$  (Abbildung 5.10 a)) und  $\overline{TIZT} = 0,78$  (Abbildung 5.10 b)) nahezu perfekt überein. Es ist keine Verschiebung oder Verbreiterung des Peaks erkennbar. Diese Charakteristik ist für alle Proben bis zu einem  $\overline{TIZT}$  von 0,78 in Abbildung 5.9 zutreffend.

Die Probe mit dem größten Zinküberschuss  $\overline{TIZT} = 0,61$  (Abbildung 5.10 d)) zeigt jedoch eine starke Verbreiterung des 220/204 Peaks bei Anpassung mit einem Peak, was in Abbildung 5.9 b) durch den roten Kreis markiert ist. Diese Verbreiterung kann wiederum durch eine Phasenseparation verursacht sein. Im Diffraktogramm in Abbildung 5.10 d) sind zwei Phasen für diesen Peak angepasst. Der Hauptreflex bei einem Winkel von  $2\theta = 44,81^\circ$  bleibt erhalten. Jedoch ist die Bildung eines Nebenpeaks bei  $2\theta = 44,91^\circ$  erkennbar. Diese Anpassung ist in Abbildung 5.9 (magenta) dargestellt. Die Probe mit einem  $\overline{TIZT}$  von 0,75 zeigt in Abbildung 5.9 b) ebenfalls eine Verbreiterung des 112 und 220/204 Beugungspeaks. Dies ist ebenso in Abbildung 5.10 c) erkennbar.

Somit scheint die CZTSe Mischverbindung einen gewissen Überschuss an Zink binden

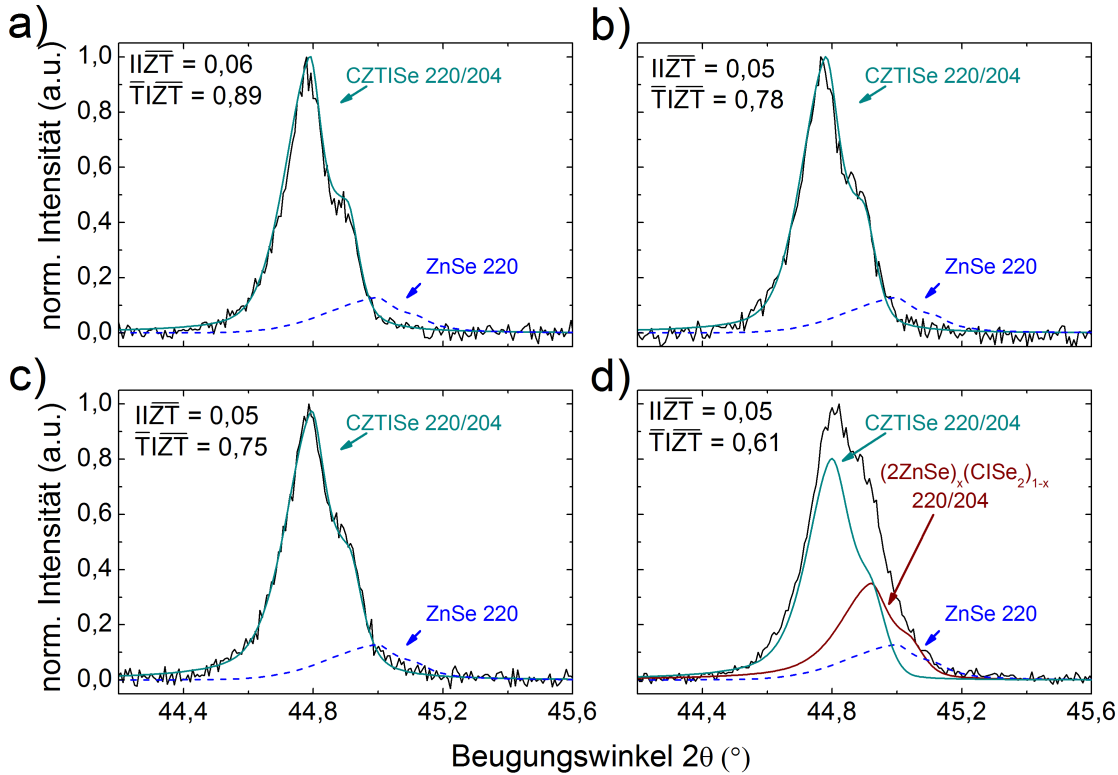


Abbildung 5.10.: Diffraktogramme von Proben der Zink-Variation: Das  $II\bar{Z}\bar{T}$  Verhältnis der Proben ist nahezu konstant ( $II\bar{Z}\bar{T} \approx 0,05$ ), während das  $\bar{T}I\bar{Z}\bar{T}$  Verhältnis von a) nach d) kleiner wird, d.h. die Proben werden Zn-reicher.

zu können. Dafür wird weniger Kupfer in den Kristall integriert, wodurch das  $CIZT$  Verhältnis sinkt (siehe Tabelle A.6). Bei zu großem Zn-Überschuss erfolgt jedoch wieder eine Aufspaltung in zwei Phasen. Die 2. Phase ist jedoch kein reines ZnSe. Der beobachtete Beugungspeak bei einem Winkel von  $2\theta = 44,91^\circ$  entspricht nicht dem 220 Beugungswinkel  $2\theta_{220}(\text{ZnSe}) = 45,00^\circ$  des ZnSe der CZTSe Präparation (Abschnitt 4.1). Somit muss die Bildung einer weiteren Mischkristallverbindung mit ZnSe erfolgen. Eine Möglichkeit dafür ist die Bildung eines  $(2\text{ZnSe})_x(\text{CuInSe}_2)_{1-x}$  Mischkristalls.

Zur Verifizierung der in-situ ADXRD Daten sind in Abbildung 5.11 Messungen mit Raman-Spektroskopie der einphasigen  $\bar{T}I\bar{Z}\bar{T} = 0,78$  und der zweiphasigen  $\bar{T}I\bar{Z}\bar{T} = 0,61$  CZTSe Probe, sowie einer CZTSe Referenzprobe dargestellt. Es wurde eine Anregungswellenlänge von  $\lambda = 442 \text{ nm}$  genutzt. Beide CZTSe Mischkristallproben zeigen die CZTSe Moden 1. und 2. Ordnung wie schon die Probe in Abbildung 5.3 b). Die Moden 1. und

## 5.4. PHASENDIAGRAMM

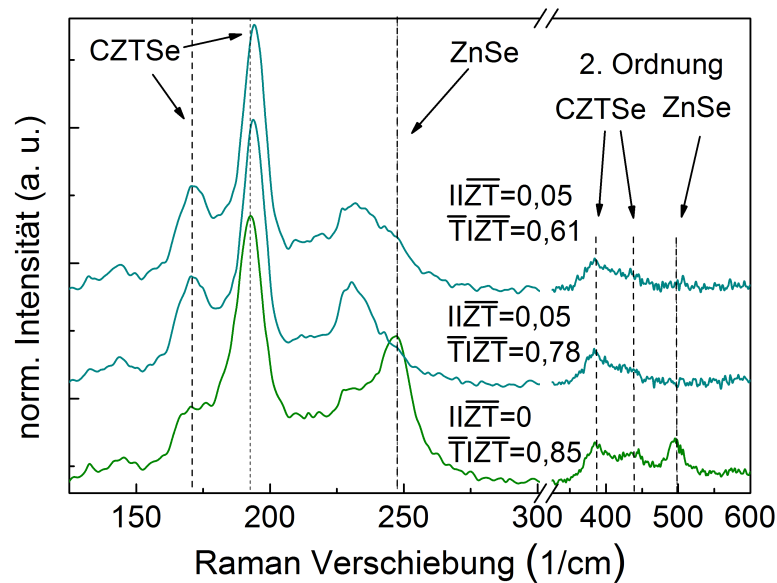


Abbildung 5.11.: Raman-Spektren eines CZTSe und zweier CZTSe Kristalle der Zn-Variation bestrahlt mit Laserlicht einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 442 \text{ nm}$ .

2. Ordnung des ZnSe bei  $250 \text{ cm}^{-1}$  und  $500 \text{ cm}^{-1}$  sind bei den CZTSe Proben im Gegensatz zur CZTSe Probe nicht ausgeprägt. Somit können auch die Raman-Spektren keinen Hinweis auf die Existenz einer ZnSe Phase für die CZTSe Probenserie der Zn-Variation erbringen.

## 5.4. Phasendiagramm

### Experimentelle Bestimmung

Die in Abschnitt 5.2 und 5.3 präparierten Probenserien haben gezeigt, dass es im Mischkristallsystem CZTSe-CISe in bestimmten Mischungsverhältnissen zu einer Phasenseparation kommt. Da alle Proben mit Cu-arter Endstöchiometrie präpariert wurden, ist  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  keine mögliche sekundäre Phase. Auch  $\text{SnSe}_2$  und  $\text{CTSe}$  scheiden aufgrund der hohen Substrattemperatur und Zn-reichen Präparationsbedingungen aus.  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ist eine weitere mögliche sekundäre Phase. Co-verdampfte  $\text{In}_2\text{Se}_3$  Schichten zeigen eine bevorzugte 110 Orientierung bei einem Beugungswinkel von  $2\theta = 25^\circ$  [141]. Mittels in-situ ADXRD konnte jedoch kein  $\text{In}_2\text{Se}_3$  110 Beugungspeak detektiert werden (Abbildung

5.1). Eine binäre Sekundärphase mit Indium wird somit nicht gebildet.

Somit spannen CZTSe, CISe und ZnSe ein mögliches Phasendreieck für das CZTSe System auf. Abbildung 5.12 zeigt das pseudo-ternäre Phasendreieck für das CZTSe Mischkristallsystem mit allen präparierten Proben der In-Variation (Abschnitt 5.2) und der Zn-Variation (Abschnitt 5.3). Die Proben der Zn-Variation aus Abbildung 5.10 sind entsprechend mit a - d markiert.

Dabei besteht jedoch das Problem, dass Zn in zwei Phasen in jeweils unterschiedlichem stöchiometrischen Anteil gebunden ist. Außerdem beachtet diese Darstellung der Phasenbeziehung nur die Gruppe II, III und IV Elemente. Die Möglichkeit der Bildung von beispielsweise Cu-Leerstellen im CZTSe und CISe wird vernachlässigt. Diese Stöchio-

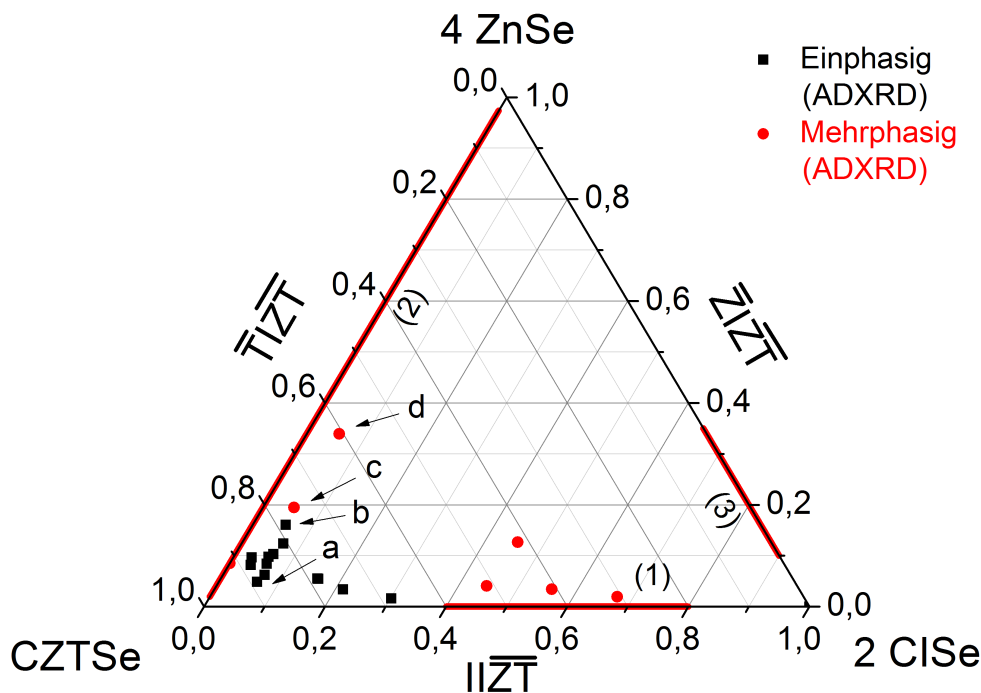


Abbildung 5.12.: Pseudo-ternäres Phasendiagramm des Cu-armen, Zn-reichen CZTSe Systems mit möglichen sekundären Phasen CZTSe, CISe und ZnSe. Die rot markierten Proben und Bereiche kennzeichnen Entmischungen. Die Entmischungsbereiche auf den Achsen sind aus Literaturdaten der Mischsysteme der Achsen entnommen (1): Abschnitt 5.2 und Ref. [136]; (2): Ref. [74]; (3): Ref. [138, 139, 140]. Die Proben aus Abbildung 5.10 sind entsprechend der Bildnummerierung von a-d markiert.

#### 5.4. PHASENDIAGRAMM

metrieabweichung kann für CZTSe 1-2 % [73, 74, 71, 131, 142] und für CISE bis zu 4 % betragen [143, 144]. Sämtliche stöchiometrischen Abweichungen werden für diese Darstellung jedoch zur Vereinfachung nicht berücksichtigt.

Außerdem wird davon ausgegangen, dass im CZTSe der Anteil an gebundenem Zn dem Sn-Anteil entspricht und beide zusammen 25 % Anteil im CZTSe haben (nachfolgend  $\bar{T} \equiv 2[\text{Sn}]$ ). Der stöchiometrische Anteil von In im CISE ist ebenfalls 25% (nachfolgend  $I \equiv [\text{In}]$ ), wodurch CZTSe und CISE direkt in Bezug zueinander gesetzt werden können. Sämtliches nicht in CZTSe gebundenes Zn kann ZnSe ausbilden und ist als die Differenz aus Zn- und Sn-Anteil definiert. Der stöchiometrische Anteil von Zn im ZnSe beträgt jedoch 50 %. Um einen Bezug dieser Phase zum CZTSe und CISE zu schaffen, muss der im ZnSe gebundene Zn Anteil halbiert werden (nachfolgend  $\bar{Z} \equiv ([\text{Zn}]-[\text{Sn}])/2$ ). Zur Konstruktion des Phasendiagramms bestehend aus drei unabhängigen Koordinaten wird nun der Ausdruck  $I\bar{Z}\bar{T} := [\text{In}] + ([\text{Zn}] - [\text{Sn}])/2 + 2[\text{Sn}]$  definiert. Die Verhältnisse  $I\bar{I}\bar{Z}\bar{T}$ ,  $\bar{T}\bar{I}\bar{Z}\bar{T}$  und  $\bar{Z}\bar{I}\bar{Z}\bar{T}$  dienen als unabhängige Koordinaten und definieren jeden Punkt im Phasendiagramm in Abbildung 5.12.

Die Kanten des Phasendreiecks beinhalten weitere Mischsysteme, welche teilweise bereits in der Vergangenheit von anderen Gruppen analysiert wurden. Das Mischverhalten von CZTSe-ZnSe ist bekannt [74]. Einphasige CZTSe Mischkristalle unter Zn-reichen Bedingungen sind nur mit einer stöchiometrischen Abweichung von 1 % möglich (Abschnitt 2.1). Der Grund dafür ist die hohe Stabilität des ZnSe [145]. Ein kleiner Mischungsbereich nahe des ZnSe existiert ebenfalls [74, 73].

Die Kante 2CISE-4ZnSe beschreibt die Mischung ohne Sn. Bei diesem Mischsystem wurde bereits in der Vergangenheit eine Mischungslücke zwischen  $0,1 < \bar{Z}/I\bar{Z}\bar{T} < 0,35$  beobachtet [138, 139, 140]. Der Mischungsbereich nahe dem CISE bildet dabei eine Chalkopyrit Struktur und nahe dem ZnSe eine Zinkblende Struktur aus. Im Entmischungsbereich sind beide Strukturen gebildet. Das Mischsystem CZTSe-2CISE wurde in Abschnitt 5.2 analysiert.

Auffällig ist, dass der Einbau von geringen Mengen an Indium die Präparation von einphasigen Proben auch nahe der CZTSe-ZnSe Achse ermöglicht. Eine Entmischung erfolgt jedoch auch hier für sehr Zn-reiche Proben mit  $ZT \geq 2,03$  (c,d).

## Theoretische Bestimmung

Erst theoretische Daten konnten die experimentellen Ergebnisse bestätigen. In Ref. [146] wurden ab initio Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Bestimmung der thermodynamischen Stabilität in Abhängigkeit von der Zusammensetzung durchgeführt. Die Stabilität einer Phase wird dabei durch die Bildungsenergie im Hinblick auf alle anderen konkurrierenden Phasen betrachtet. Diese Ergebnisse der ab initio Rechnungen aus Ref. [146] sind in Abbildung 5.13 in einem Phasendiagramm für das CZTISE Mischkristallsystem dargestellt. Die farbliche Kontur markiert die Stabilität des CZTISE Mischkristalls von stabil (schwarz) bis instabil (weiß). In Übereinstimmung mit bisherigen Ergebnissen ist die Achse CZTSe-ZnSe abseits der Ecken instabil, was bei der CZTSe Präparation unter Zn-reichen Bedingungen zur Bildung von ZnSe führt. Weiterhin kann einphasiges Zn-reiches CZTSe gebildet werden, wenn kleine Anteile von CISE in den Mischkristall integriert werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten. Die theoretischen Rechnungen zeigen, dass der Homogenitätsbereich nahe des CZTSe für geringe In-Anteile stabil bis zu einem Verhältnis von  $\overline{TIZT}$

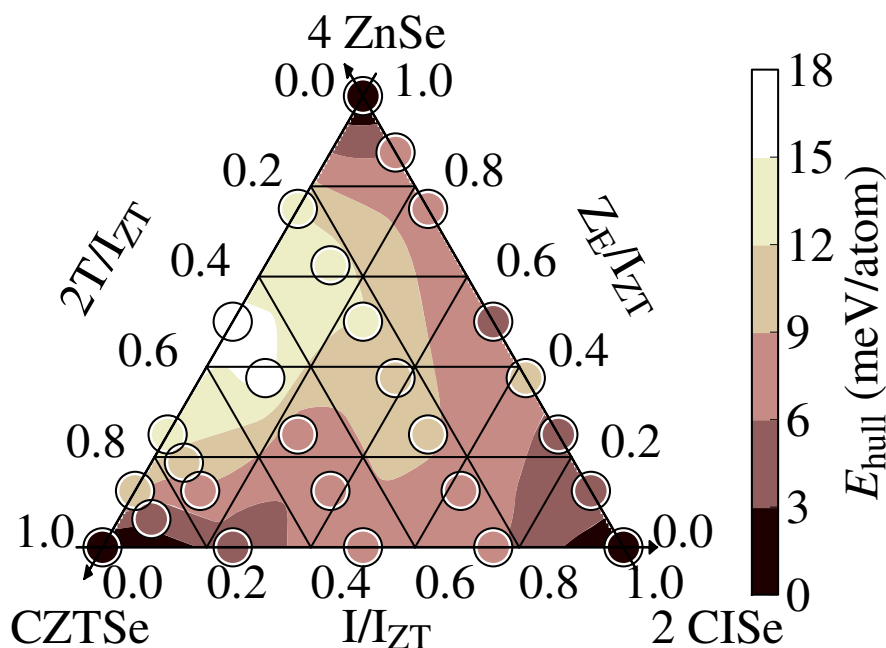


Abbildung 5.13.: CZTISE Phasendiagramm mit berechneter thermodynamischer Stabilität von CZTISE aus Ref. [146] übernommen. Die Kontur markiert die Stabilität von stabil (rot) bis instabil (weiß). Die Skalen entsprechen denen in Abbildung Fig:CZTISE-Phasendiag.



#### 5.4. PHASENDIAGRAMM

= 0,85 ist. Dies entspricht einem Zn-Überschuss von  $ZT = 1,4$ . Die Mischungslücke auf der CZTSe-CISe Achse konnte ebenfalls bestätigt werden. Generell gilt, dass durch die weitere Erhöhung des In-Gehalts im CZTISE bis zur CZTSe-CISe Mischungslücke auch entsprechend mehr Zn ( $ZT > 1,4$  bzw.  $\overline{TI\overline{ZT}} < 0,85$ ) in den Mischkristall integriert werden kann, ohne eine Phasenbildung von ZnSe hervorzurufen.

## 6. Mischkristall CZTSe-CGSe

In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass die Bildung einphasiger Mischkristalle aus CZTSe möglich ist. CIGSe hat allerdings eine Bandlücke von  $E_G = 1,04$  eV [67]. Mischungen zwischen CZTSe und CIGSe sollten daher diese Bandlücke nicht überschreiten. Dies ist jedoch deutlich unterhalb der theoretisch optimalen Bandlücke von  $E_g = 1,3$  eV [147] und unterhalb der realen optimierten Bandlücke für CIGSe mit  $E_g(\text{CIGSe}) = 1,15$  eV [1].

In diesem Kapitel werden Mischung zwischen CZTSe-CGSe analysiert, da CGSe eine Bandlücke von 1,7 eV [67] hat. Dies könnte die Bandlücke eines CZTGSe Mischkristalls erhöhen. Außerdem soll analysiert werden, ob die Bildung von ZnSe im CZTGSe Mischkristall, ähnlich wie im CZTSe, verhindert wird. Die Probenpräparation erfolgt analog zu den Präparationen der CZTSe (Abschnitt 5.1) und CZTSe Schichten (Abschnitt 4.2). Dabei wird Gallium wie Zink und Zinn in beiden Wachstumsstufen verdampft.

Dazu wird in Abschnitt 6.1 zunächst das Wachstum eines CZTGSe Mischkristalls analysiert. In Abschnitt 6.2 folgt eine Analyse der Abhängigkeit des CZTGSe Mischkristalls vom Ga-Gehalt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 6.3 zu einem Phasendiagramm zusammengeführt.

### 6.1. Wachstum des CZTGSe Mischkristalls

Abbildung 6.1 zeigt die farbcodierte Darstellung der in-situ Diffraktogramme, die transiente Intensitätsentwicklung der 220/204 Beugungspeaks und die Laserlichtsignale mit den Temperaturprofilen der Präparation eines CZTGSe Mischkristalls mit einem Verhältnis von  $GG\bar{Z}\bar{T} = 0,09$ .  $GG\bar{Z}\bar{T}$  beschreibt das Verhältnis von  $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+([\text{Zn}]-[\text{Sn}]/2)+2[\text{Sn}])$  und hat im CZTSe-CGSe Mischsystem die analoge Bedeutung des  $II\bar{Z}\bar{T}$  im CZTSe-CIGSe Mischkristall. In Abbildung 6.2 sind charakteristische Ausschnitte normierter Diffraktogramme der in Abbildung 6.1 markierten Wachstumsstadien dargestellt. Die hier gezeigte Probe ist Zn-reich präpariert worden ( $\bar{T}G\bar{Z}\bar{T} = 0,83$ ). Die exakte Zusammensetzung der Probe kann in Tabelle A.7 im Anhang gefunden werden.

Das Wachstum des CZTGSe Mischkristalls beginnt im Stadium 1B ohne das initiale Wachstum binärer Phasen. Das Wachstum der CZTGSe Phase und der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  Phase in den Stadien 1B, 2A und 2B erfolgt analog zum CZTSe (Abschnitt 4.2) und CZTSe (Abschnitt 5.1) Wachstum. Durch eine Verkleinerung der Gitterkonstante wird der CZTGSe Beugungspeak zu größeren  $2\theta$  Winkeln verschoben. Es kommt zu einer Überlappung mit

## 6.1. WACHSTUM DES CZTGSe MISCHKRISTALLS

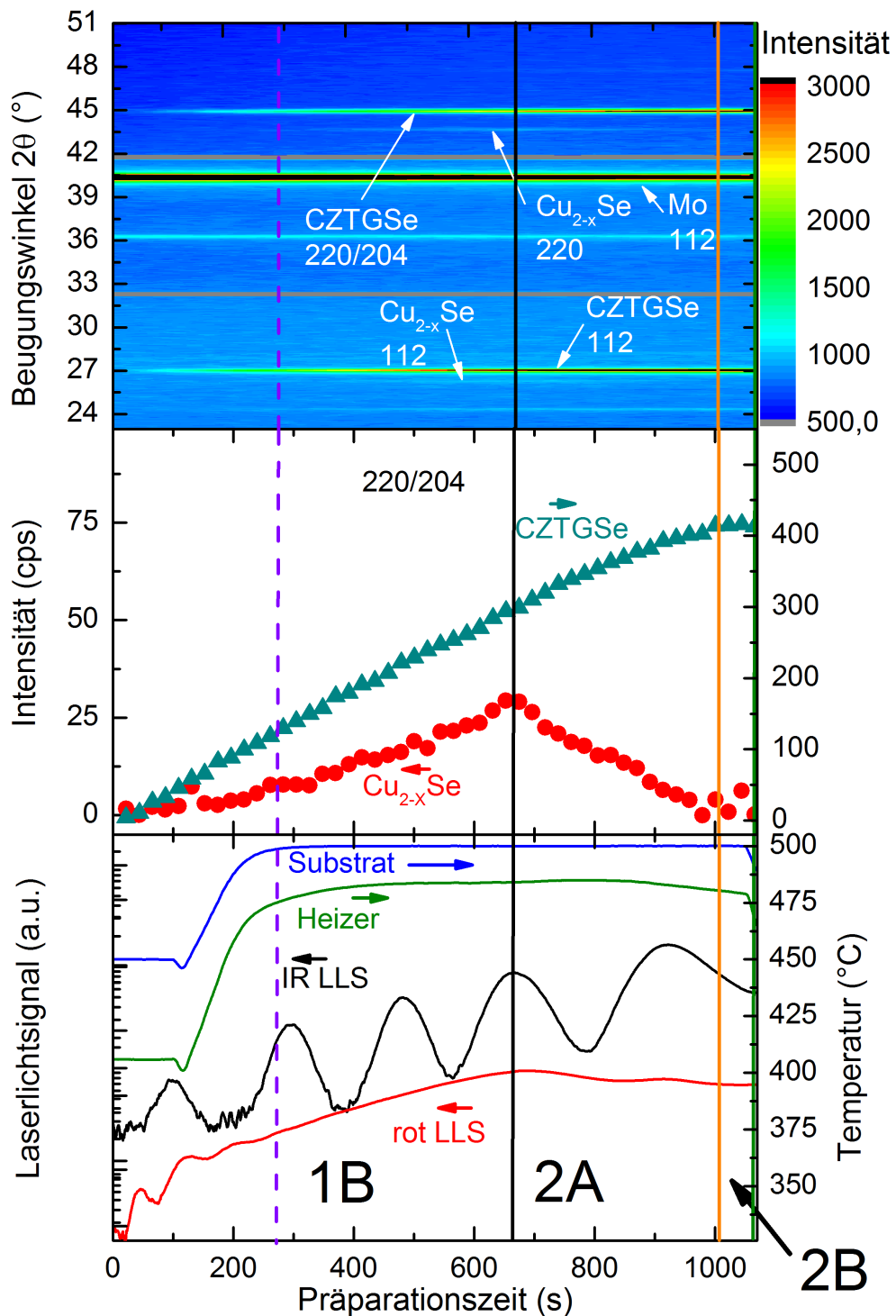


Abbildung 6.1.: Präparationsprozess eines CZTGSe Mischkristalls ( $\overline{GGZT} = 0,09$  und  $\overline{TGZT} = 0,83$ ) mit markierten Endpunkten der Wachstumsstufen 1B (schwarz), 2A (orange) und 2B (grün): Farbcodierte transiente Darstellung der in-situ Diffraktogramme, transiente Intensitätsentwicklung der 220/204 Beugungspeaks und Laserlichtsignale mit Temperaturprofilen.

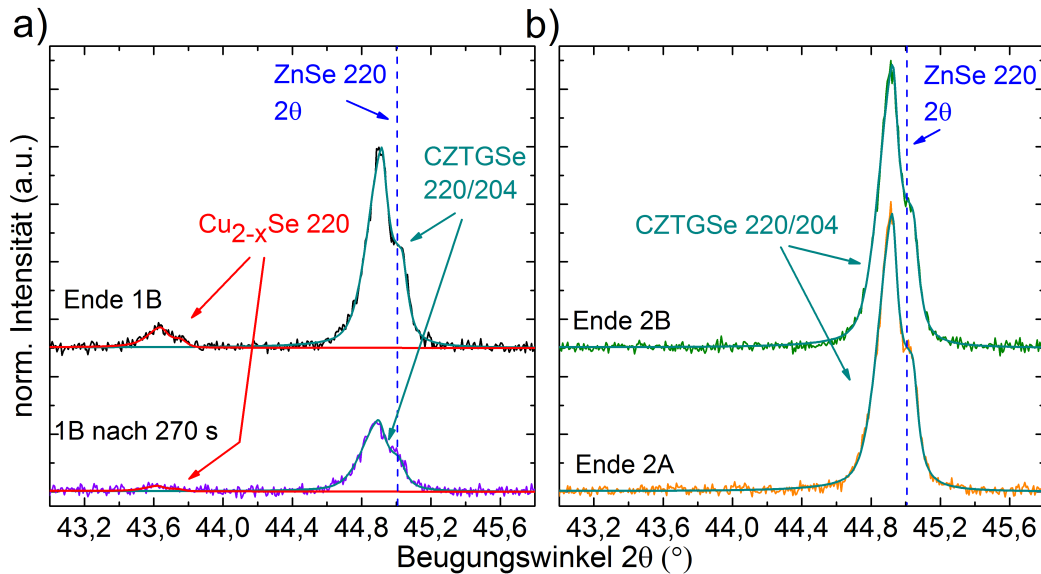


Abbildung 6.2.: Diffraktogramme mit angepassten  $K_{\alpha}$ -Doublet Profilen des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  220 und CZTGeSe 220/204 a) nach 270 s Wachstum in Stadium 1B (violett) und am Ende von 1B (schwarz) sowie b) am Ende von 2A (orange) und von 2B (grün). Normierung auf das Diffraktogramm am Ende von 2B.

dem 220 ZnSe Peak. Die erwartete  $2\theta$  Position des 220 ZnSe Peaks ist zum Vergleich markiert. Somit ist die separate Detektion eines isolierten ZnSe Beugungspeaks in den Diffraktogrammen in Abbildung 6.2 nicht möglich.

Zur Identifikation einer separat gebildeten ZnSe Phase kann wiederum Raman-Spektroskopie unter Nutzung eines Lasers mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 442 \text{ nm}$  genutzt werden. Abbildung 6.3 zeigt die Raman-Spektren einer CZTSe und der CZTGeSe Probe mit  $GG\bar{Z}\bar{T} = 0,09$ , sowie einer ZnSe Referenzprobe. Die CZTSe Probe zeigt wie schon in Abbildung 5.3 b) CZTSe und ZnSe Moden 1. und 2. Ordnung. Die CZTGeSe Probe hingegen zeigt nur die CZTSe Moden 1. und 2. Ordnung. Die ZnSe Mode 2. Ordnung bei  $500 \text{ cm}^{-1}$  ist nicht ausgebildet. Die Mode 1. Ordnung bei  $250 \text{ cm}^{-1}$  überlappt mit möglichen Ga Schwingungsmoden [134]. Somit kann mittels Raman-Spektroskopie die Bildung einer ZnSe Phase im  $GG\bar{Z}\bar{T} = 0,09$  CZTGeSe Mischkristall nicht gefunden werden werden.

## 6.2. GALLIUM VARIATION

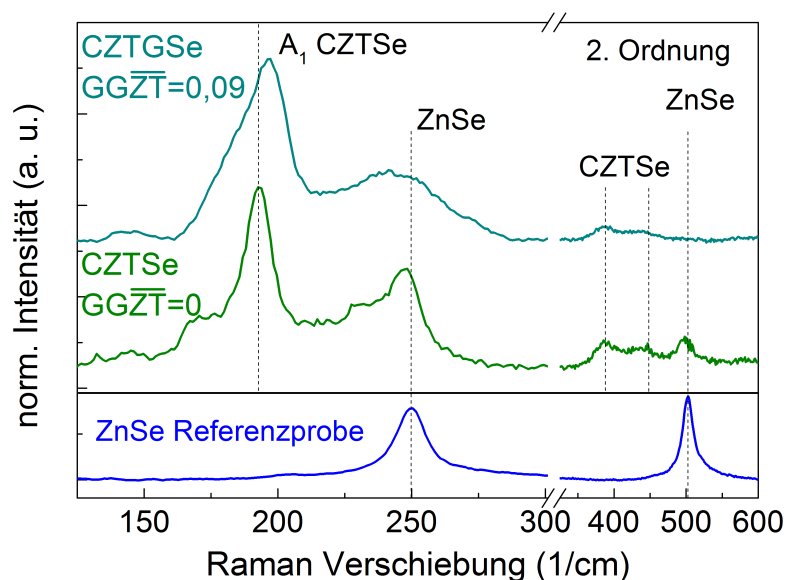


Abbildung 6.3.: Raman-Spektrum eines CZTSe und CZTGSe Kristalls mit  $GG\bar{Z}\bar{T} = 0,09$  bestrahlt mit Laserlicht einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 442$  nm. Beide Proben wurden Zn-reich ( $ZT \geq 1,33$ ) präpariert.

## 6.2. Gallium Variation

In diesem Abschnitt werden CZTSe-CGSe Mischkristalle mit variierendem Ga-Gehalt  $GG\bar{Z}\bar{T}$  bezüglich ihres Mischverhaltens analysiert. Die Präparation erfolgte unter Zn-reichen Wachstumsbedingungen mit  $ZT \geq 1,22$ . Die Zusammensetzungen der präparierten CZTGSe Proben dieser Serie sind anhand des  $GG\bar{Z}\bar{T}$  Verhältnisses im Anhang in Tabelle A.7 zusammengefasst. Abbildung 6.4 a) zeigt die  $2\theta$  Beugungswinkel der 112, 220 und 204 Reflexe der Verbindungen im Mischsystem CZTSe-CGSe in Abhängigkeit vom Gallium Anteil  $GG\bar{Z}\bar{T}$ . Die zugehörigen Halbwertsbreiten  $\omega_0$  sind in Abbildung 6.4 b) dargestellt. Abbildung 6.5 a)-d) zeigt Diffraktogramme der 220/204 Beugungsreflexe von charakteristischen CZTGSe Proben. Dabei dient Abbildung 6.5 a) als Referenz für die Chalkogenide CZTSe und CGSe ohne Mischung, während in den Abbildungen 6.5 b)-d) Mischkristalle mit sukzessive erhöhtem Ga-Gehalt  $GG\bar{Z}\bar{T}$  dargestellt sind. Für geringe Ga-Anteile in Bereich I kommt es zu einer Verschiebung der 112 und 220/204 CZTGSe Beugungspeaks. Die Änderung erfolgt entsprechend der Vegard'schen Regel in Abhängigkeit vom  $GG\bar{Z}\bar{T}$ . Der 220 und 204 Beugungsreflex der CZTGSe Proben mit einem  $GG\bar{Z}\bar{T} \leq 0,1$  überlappen in den Diffraktogrammen (Abbildung 6.5 b)), genau wie

die CZTSe Beugungspeaks (Abbildung 6.5 a)). In diesem Bereich bleiben die Halbwertsbreiten von  $\omega_0(112) \approx 0,12^\circ$  und  $\omega_0(220/204) \approx 0,15^\circ$  unverändert.

Ab einem Galliumgehalt von  $GG\bar{Z}\bar{T} > 0,1$  kann die Aufspaltung des 220 und 204 CZTGSe Beugungspeaks mittels in-situ ADXRD beobachtet werden. Abbildung 6.5 c) zeigt diese Aufspaltung des 220 und 204 Peaks anhand der Probe mit einem  $GG\bar{Z}\bar{T}$  von 0,27. Diese Separation des 220 und 204 Peaks ist für CZTSe nicht erkennbar, ist jedoch bei der CGSe Probe in Abbildung 6.5 a) ebenso zu sehen. Eine signifikante Änderung der Halbwertsbreiten  $\omega_0$  ist bis zu einem  $GG\bar{Z}\bar{T}$  von 0,3 jedoch nicht erfassbar.

Für einen größeren Ga-Gehalt als  $GG\bar{Z}\bar{T} > 0,3$  erfolgt eine Verbreiterung der Beugungspeaks im gesamten Bereich II. Die Ursache dieser Verbreiterung kann basierend auf den Erkenntnissen aus Abschnitt 5.2 in einer Phasenseparation liegen. Abbildung 6.5 d) zeigt diese Verbreiterung anhand der Probe mit einem  $GG\bar{Z}\bar{T}$  von 0,74. Die Bildung einer CGSe-basierenden Chalkopyrit Struktur zusätzlich zur Kesterit Struktur im CZTGSe Mischkristall ist somit wahrscheinlich. Außerdem ist die fortlaufende Verschiebung des Peaks sowie die weitere Separation des 220 und 204 Beugungspeaks zu erkennen. Diese ist im Vergleich zur  $GG\bar{Z}\bar{T} = 0,27$  Probe in Abbildung 6.5 c) viel stärker ausgeprägt. Lediglich die Aufspaltung der 220 und 204 Beugungspeaks der CGSe Probe ist noch größer.

Der Entmischungsbereich für das System CZTSe-CGSe kann mittels in-situ ADXRD

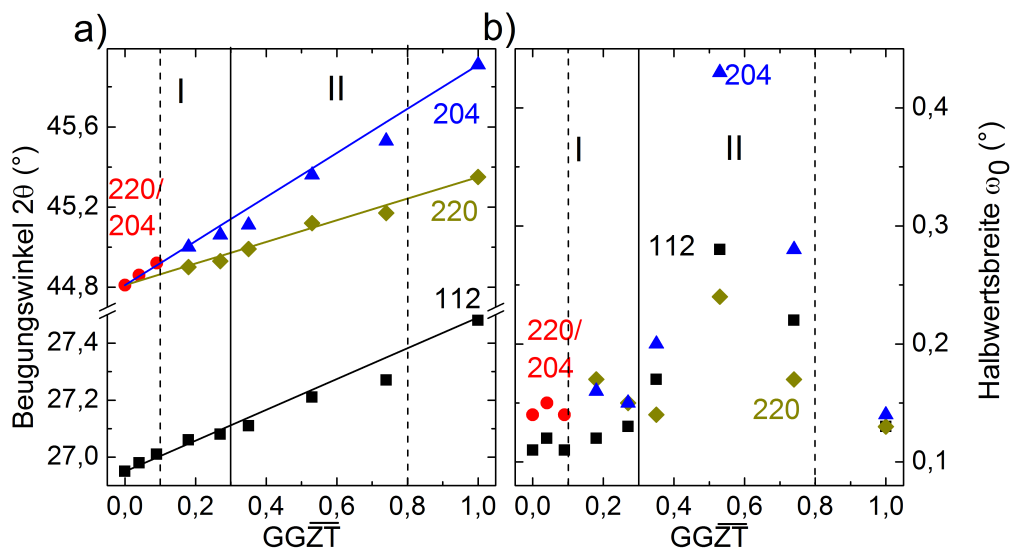


Abbildung 6.4.: a) Beugungswinkel  $2\theta$  und b) Halbwertsbreite  $\omega_0$  der 112, 220 and 204 Beugungspeaks in Abhängigkeit vom Ga-Gehalt  $GG\bar{Z}\bar{T}$ .

## 6.2. GALLIUM VARIATION

zwischen  $0,35 \leq \overline{GGZT} \leq 0,74$  bestimmt werden. Dem Verlauf der Halbwertsbreite nach zu urteilen, ist eine Ausdehnung dieses Bereichs auf  $0,30 \lesssim \overline{GGZT} \lesssim 0,80$  zu erwarten. Damit wäre die Mischungslücke größer als im CZTSe-CISe System.

Abbildung 6.6 a) zeigt die aus den Beugungswinkeln  $2\theta$  mittels Gleichung 2.40 und 2.38 extrahierten Gitterparameter  $a$  und  $c$ , und in b) ist das  $c/a$  Verhältnis dargestellt. Eine exakte Bestimmung der Gitterparameter der Proben in Bereich II ist jedoch nicht möglich.

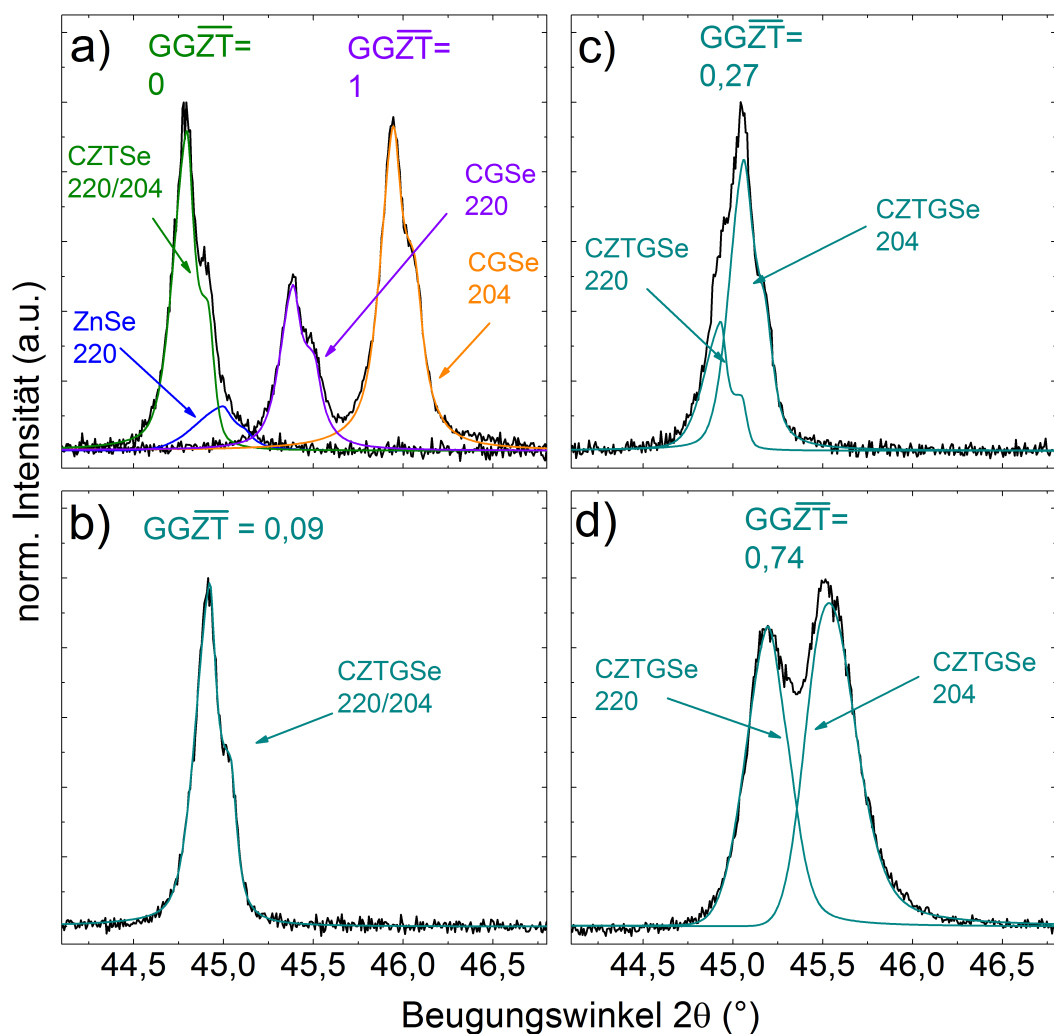


Abbildung 6.5.: Normierte Diffraktogramme der 220 und 204 Beugungspeaks einiger charakteristischer CZTGSe Proben mit einem  $\overline{GGZT}$  von b) 0,09; c) 0,37 und d) 0,74 im Vergleich zu a) CZTSe und CGSe. Die Normierung erfolgt auf den 220/204 bzw. 204 Peak.

Dies ist bedingt durch die Verzerrung der Peakform aufgrund der Bildung zweier Phasen und der zusätzlichen Aufspaltung des 220 und 204 Peaks. Die Gitterkonstanten der Proben in Bereich I ändern sich gemäß der Vegard'schen Regel in Abhängigkeit vom  $GG\bar{Z}\bar{T}$ . Das  $c/a$  Verhältnis der CZTGSe Mischkristalle ist für die Proben mit  $GG\bar{Z}\bar{T} < 0,1$  nahezu gleich dem Wert für CZTSe. Die größte relative Änderung beträgt 0,04 %. Für die Proben im Bereich  $0,1 \leq GG\bar{Z}\bar{T} < 0,3$  kommt es zu einer sprunghaften Verkleinerung des  $c/a$  Verhältnisses, in Folge dessen die Separation des 220 und 204 Beugungspeaks beobachtbar wird. Die größte relative Änderung des  $c/a$  Verhältnisses im Vergleich zum CZTSe beträgt 0,66 %. Das  $c/a$  Verhältnis von CGSe ist mit  $c/a = 1,962$  jedoch das kleinste und weist eine relative Verkleinerung von 2,28 % bezogen auf CZTSe auf.

Abbildung 6.7 zeigt charakteristische Raman-Spektren von den Proben der Ga-Variation. Die CGSe Probe zeigt die charakteristische Chalkopyrit  $A_1$  Mode bei  $183,9 \text{ cm}^{-1}$  [134]. Das Raman-Spektrum der CZTSe Probe zeigt wiederum die CZTSe Peaks bei  $171,1 \text{ cm}^{-1}$  und  $194,5 \text{ cm}^{-1}$  [132, 133]. Mit zunehmendem Ga-Anteil wird die Intensität der charakteristischen CZTSe Mode bei  $171,1 \text{ cm}^{-1}$ , welche zu Cu-Zn und Cu-Sn Schwingungen korrespondiert, schwächer (vgl.  $GG\bar{Z}\bar{T} = 0,09$ ). Dies wird durch die Besetzung von Zn- und Sn-Gitterplätzen durch Ga-Atome verursacht. Die Probe mit  $GG\bar{Z}\bar{T}$  von 0,18 zeigt

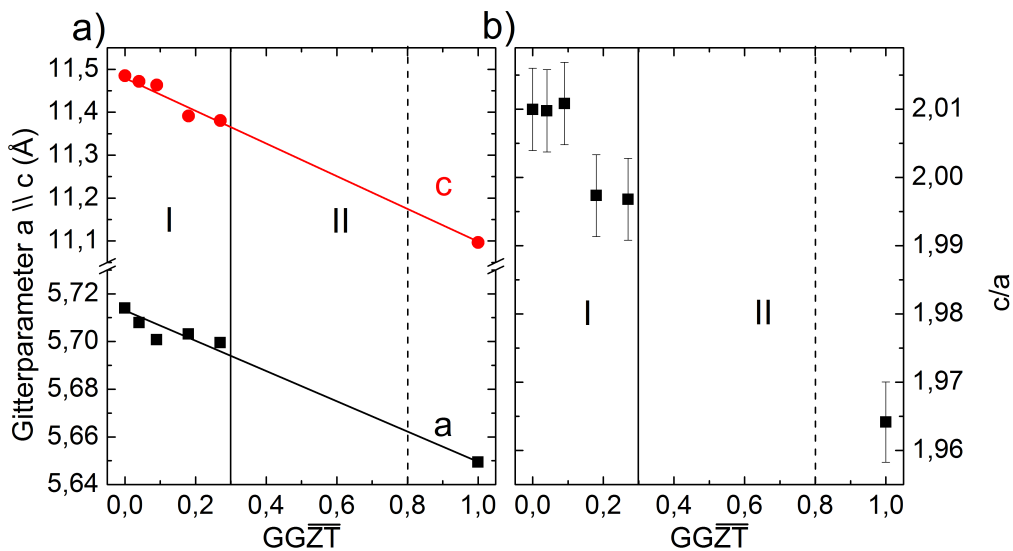


Abbildung 6.6.: a) Gitterparameter  $a$  und  $c$  und b)  $c/a$  Verhältnis der CZTGSe Mischkristalle extrahiert aus den  $2\theta$  Beugungswinkeln. Die Fehlerbalken für  $c/a$  sind als Maximalfehler der Gitterparameter  $a$  und  $c$  von der Vegard'schen Regel bestimmt.



## 6.2. GALLIUM VARIATION

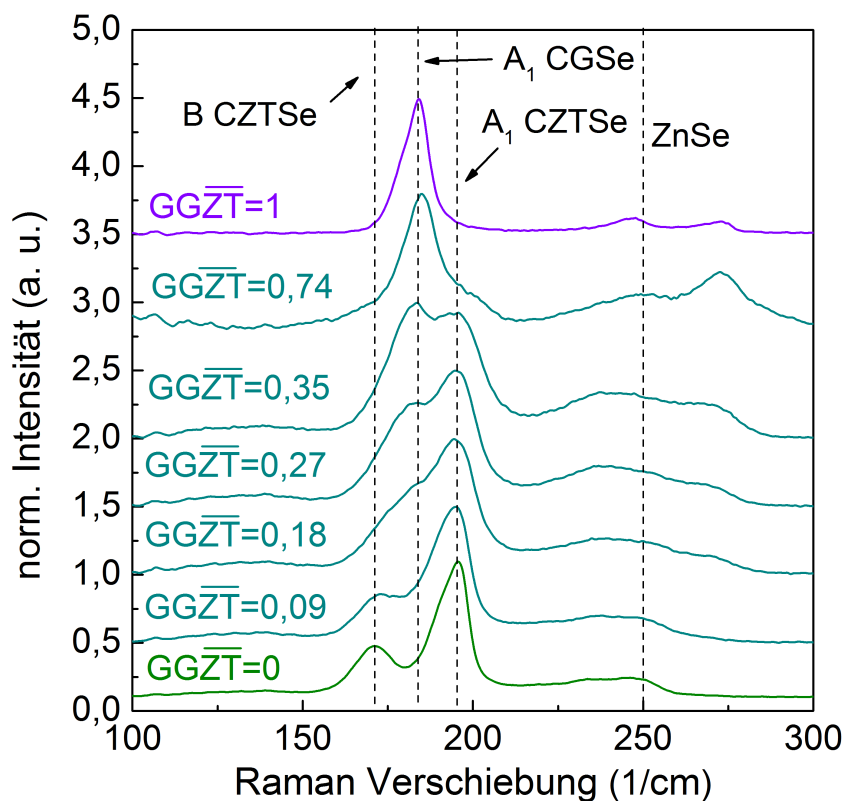


Abbildung 6.7.: Raman-Spektren von CZTGSi Mischkristallen der Proben der Ga-Variation bestrahlt mit Laserlicht einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 532 \text{ nm}$ .

kaum noch eine Ausbildung der Kesterit Schwingungsmode bei  $171,1 \text{ cm}^{-1}$ . Stattdessen ist neben der Kesterit  $A_1$  Mode eine Schulter zu sehen. Diese ist bei der Probe  $GG\bar{Z}\bar{T} = 0,27$  noch stärker ausgeprägt. Die Probe im Entmischungsbereich II mit einem  $GG\bar{Z}\bar{T}$  von 0,35 zeigt zusätzlich zur Kesterit  $A_1$  Mode einen weiteren Peak, welcher zur Chalkopyrit  $A_1$  Mode des CGSe korrespondiert. Die Probe am Ga-reichen Limit des Entmischungsbereichs mit einem  $GG\bar{Z}\bar{T}$  von 0,74 zeigt die Kesterit  $A_1$  Mode nur noch als Schulter der Chalkopyrit  $A_1$  Mode. Dieses 2-Moden-Verhalten in den Raman-Spektren der Proben aus Bereich II ist analog zu den Spektren für Proben aus dem Entmischungsbereich II der Proben der CZTISi-Variation (Abschnitt 5.2). Daher wird die Entmischung für  $GG\bar{Z}\bar{T}$  von 0,35 bis 0,74, die sich schon in den in-situ ADXRD Ergebnissen zeigt, durch Raman-Messungen zusätzlich bestätigt.

Die Proben mit einem  $\overline{GGZT}$  von 0,18 und 0,27 lassen jedoch beim Vergleich mit der Probe  $\overline{GGZT} = 0,74$  den Schluss zu, dass es sich bei der Schulter um eine Chalkopyrit  $A_1$  Mode handelt, welche zur  $A_1(\text{CGSe}) = 183,9 \text{ cm}^{-1}$  korrespondiert. Dies bedeutet, dass diese Proben ebenfalls entmischt sind, obwohl die Halbwertsbreite der Peaks in den Diffraktogrammen gering ist. Bestärkt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass die  $\overline{GGZT} = 0,35$  Probe, welche am Ga-armen Limit des Entmischungsbereichs liegt, ähnliche Intensitäten beider  $A_1$  Moden aufweist. Des Weiteren kann eine mögliche Phasenseparation bei diesen Proben die sprunghafte Änderung des  $c/a$  Verhältnisses in Abbildung 6.6 b) erklären.

Basierend auf diesen Raman Ergebnissen wird der Entmischungsbereich II auf  $0,17 < \overline{GGZT} \lesssim 0,8$  ausgedehnt.

### 6.3. Phasendiagramm

Die in Abschnitt 6.2 gezeigte CZTGSe Probenserie hat gezeigt, dass es im Mischkristallsystem CZTSe-CGSe ebenfalls zu einer Phasenseparation kommen kann. Basierend auf den Erkenntnissen aus Abschnitt 5.4 und der Ähnlichkeit der Mischsysteme CZTSe-CISe und CZTSe-CGSe kann für das CZTGSe Mischkristallsystem ebenso ein pseudo-ternäres Phasendiagramm konstruiert werden.

Abbildung 6.8 zeigt das pseudo-ternäre Phasendiagramm des Zn-reichen CZTSe-CGSe Systems mit den Proben der Gallium Variation. Die CZTSe-ZnSe Achse entspricht der CZTSe-ZnSe Achse aus Abschnitt 5.4. Die CZTSe-CGSe Achse ist der CZTSe-CISe Achse in Abbildung 5.12 ähnlich, jedoch mit einem größeren Entmischungsbereich. Diese Achse wurde im vorigen Abschnitt 6.2 analysiert. Die CGSe-ZnSe Achse wurde in der Vergangenheit bereits von verschiedenen Gruppen analysiert [138]. Dabei wurde die vollständige Mischbarkeit innerhalb des CGSe-ZnSe Systems gefunden. Es kommt lediglich zu einer strukturellen Umordnung des Gitters von der tetragonalen zur kubischen Struktur bei einem Zn-Gehalt von  $\overline{ZGZT} = 0,4$ .

### 6.3. PHASENDIAGRAMM

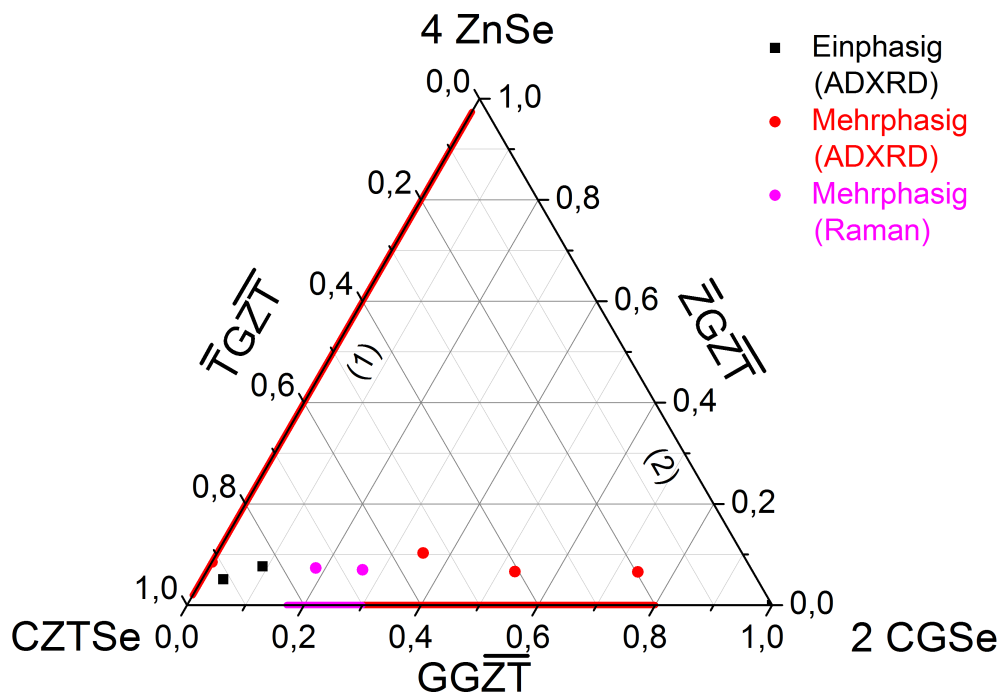


Abbildung 6.8.: Pseudo-ternäres Phasendiagramm des Cu-armen, Zn-reichen CZTGe Systems mit möglichen sekundären Phasen CZTSe, CGSe und ZnSe. Die rot und magenta markierten Proben und Bereiche kennzeichnen Entmischungen, wobei magenta die Erweiterung des Entmischungsbereichs aufgrund der Raman Analysen darstellt. Das Mischverhalten auf den Achsen (1) (vgl. Ref. [74]) und (2) (vgl. Ref. [138]) ist aus Literaturdaten entnommen worden.

## 7. Mischkristall $\text{Cu}_2(\text{ZnSn,In}_2)(\text{S,Se})_4$

In Kapitel 6 wurde versucht, durch Präparation von Mischkristallen aus CZTSe-CGSe die Bandlücke von CZTSe Halbleitern zu erhöhen. Die Mischbarkeit dieses Systems ist jedoch stark begrenzt. Eine weitere Möglichkeit die Bandlücke von CZTSe zu erhöhen, ist die zusätzliche Sulfurisierung der Absorberschichten. Diese wurde bereits in mehreren Arbeiten durch nachträgliches Sulfurisieren des Absorbers untersucht [148, 149]. In diesem Kapitel wird die Sulfurisierung von CZTSe Mischkristallen während der Präparation analysiert. Dabei werden geringe Anteile von Indium ebenso als Verdampfungsmaterial angeboten. Die Präparation erfolgt analog zur CZTSe Präparation (Abschnitt 5). Dabei wurde jedoch die 1. Cu-reiche Wachstumsstufe verlängert, während der Überschuss an Kupfer möglichst gering gehalten wurde. Das aus der LLS bestimmte  $\text{CIZT}_1$  beträgt 1,30 für diesen Prozess. Dadurch konnte auch die Dauer der Cu-armen 2. Wachstumsstufe erheblich verkürzt werden.

### Co-Sulfurisierung

Die Co-Sulfurisierung während der Präparation wird durch Zugabe von Schwefel kurz vor Ende der Cu-reichen Wachstumsstufe durchgeführt. Dabei wurde ein CZTSeSe Mischkristall mit einem geringen In-Gehalt von  $\overline{II\bar{Z}T} = 0,08$  analysiert. Dieser geringe In-Anteil wurde aufgrund des positiven Effekts auf die Solarzellergebnisse gewählt, welche im nächsten Kapitel 8.2 vorgestellt werden. Das integrale Verhältnis von  $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$  ( $\overline{SSSe}$ ) beträgt für diesen Prozess 0,09. Abbildung 7.1 zeigt die farbcodierten Diffraktogramme der Präparation mit markierten Beugungsreflexen der aufwachsenden Phasen, die transienten Intensitätsverläufe der 220/204 Beugungspeaks von CZTSe bzw. CZTSeSe und  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  bzw.  $\text{Cu}_{2-x}\text{SSe}$ , sowie die LLS-Signale mit den Temperaturprofilen. Die transiente Entwicklung der  $2\theta$  Beugungswinkel und Halbwertsbreiten  $\omega_0$  ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Die Abbildungen 7.3 a) und b) zeigen charakteristische Ausschnitte von normierten Diffraktogrammen in verschiedenen Wachstumsstadien, welche in den Abbildungen 7.1 und 7.2 ebenfalls farblich markiert sind. Der Zeitpunkt der Zugabe von Schwefel ist durch die blau gestrichelte Linie markiert.

Das Schichtwachstum erfolgt prinzipiell analog zum in Abschnitt 5.1 gezeigten Wachstum in 3 Stadien (1B, 2A und 2B). Zunächst wird im Stadium 1B ein CZTSe Kristall wie in Abschnitt 5.1 aufgewachsen. Ein Beugungspeak von ZnSe wird nicht erfasst. Kurz vor

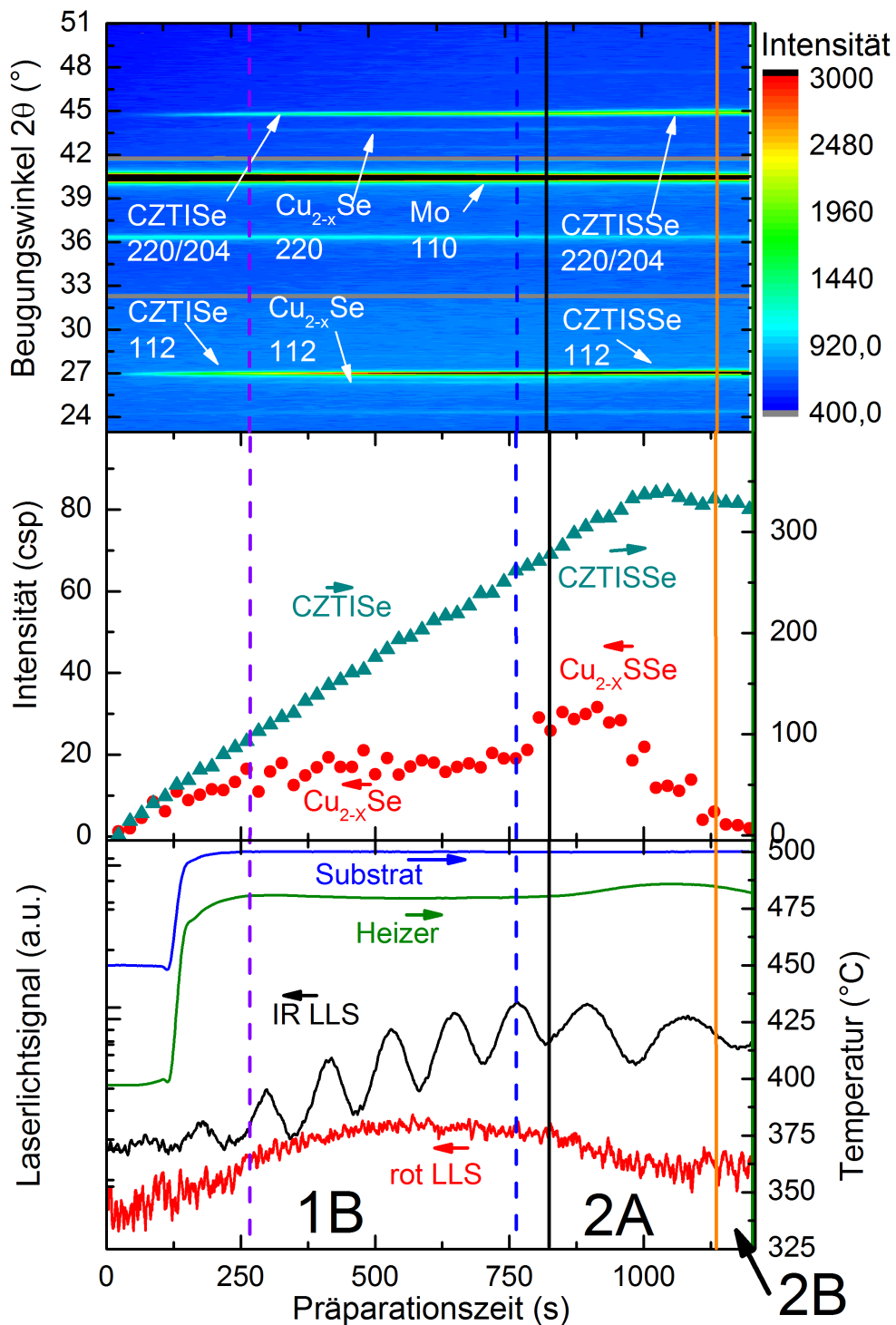


Abbildung 7.1.: Präparationsprozess eines CZTISse Mischkristalls ( $IIZT = 0,08$  und  $SSSe = 0,09$ ) mit markierten Endpunkten der Wachstumsstadien 1B (schwarz), 2A (orange) und 2B (grün), sowie dem Beginn des Schwefelangebots (blau): Farbcodierte transiente Darstellung der Diffraktogramme, transiente Intensitätsentwicklung der 220/204 Beugungspeaks und Laserlichtsignale mit Temperaturprofilen.

Ende der Cu-reichen Wachstumsstufe wird Schwefel angeboten. Dies zieht eine sprunghafte Änderung der  $\text{Cu}_{2-x}\text{SSe}$  Intensität nach sich (Abbildung 7.1). Auch die  $2\theta$  Peakposition ändert sich sprunghaft (Abbildung 7.3 a)). Die Halbwertsbreite des  $\text{Cu}_{2-x}\text{SSe}$  Peaks wird ab der Zugabe von Schwefel stetig größer. Die Intensität des CZTISse Mischkristalls nimmt unverändert zu. Die Peakposition und die Halbwertsbreite des CZTISse Peaks ändern sich ebenso durch den Einbau von Schwefel kontinuierlich.

Schwefel scheint also zunächst vorrangig mit dem weiterhin verdampften Kupfer und dem  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  zu  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  bzw.  $\text{Cu}_{2-x}\text{SSe}$  zu reagieren. Dies zieht die sprunghaften Änderungen nach sich. Die größten Änderungen in Winkel und Halbwertsbreite erfährt der

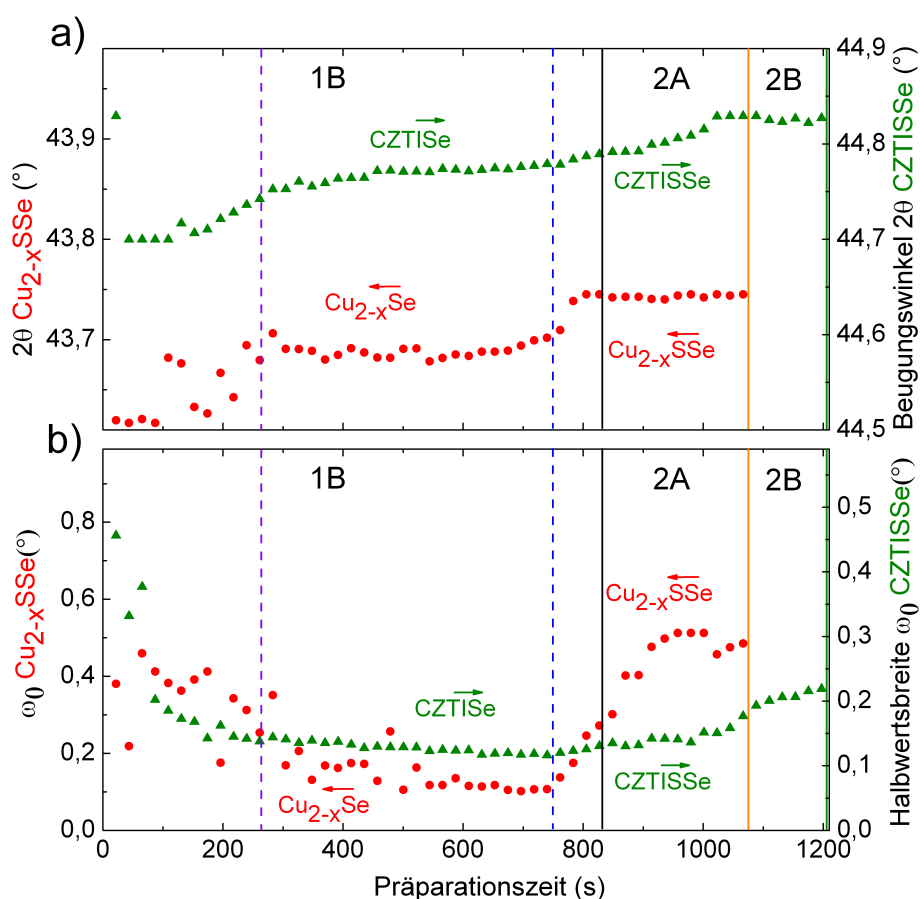


Abbildung 7.2.: Transiente Entwicklung des a)  $2\theta$  Beugungswinkels und der b) Halbwertsbreite  $\omega_0$  des  $\text{Cu}_{2-x}\text{SSe}$  220 und CZTISse 220/204 mit markierten Endpunkten der Wachstumsstufen 1B (schwarz), 2A (orange), 2B (grün), dem Beginn des Schwefelangebots (blau) und nach 270 s Wachstum in Stadium 1B (violett).

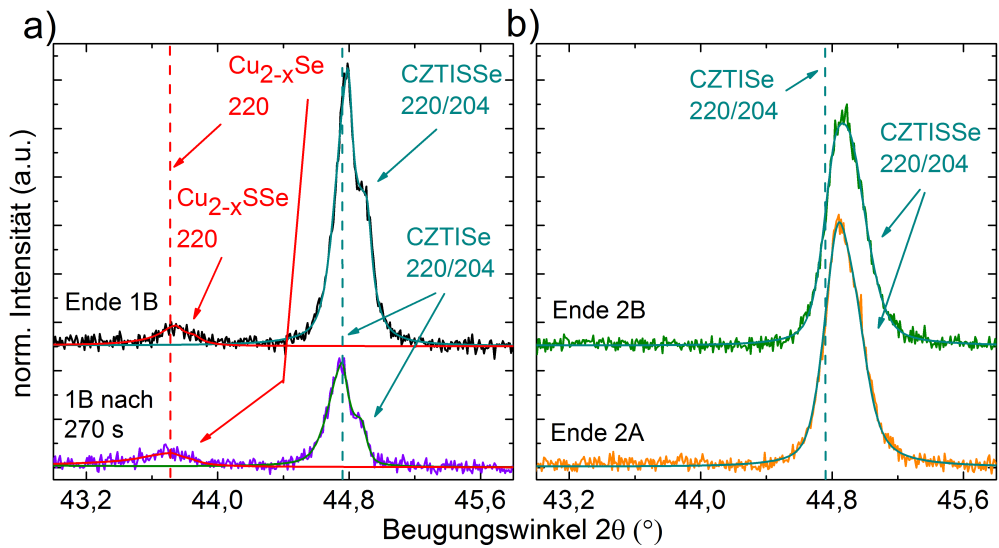


Abbildung 7.3.: Diffraktogramme mit angepassten  $K_{\alpha}$ -Doublet Profilen des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  220 und CZTISse 220/204 a) nach 270 s Wachstum in Stadium 1B (violett) und Ende von 1B (schwarz) und b) am Ende von 2A (orange) und 2B (grün).

CZTISse Mischkristall in der 2. Cu-freien Wachstumsstufe, da hier das  $\text{Cu}_{2-x}\text{Sse}$  in den Mischkristall integriert wird. Dies belegt, dass der obere Schichtanteil des CZTISse durch Umwandlung von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Sse}$  entsteht. Dadurch steigt auch der Schwefel-Anteil im Kristall. Die resultierende Verschiebung und Verbreiterung des Beugungspeaks kann den Abbildungen 7.3 b) entnommen werden.

## 8. Elektrische Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 4 - 7 behandelten Absorber hinsichtlich ihrer Solarzeleigenschaften analysiert. Die Präparation der Solarzellen erfolgt nach Abschnitt 3.4, wobei die präparierte Laborsolarzelle eine Fläche von  $0,5 \times 1,0 \text{ cm}^2$  hat. Die Solarzellen werden bezüglich der JV-Parameter: Leerlaufspannung  $V_{OC}$ , Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$ , Füllfaktor  $FF$ , Effizienz  $\eta$ , Serienwiderstand  $R_S$ , Parallelwiderstand  $R_P$ , Diodenqualitätsfaktor  $A$ , und Minoritätsladungsträgerstromdichte  $J_0$  sowie der Bandlücke  $E_G$  charakterisiert. Die Parameter aus den JV-Dunkelkennlinien wurden mit dem Programm "PV-jV- Analysis" extrahiert.

### 8.1. CZTSe

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der jeweils besten Zelle der Präparationen aus Abschnitt 4.1 und 4.2 sind in Abbildung 8.1 a) unter Beleuchtung und in 8.1 b) in Dunkelheit dargestellt. Die extrahierten JV-Parameter sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die Präparation bei konstanter Substrattemperatur von  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  erzielt eine Effizienz von

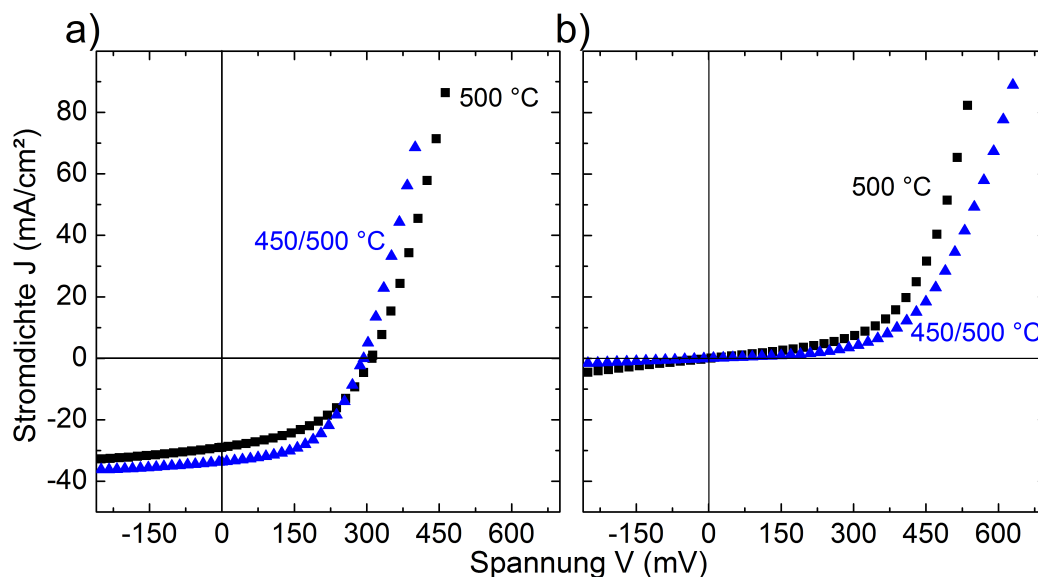


Abbildung 8.1.: a) JV-Hellkennlinien gemessen mittels kalibrierter Halogenlampe und Vierpunktmessung und b) JV-Dunkelkennlinien der besten Zellen der Präparationen mit  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (Abschnitt 4.1) und  $450/500 \text{ }^\circ\text{C}$  Substrattemperatur (Abschnitt 4.2).



## 8.2. CZTISE

Tabelle 8.1.: Überblick über Solarzellparameter der besten Zellen aus den beiden Prozessen aus Abschnitt 4.1 und 4.2.

JV-Parameter	Messung	500 °C	450 °C / 500 °C
$V_{OC}$ (mV)	hell	311,0	293,7
$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	hell	29,0	33,7
$FF$ (%)	hell	45,4	50,8
$\eta$ (%)	hell	4,1	5,0
$R_S$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	dunkel	0,48	1,26
$R_P$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	dunkel	60,9	170,0
$A$	dunkel	2,3	2,4
$J_0$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )	dunkel	1,55	1,64

$\eta = 4.1$  %. Es wurde ein geringer Serienwiderstand mit  $R_S = 0,48 \Omega\text{cm}^2$  erreicht. Der Parallelwiderstand ist mit  $R_P = 60,9 \Omega\text{cm}^2$  jedoch viel zu klein [6]. Dieser verursacht in Kombination mit dem hohen Diodenqualitätsfaktor von  $A = 2,3$  den geringen Füllfaktor, was die Effizienz maßgeblich beeinflusst. Die Präparation mit verbesserter Handhabung der Substrattemperatur und dem reduzierten Aufwachsen von ZnSe am Rückkontakt zeigt als beste Effizienz  $\eta = 5,0$  %. Maßgeblich für diese Steigerung ist die größere Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  sowie der größere Parallelwiderstand  $R_P = 170,0 \Omega\text{cm}^2$  und damit verbunden der bessere Füllfaktor von  $50,8$  %.

## 8.2. CZTISe

Abbildung 8.2 a) zeigt die aus JV-Hellkennlinien extrahierten Parameter der präparierten CZTISe Solarzellen in Abhängigkeit vom In-Gehalt  $II\bar{Z}\bar{T}$ . Die beste CZTISe Solarzelle dieser Probenserie zeigt eine Effizienz von  $\eta = 5,5$  %, eine Leerlaufspannung von  $V_{OC} = 318$  mV, eine Kurzschlussstromdichte  $J_{SC} = 33,4$  mA/cm<sup>2</sup> und einen Füllfaktor von  $FF = 51$  %. Die CZTISe Mischkristallschichten verzeichnen einen geringen Anstieg von  $J_{SC}$  auf im Mittel  $37$  mA/cm<sup>2</sup>. Ab einem In-Gehalt von  $II\bar{Z}\bar{T} = 0,16$  sinken  $V_{OC}$  und  $FF$  der CZTISe Schichten. Die Schichten im Entmischungsbereich II erzielen die geringsten Effizienzen. Die CZTISe Schicht mit der besten Effizienz von  $\eta = 6,5$  %,  $V_{OC} = 335,9$  mV,  $J_{SC} = 36,6$  mA/m<sup>2</sup> und einem  $FF = 52,2$  % wurde mit einem Indiumanteil von  $II\bar{Z}\bar{T} = 0,07$  erreicht. Die CISE-Schicht wurde dabei ausgenommen.

Abbildung 8.2 b) zeigt die externen Quanteneffizienzen der Solarzellen unter Weißlicht-

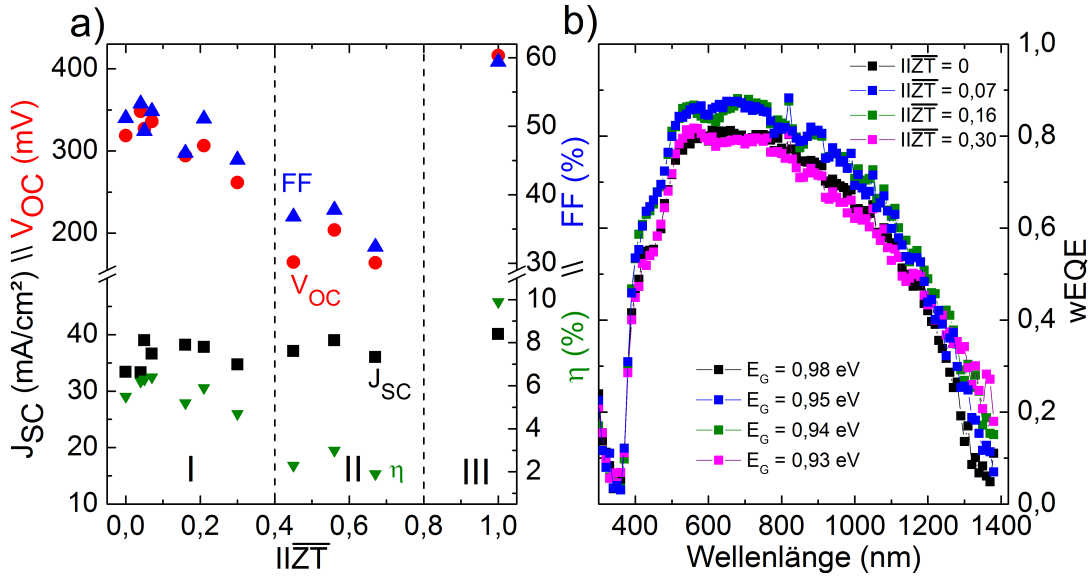


Abbildung 8.2.: a) JV-Parameter extrahiert aus den aufgenommenen JV-Hellkennlinien von CZTSe Mischkristallen aus den Bereichen I, II und III. b) Externe Weißlichtquanteneffizienz (wEQE) von CZTSe Mischkristallen aus dem Bereich I. Die Quanteneffizienzen aus dem Bereich II wurden ebenfalls gemessen, sind jedoch nicht dargestellt. Die Bandlücken  $E_G$  wurden aus der 2. Ableitung bestimmt [150].

beleuchtung (wEQE) von Solarzellen mit CZTSe Absorberschichten aus Bereich I im Wellenlängenbereich von 300 und 1400 nm. Die Schichten mit einem  $II\bar{ZT}$  von 0,07 und 0,16 zeigen dabei im gesamten Spektralbereich eine bessere Quantenausbeute als CZTSe. Aus der 2. Ableitung der wEQE nach der Wellenlänge wurden die Bandlücken  $E_G$  der Absorber extrahiert [150]. Die aus der wEQE berechnete minimale Bandlücke wird mit größerem  $II\bar{ZT}$  zunächst kleiner. Dies ist ein Grund für die Abnahme von  $V_{OC}$ . Des Weiteren können dadurch auch niederenergetischere Photonen absorbiert werden, was zu einer Erhöhung von  $J_{SC}$  führt. Dies ist anhand der wEQE der Probe mit einem  $II\bar{ZT}$  von 0,30 sichtbar, welche bis ca. 1100nm nahezu deckungsgleich mit der der CZTSe Schicht verläuft, darüber hinaus jedoch eine höhere wEQE aufweist. Da die Bandlücke von CISE größer als die von CZTSe ist, die Bandlücke  $E_G$  jedoch mit zunehmendem  $II\bar{ZT}$  zunächst abnimmt, kommt es im Mischsystem CZTSe-CISE somit zu einer nichtlinearen Konzentrationsabhängigkeit der Bandlücke. Abbildung 8.3 zeigt diese Nichtlinearität in Abhängigkeit vom  $II\bar{ZT}$ . Diese kann durch den Ausdruck:

$$E_G = (1 - x) \cdot E_G(\text{CZTSe}) + E_G(\text{CISE}) \cdot x - b(1 - x)x \quad (8.1)$$

### 8.3. CZTGSe

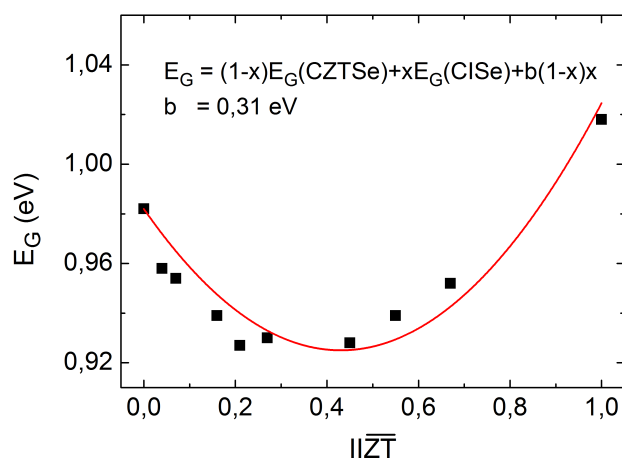


Abbildung 8.3.: Abhängigkeit der Bandlücke vom In-Anteil  $II_{\bar{Z}T}$  für CZTISe Mischkristalle mit angepasster Funktion nach Gleichung 8.1. Der bowing-Parameter beträgt  $b = 0,31 \text{ eV}$ .

phänomenologisch beschrieben werden [151]. Die Größe  $x$  repräsentiert die Konzentrationsabhängigkeit und entspricht hier  $II_{\bar{Z}T}$ . Der Faktor  $b$  wird als bowing-Parameter bezeichnet und beschreibt den Grad der Abweichung von einer linearen Abhängigkeit der Bandlücke. Für  $b = 0$  gilt dementsprechend eine lineare Abhängigkeit. Für das CZTISe Mischsystem wurde aus den Sollarzelldaten ein bowing-Parameter von  $b = 0,31 \text{ eV}$  gefunden.

### 8.3. CZTGSe

Abbildung 8.4 a) zeigt die aus JV-Hellkennlinien extrahierten JV-Parameter der besten Solarzellen der Gallium Variation. Alle CZTGSe Mischkristalle zeigen keine signifikante Erhöhung der Leerlaufspannung  $V_{OC}$  durch Zugabe von Gallium. Stattdessen wird der Füllfaktor  $FF$  im Bereich I mit zunehmendem  $GG_{\bar{Z}T}$  kleiner. Die Erhöhung des Ga-Anteils  $GG_{\bar{Z}T}$  hat außerdem einen negativen Einfluss auf die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$ . Selbst die einphasigen Proben im Bereich I zeigen einen Abfall von  $J_{SC}(GG_{\bar{Z}T} = 0) = 31,3 \text{ mA/cm}^2$  auf  $J_{SC}(GG_{\bar{Z}T} = 0,25) = 12,8 \text{ mA/cm}^2$ . Die Effizienz zeigt einen entsprechenden Abfall.

Für die Proben im Bereich II bleibt  $J_{SC}$  unterhalb von  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Auch in diesem Bereich ist keine Erhöhung von  $V_{OC}$  messbar. Die CGSe Referenzprobe zeigt jedoch eine

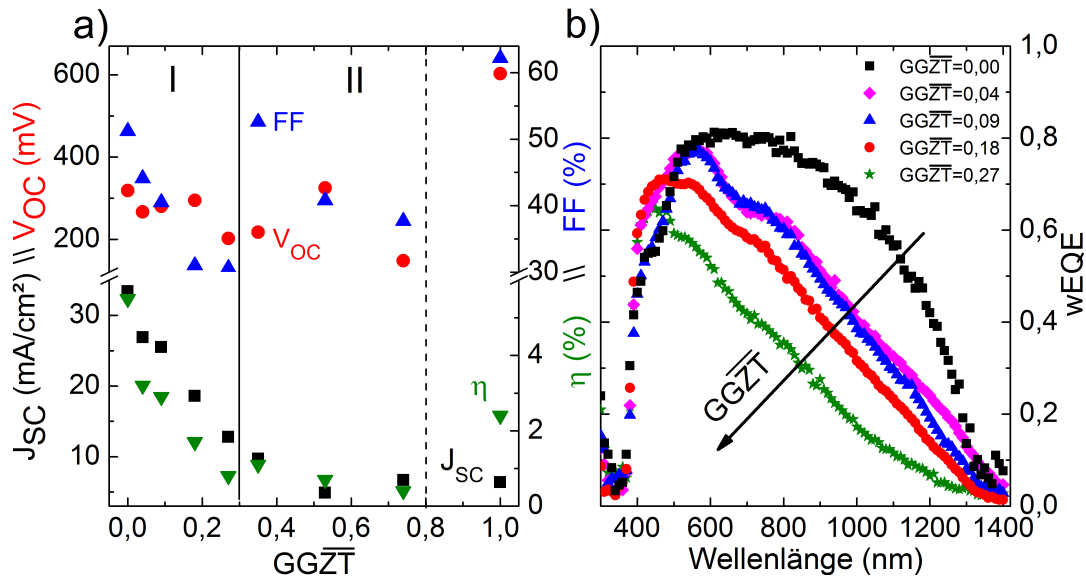


Abbildung 8.4.: a) JV-Parameter extrahiert aus den aufgenommenen JV-Hellkennlinien von CZTGSe Mischkristallen aus den Bereichen I und II. b) wEQE von CZTGSe Mischkristallen aus dem Bereich I.

höhere Leerlaufspannung von  $V_{OC} = 602$  mV und einen  $FF$  von 62,0 %.

Abbildung 8.4 b) zeigt wEQE Messungen der CZTGSe Solarzellen aus dem Bereich I im Wellenlängenbereich von 300 bis 1400 nm unter Beleuchtung. Die wEQE der CZTGSe Mischkristalle sinkt im Spektralbereich zwischen 600 und 1300 nm schon beim Einbau von geringen Mengen an Gallium ( $GG\bar{ZT} = 0,04$ ) in die CZTSe Struktur signifikant ab. Aus diesem Grund konnten die Bandlücken  $E_G$  für die CZTGSe Mischkristalle nicht exakt bestimmt werden. Eine weitere Erhöhung des  $GG\bar{ZT}$  resultiert in einem weiteren Abfall der wEQE in diesem Bereich. Dies hat den sinkenden  $J_{SC}$  zur Folge.

## 8.4. CZTISSe

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der jeweils besten Zelle aus Kapitel 4 und 5, sowie für die in Abschnitt 7 gezeigte CZTISSe Präparation sind in Abbildung 8.5 a) unter Beleuchtung und in 8.5 b) in Dunkelheit dargestellt. Abbildung 8.6 zeigt die korrespondierende wEQE der Proben sowie die extrahierten Bandlücken. Die extrahierten JV-Parameter sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Die Effizienzsteigerung von CZTSe Solarzellen durch die Integration von geringen Mengen an Indium wurde schon in Abschnitt 8.2 gezeigt. Durch die Verhinderung der ZnSe

## 8.4. CZTISSE

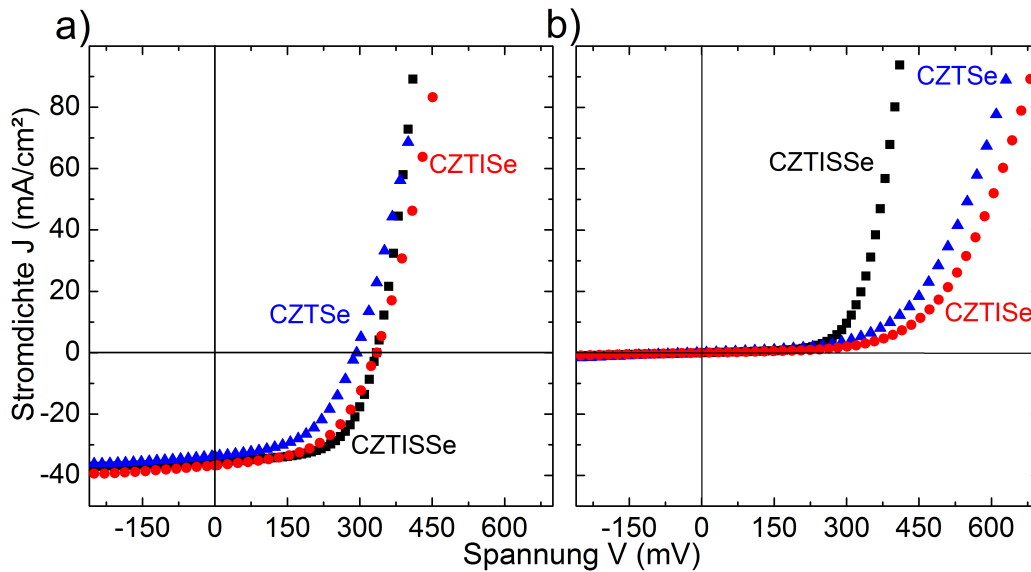


Abbildung 8.5.: a) JV-Hellkennlinien gemessen mittels kalibrierter Halogenlampe und Vierpunktmessung und b) JV-Dunkelkennlinien der jeweils besten präparierten CZTSe, CZTISe und CZTISse Solarzelle.

Bildung konnte eine Steigerung aller JV-Hellkennlinien Parameter gefunden werden. Die signifikantesten Verbesserungen der Dunkelkennlinien Parameter sind im Parallelwiderstand  $R_P$  und im Rekombinationsstrom  $J_0$  zu finden, welche vervierfacht bzw. um mehr als eine Größenordnung reduziert werden konnten. Durch die nichtlineare Abhängigkeit

Tabelle 8.2.: Überblick über Solarzellparameter der besten Zellen der CZTSe, CZTISe und CZTISse Schichten.

Parameter	Messung	CZTSe	CZTISe	CZTISse
$V_{OC}$ (mV)	hell	293,7	335,9	334,7
$J_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	hell	33,7	36,6	35,4
$FF$ (%)	hell	50,8	52,2	60,2
$\eta$ (%)	hell	5,0	6,5	7,1
$R_S$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	dunkel	1,26	2,02	0,74
$R_P$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	dunkel	170,0	666,7	526,3
$A$	dunkel	2,4	2,3	1,3
$J_0$ ( $10^{-5}$ A/cm <sup>2</sup> )	dunkel	1,64	0,301	0,0567
$E_G$ (eV)	wEQE	0,97	0,95	0,99
aus Kapitel		4	5	7

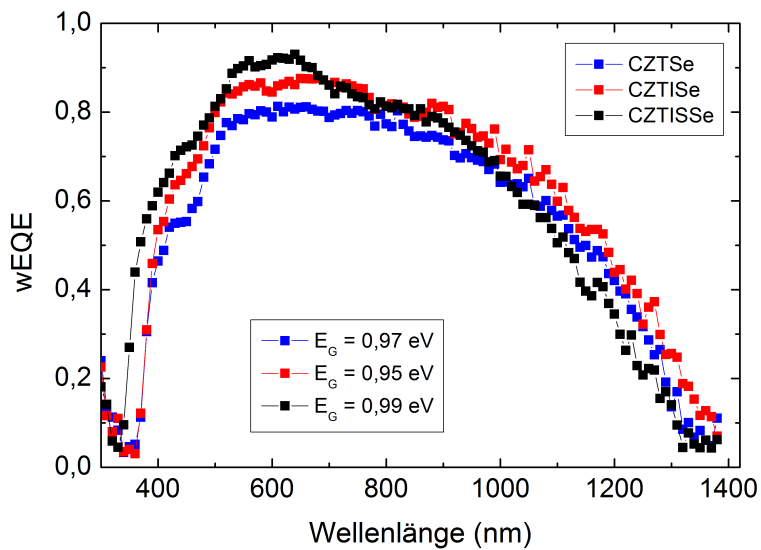


Abbildung 8.6.: wEQE der jeweils besten CZTSe (blau), CZTISE (rot) und CZTISse (schwarz) Solarzelle. Die Bandlücken  $E_G$  wurden aus der 2. Ableitung bestimmt [150].

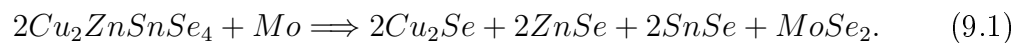
der Bandlücke im CZTISE Mischkristall wurde diese infolge der In-Integration mit  $II\bar{ZT} = 0,07$  von  $E_G(\text{CZTSe}) = 0,97$  eV auf  $E_G(\text{CZTISE}) = 0,95$  eV gesenkt.

Die Integration von Schwefel während der Präparation von CZTISE Mischkristallen konnte die Effizienz nochmals auf  $\eta = 7,1$  % steigern. Die größte Verbesserung kann dabei beim Füllfaktor festgestellt werden, welcher um relative 15 % gesteigert werden konnte. Eine maßgebliche Verbesserung der Parameter der JV-Dunkelkennlinien weisen dabei der Serienwiderstand  $R_S$ , der Diodenqualitätsfaktor  $A$  und der Rekombinationsstrom  $J_0$  auf. Die Bandlücke des CZTISse Mischkristalls mit  $II\bar{ZT} = 0,08$  konnte auf  $E_G(\text{CZTISse}) = 0,99$  eV gesteigert werden. Der Bandlückenunterschied zwischen CZTSe und CZTSe beträgt ca. 0,6 eV. Die gefundene Steigerung der Bandlücke von CZTISse im Vergleich zu CZTISE beträgt 0,04 eV. Bei einem S-Anteil von  $SSSe = 0,09$  wäre bei linearer Abhängigkeit eine Erhöhung der Bandlücke von ca. 0,06 eV möglich.

## 9. Diskussion

### CZTSe Wachstum

In Kapitel 4 sind mehrere Möglichkeiten der Wachstumsmanipulation von CZTSe Kristallen aufgezeigt. Dabei wächst die quaternäre CZTSe Verbindung bei hohen Präparatortemperaturen nicht sofort auf. Ähnliche Erkenntnisse wurden bereits durch Redinger et al. anhand von Abbruchexperimenten für Co-Verdampfungsprozesse gefunden [152]. Ein Grund dafür ist zunächst die aufkommende Zersetzungsreaktion des CZTSe durch Kontakt mit dem Mo-Substrat. Scragg et al. haben bereits gezeigt, dass die CZTSe-Mo Grenzfläche bei Temperaturen um  $T_{Sub} = 500 \text{ °C}$  nicht stabil ist [130]. Die Zersetzung erfolgt unter Bildung von binären Phasen des CZTSe und  $\text{MoSe}_2$ :



Dabei ist die SnSe Phase flüchtig und desorbiert vom Substrat. Diese Zersetzungsreaktion kann jedoch nicht das gesamte initiale Wachstum der binären Phasen erklären. Das Mo-Substrat ist auch schon vor Bildung der 400 nm dicken  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-ZnSe}$  Schicht vollständig bedeckt, so dass das CZTSe Wachstum ebenso früher einsetzen könnte. Diese Verzögerung kann mit Hilfe des Teilchenmodells auf die Desorption von Sn zurückgeführt werden. Eine weitere Unklarheit besteht in der Triggerung des CZTSe Wachstums. Aufbauend auf Abschnitt 2.2.2 kann die Bildung der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-ZnSe}$  Vorschicht als Bildung einer Keimschicht betrachtet werden. Dabei ist jedoch die Frage, welche Phase als Keim dient. Somit können folgende Szenarien infrage kommen:

- Für das Wachstum von CZTSe ist eine ca. 400 nm dicke Vorschicht aus  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-ZnSe}$  nötig. Das Wachstum beginnt erst bei Erreichen dieser Schichtdicke.
- Für das Wachstum von CZTSe ist nur eine  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  Vorschicht nötig. Ab einer kritischen Schichtdicke des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  wird Zinn in die Schicht integriert.
- Für das Wachstum von CZTSe ist nur eine ZnSe Vorschicht nötig. Ab einer kritischen Schichtdicke des ZnSe wird Zinn in die Schicht integriert.

Zur Verifizierung von Szenario 1, der Notwendigkeit einer  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-ZnSe}$  Vorschicht, wurden Vergleichsexperimente durchgeführt. Dazu wurde zunächst eine reine ca. 300 nm

dicke ZnSe Schicht aufgewachsen. Anschließend wurde mit der Präparation, wie in Abschnitt 4.1 gezeigt, fortgefahren und alle Elemente verdampft. Ein analoges Experiment wurde mit einer 300 nm dicken  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  Schicht durchgeführt. In beiden Experimenten begann mit der Verdampfung aller Elemente sofort das CZTSe Wachstum und somit das Wachstumsstadium 1B. Dadurch entfällt das 1. Szenario der  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ -ZnSe Vorschicht. Im Folgenden werden nun die Szenarien 2 und 3 auf Grundlage der Schichtbildungstheorien in Kapitel 2.2.2 diskutiert.

Aus Abbildung 2.4 und Gleichung 2.11 folgt, dass das Wachstum von CZTSe ab einem kritischen Keimradius stattfindet. Dieser Radius wird durch die wachsende ZnSe oder  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  Schicht bestimmt. Somit folgt für die Oberflächenenergie  $\sigma^{\text{CZTSe}}$  von CZTSe:

$$\sigma^{\text{CZTSe}} = -\frac{1}{2} \Delta G_V^{\text{CZTSe}} r^*. \quad (9.2)$$

Für den Volumenanteil  $\Delta G_V^{\text{CZTSe}}$  von  $\Delta G^{\text{CZTSe}}$  des CZTSe in Gleichung 9.2 kann der Ansatz aus Gleichung 2.13 verwendet werden. Dabei wird für das Verhältnis  $\frac{\nu_{des}}{\nu_{ads}}$  die Desorptionsfrequenz und Adsorptionsfrequenz der Sn Atome zum Zeitpunkt des einsetzenden CZTSe Wachstums in Stadium 1B genutzt. Als Volumen  $V_{Atom}$  wird entsprechend das Volumen des Sn Atoms verwendet. Dies resultiert aus den Vorbetrachtungen aus Abschnitt 2.2.3, nach denen das CZTSe Wachstum durch die Absorption von Sn limitiert wird. Somit folgt für die Oberflächenenergie  $\sigma^{\text{CZTSe}}$ :

$$\sigma^{\text{CZTSe}} = -\frac{1}{2} \frac{k_B T_{Sub}}{V_{Sn}} \ln \left( \frac{\nu_{des}^{Sn}}{\nu_{ads}^{Sn}} \right) r^*. \quad (9.3)$$

Zur Bestimmung des ZnSe oder  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  Keimradius zu Beginn des CZTSe Wachstums wird angenommen, dass beide Phasen in Etappe 1A als geschlossene Schicht aus Körnern aufwachsen. Der Keimradius entspricht dann der halben aufgewachsenen Schichtdicke der einzelnen Phasen. Diese wird aus der Wachstumsrate  $R_i$  und der Dauer des Stadiums 1A  $t_{1A}$  berechnet. Es gilt:

$$\begin{aligned} r^*(\text{ZnSe}) &= R_Z \cdot t_{1A}/2 = 6,0/s \cdot 270s/2 \\ r^*(\text{Cu}_{2-x}\text{Se}) &= R_C \cdot t_{1A}/2 = 6,9/s \cdot 270s/2. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Der kritische Radius in Etappe 1A beträgt demnach für ZnSe  $r^*(\text{ZnSe}) = 810 \text{ \AA}$  und für  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$   $r^*(\text{Cu}_{2-x}\text{Se}) = 931,5 \text{ \AA}$ . Aus den Betrachtungen in Abschnitt 2.2.3 folgt für Sn



eine Desorptionsfrequenz von  $\nu_{des}^{Sn} = 1,7$  Teil./s zum Zeitpunkt des einsetzenden CZTSe Wachstums und eine Adsorptionsfrequenz von  $\nu_{ads}^{Sn} = 3,6$  Teil./s bei einer Substrattemperatur von  $T_{Sub} = 773$  K (siehe Tabelle A.4 im Anhang). Das Volumen eines Zinn-Atoms beträgt  $V_{Sn} = 4/3 \pi \cdot (1,45 \text{ \AA})^3 = 12,77 \text{ \AA}^3$ . Daraus folgt schließlich für die Oberflächenenergien:

$$\sigma^{CZTSe} = -\frac{1}{2} \frac{k_B \cdot 773K}{12,77 \text{ \AA}^3} \ln \left( \frac{1,7}{3,6} \right) \cdot r^*. \quad (9.5)$$

Bei Betrachtung von Szenario 2, also dem Aufwachsen des CZTSe nach dem Erreichen des kritischen  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  Radius, folgt für die Oberflächenenergie  $\sigma_{\text{Cu}_{2-x}\text{Se}}^{CZTSe} = 1,59 \text{ eV/\AA}^2 = 0,25 \text{ J/m}^2$ . Der Fall von Szenario 3, dem Erreichen des kritischen ZnSe Radius, führt zu einer Oberflächenenergie  $\sigma_{\text{ZnSe}}^{CZTSe} = 1,82 \text{ eV/\AA}^2 = 0,29 \text{ J/m}^2$ . Bei dieser Betrachtung wird das CZTSe Wachstum jedoch darauf reduziert, dass adsorbierte Sn-Atome nicht als gebundenes SnSe oder  $\text{SnSe}_2$  desorbieren, sondern durch Integration in den CZTSe Kristall absorbiert werden. Der Fehler der abgeschätzten Oberflächenenergien ist dementsprechend groß. Der abgeschätzte Wert schwankt bereits bei Betrachtung von  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  oder ZnSe als Keim um 15 %.

Die Oberflächenenergie  $\sigma$  für Festkörper ist sonst nur durch quantenmechanische Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie zugänglich. Der Fehler dieser Werte liegt jedoch auch teilweise bei 20 %. Tabelle A.9 gibt einen vergleichenden Überblick über Oberflächenenergien anderer prominenter Halbleiter und Metalle [153, 154]. Die bestimmten Oberflächenenergien von  $\sigma_{\text{Cu}_{2-x}\text{Se}}^{CZTSe} = 0,25 \text{ J/m}^2$  und  $\sigma_{\text{ZnSe}}^{CZTSe} = 0,29 \text{ J/m}^2$  sind etwas kleiner als die der in Tabelle A.9 angegebenen Halbleiter Germanium und Silizium. Dies ist ein weiteres Indiz für die geringere Stabilität des CZTSe.

Basierend auf diesen Erkenntnissen der Keimbildung ist dann in Abschnitt 4.2 gezeigt, dass auch andere Keime zum CZTSe Wachstum führen. Durch gesenkte Substrattemperaturen können zunächst direkt CZTSe Keime aufgewachsen werden, welche auch bei höheren Substrattemperaturen wiederum direkt als Keime für das CZTSe Wachstum dienen. Die eingestellte Dicke dieser CZTSe Keimschicht von 150 nm entspricht in etwa den zuvor bestimmten kritischen Dicken für  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  und ZnSe. Diese Methode des Temperaturhandlings für Co-Verdampfungsprozesse ist nicht neu. Bei mehrstufigen CIGSe Präparationen wird ebenso zu Beginn der Präparation mit geringeren Substrattemperaturen gearbeitet [155]. Redinger et al. konnten ebenso zeigen, dass bei geringeren Substrattemperaturen mehr Sn in die gewachsene Schicht integriert wurde [152]. Die Temperatursenkung hat zur Folge, dass die Desorptionsrate von Sn in Form von SnSe oder  $\text{SnSe}_2$

sinkt und auch die Reaktion nach Gleichung 9.1 gehemmt wird. So wächst CZTSe direkt auf. Dadurch kann zunächst eine Desorptionsenergie  $E_{des}$  für Sn bestimmt werden. Mit dieser wird die nötige Verdampfungsrate von Sn bestimmt, um ein direktes CZTSe Wachstum bei höheren Temperaturen zu ermöglichen. Diese Betrachtungsweise wird auch experimentell in Abschnitt 4.3 verifiziert. Auch hier sei zu beachten, dass das CZTSe Wachstum auf die Bindung von Sn reduziert wird. Des Weiteren wird zur Bestimmung der Desorptionsenergie eine mittlere Phononenfrequenz von  $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12}$  Hz angenommen [132]. Außerdem ist die Desorptionsenergie für gebundenes Sn in Form von SnSe und SnSe<sub>2</sub> bestimmt. Ein weiterer Fehlereinfluss auf  $E_{des}$  ist durch die Messgenauigkeit der Substrattemperatur zu erwarten.

Die Präparation mit erhöhter Sn Rate bei  $T_{Sub} = 500$  °C führt ebenso direkt zum initialen CZTSe Wachstum wie das verbesserte Temperaturhandling aus Abschnitt 4.2. Dabei ist jedoch zu beachten, dass durch die Erhöhung der Sn Rate die ursprünglichen Zn-reichen Wachstumsbedingungen nicht mehr erhalten sind. Daher wäre auch hier ein nachträgliches Absenken der Sn-Rate nach dem Aufwachsen der CZTSe Keime nötig, um diese Bedingungen wiederherzustellen. Zur Förderung des initialen Wachstums des CZTSe ist das verbesserte Temperaturhandling jedoch aufgrund der einfacheren Handhabung und der Materialersparnis zu präferieren.

Der Vorteil des initialen Wachstums von CZTSe wird in Abschnitt 4.5 anhand eines Phasendiagramms deutlich, da das Schichtwachstum nahe des stöchiometrischen CZTSe erfolgt. Ohne initiales Wachstum startet das Schichtwachstum auf der Achse zwischen ZnSe und Cu<sub>2-x</sub>Se. Um dann Schichten nahe des stöchiometrischen CZTSe zu präparieren, müssten die binären Phasen in den CZTSe Kristall integriert werden. Im Fall von Cu<sub>2-x</sub>Se ist die Transformation zu CZTSe recht einfach möglich, da dieses primär an der Oberfläche wächst [116]. Dies entspricht auch den Beobachtungen im roten LLS-Signal in allen gezeigten Präparationen, welches Oszillationen durch den Cu<sub>2-x</sub>Se Abbau anzeigt, in allen gezeigten Präparationen.

ZnSe wächst ohne initiales Wachstum jedoch am Rückkontakt als separierte Schicht auf. Für eine Transformation zu CZTSe bedeutet dies, dass Cu, Sn und Se Atome zum Rückkontakt diffundieren müssen. Die Transformation von ZnSe zu CZTSe ist jedoch aufgrund der Diffusionskinetik und der Reaktionskinetik limitiert. Bei schnellerem Schichtwachstum kann die Diffusion der Atome von der Oberfläche durch die gesamte CZTSe Schicht nicht schnell genug erfolgen, um sämtliches ZnSe zu transformieren. Als Folge bleibt die ZnSe-Schicht zwischen dem Mo-Rückkontakt und CZTSe erhalten. Ein langsames

Schichtwachstum würde dann aufgrund kürzerer Diffusionswege zur Transformation des ZnSe führen. Dies ist in den Co-Verdampfungsprozessen von Kaune et al. sichtbar, in denen die ZnSe Schicht teilweise [156] oder sogar gänzlich [157] umgewandelt wird.

Beim Vergleich der präparierten CZTSe Solarzellen in Abschnitt 8.1 fällt auf, dass die Effizienzsteigerung beim Prozess mit verbessertem Temperaturhandling (450/500 °C) maßgeblich durch eine verbesserte Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  und einen erhöhten Parallelwiderstand  $R_P$  und damit erhöhten Füllfaktor  $FF$  erzielt wird. Gründe für den höheren  $J_{SC}$  kann beispielsweise eine verbesserte Rückkontaktreflexion an der Molybdän-CZTSe Grenzfläche sein. Diese sollte an der Grenzfläche zwischen CZTSe und initial gewachsener ZnSe Schicht beim Prozess mit 500 °C initialer Substrattemperatur geringer sein. Des Weiteren kann die Rückkontaktrekombination durch die Ausbildung einer weiteren Grenzfläche beim Prozess mit 500 °C initialer Substrattemperatur größer sein. Der höhere  $R_P$  beim Prozess mit 450/500 °C Temperaturprofil kann durch das verhinderte Wachstum der binären Phasen (Stadium 1A) verursacht sein. Speziell das starke Wachstum von  $Cu_{2-x}Se$  während des Stadiums 1A (500 °C Prozess) kann zur vermehrten Bildung von Pinholes und Shunts führen, was zu Verlusten in  $R_P$  führt.

## CZTSe Wachstum

Kapitel 5 behandelt das Wachstum von Kesterit-Chalkopyrit Mischkristallen. Der Fokus liegt dabei auf der Frage, ob unter Zn-reichen Wachstumsbedingungen ( $ZT > 1,10$ ) einphasige Kristalle gewachsen werden können oder ob es zu Phasenseparationen kommt. Bisherige Ergebnisse von Schorr et al. [136] zeigen für Mischkristalle mit Schwefel als Chalkogenid-Atom eine Mischungslücke zwischen 40 - 80 % Chalkopyrit-Anteil im Kesteritkristall. In dieser Arbeit konnte in Übereinstimmung dazu eine ähnliche Mischungslücke für Mischkristalle mit Selen als Chalkogenid-Atom gefunden werden. Über die Ausbildung weiterer sekundärer Phasen wie beispielsweise ZnSe oder ZnS in diesen Mischkristallen ist in der Literatur jedoch noch nicht berichtet worden.

Eine Möglichkeit, überschüssiges Zink zu binden, ist die Bildung zinkreicher Tetraeder bestehend aus einem Indium, einem Kupfer und zwei Zink Atomen koordiniert mit Selen innerhalb des Mischkristalls (Abbildung 5.8). Dies lässt sich wie folgt im Phasendreieck wiederfinden. Abbildung 9.1 zeigt eine vergrößerte Darstellung des CZTSe nahen Bereichs von Abbildung 5.13. Darin ist die Bildung des Zn-reichen Tetraeders gemäß Abbildung 5.8 unterhalb der blau markierten Linie möglich. In diesem Modell können

für jedes Indium-Atom 2 zusätzliche Zink Atome gebunden werden. Dies bedeutet, dass die Proben der Serie aus Abschnitt 5.3, welche mit einem geringen Indium-Anteil von absolut 1,5 % präpariert wurden ( $\overline{II\bar{Z}T} \approx 0,06$ ), auch ca. 3,0 % überschüssiges Zink binden können. Die Probe mit einem  $\overline{T\bar{I}\bar{Z}T}$  von 0,78 ( $ZT = 1,82$ ) in Abbildung 5.10 b) hat einen Zink Überschuss von über 7 % bei einem  $\overline{II\bar{Z}T}$  von 0,06. Dennoch kann keine Phasenseparation festgestellt werden. Der einphasige Bereich dieser Probenserie der Zn-Variation aus Abschnitt 5.3 ist in Abbildung 9.1 durch die grüne Linie markiert.

Dass der einphasige Bereich (grüne Linie) über den Bereich der zinkreichen Tetraeder (blaue Linie) hinausgeht, liegt an einem weiteren Mechanismus. Eine weitere Möglichkeit, überschüssiges Zink zu binden, besteht darin im Kesterit Tetraeder Kupfer durch Zink zu ersetzen und eine Kupfer-Fehlstelle auszubilden, wie in Abbildung 9.1 dargestellt. Daraus folgt eine Reduktion des Kupfergehalts ( $\overline{CI\bar{Z}T}$ ). Diese konnte bei der CZTSe Serie mit variierendem Zink Gehalt ebenso beobachtet werden (Tabelle A.6). Dass die Bildung von Fehlstellen jedoch auch beschränkt ist, zeigt die Probe mit einem  $\overline{T\bar{I}\bar{Z}T}$

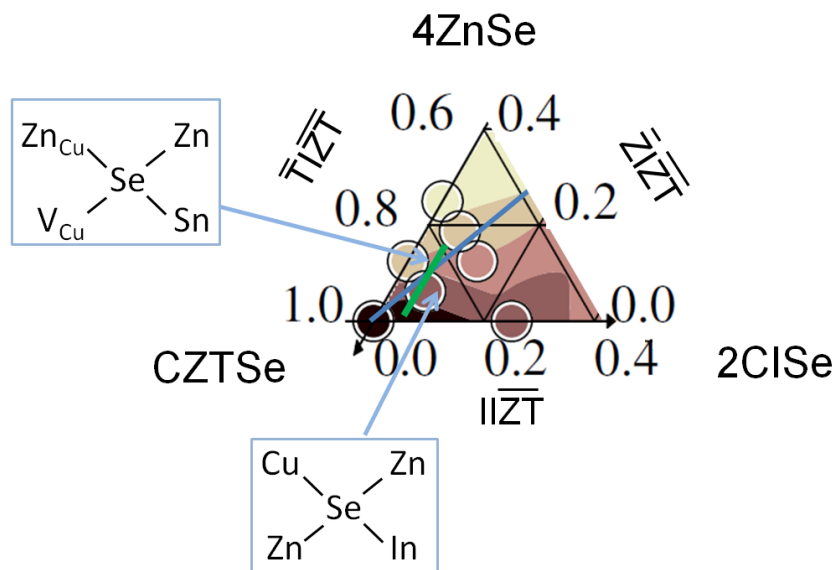


Abbildung 9.1.: Vergrößerung von Abbildung 5.13: Blau markiert ist die Grenze des Bereichs, in dem die Bildung des Zn-reichen Tetraeders nach Abbildung 5.8 möglich ist. Oberhalb dieser Grenze ist die Bildung eines Tetraeders mit einer Kupferleerstelle und einem Zn besetzen Cu-Platz möglich. Grün markiert ist der Bereich der nach in-situ ADXRD einphasigen Proben der Zn-Variation aus Abschnitt 5.3.

von 0,75 ( $ZT = 2,03$ ) in Abbildung 5.10 c), welche 2 separate Phasen bildet.

Dieses Mischverhaltens kann auf Basis von Abschnitt 2.2.4 nachvollzogen werden. Durch Erweiterung von Gleichung 2.30 auf quaternäre Systeme kann die Mischung quaternärer Verbindungen durch die Gibbs'sche Energie beschrieben werden. Diese wird im Cu-armen, Zn-reichen CZTSe durch Bildung von ZnSe und CZTSe anstatt von Zn-reichem CZTSe minimiert [74]. Durch weitere Anpassung von Gleichung 2.30 kann auch das Mischverhalten von quaternären Halbleitern beschrieben werden. So muss die Bildung des quaternären CZTISE Mischkristalls bis zu einem  $\overline{TI\overline{ZT}}$  von 0,78 ( $ZT = 1,82$ ) in Abschnitt 5.10 die Minimierung der Gibbs'schen Energie zur Folge haben. Die Probe mit einem  $\overline{TI\overline{ZT}}$  von 0,61 ( $ZT = 3,23$ ) in Abbildung 5.10 d) zeigt eine Phasenseparation auf. Allerdings wird kein ZnSe gebildet. Stattdessen ist die Bildung eines weiteren quaternären Halbleiters bestehend aus  $(2\text{ZnSe})_x\text{-(CISE}_2\text{)}_{1-x}$  wahrscheinlich.

Für die Bandlücke der CZTISE Mischkristalle wurde eine nichtlineare Abhängigkeit gefunden. Diese ist nicht ungewöhnlich für Zn-haltige Chalkogenide [140, 158]. Der aus der Nichtlinearität resultierende bowing-Parameter kann beispielsweise von 0 - 0,4 eV für  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  bis zu 3 eV für  $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$  variieren. Für die CZTISE Mischkristalle wurde ein bowing-Parameter von  $b = 0,31$  eV für die Abhängigkeit vom  $\overline{II\overline{ZT}}$ -Anteil gefunden. Dieser Wert indiziert zunächst eine geringe Abweichung von der Linearität. Dabei sei jedoch zu beachten, dass die Bandlückendifferenz zwischen CZTSe und CISE hier lediglich  $\Delta E_G = 0,036$  eV beträgt. Der Unterschied in anderen Chalkogenid-Mischkristallen ist oft größer als  $\Delta E_G \geq 0,5$  eV [140].

Bei Betrachtung der Ergebnisse der CZTISE Solarzellen fällt auf, dass es im Bereich I zu einer sukzessiven Abnahme von  $E_G$  und damit verbunden von  $V_{OC}$  kommt. Dieser Zusammenhang kann über die Shockley-Gleichung [159] nachvollzogen werden. Es folgt [150, 160]:

$$V_{OC} \approx \frac{E_G}{q} - \frac{Ak_B T}{q} \ln \left( \frac{J_{00}}{J_{SC}} \right). \quad (9.6)$$

Die Größe  $J_{00}$  beschreibt den temperaturunabhängigen Teil der Minoritätsladungsträgerstromdichte  $J_0$  [161]. Durch die Abnahme von  $E_G$  um  $\approx 0,05$  eV im Bereich I kann der Verlust  $V_{OC}$  von  $\approx 70$  mV nachvollzogen werden. Gleichzeitig bedeutet die Reduktion von  $E_G$  einen möglichen Anstieg von  $J_{SC}$ , da mehr Photonen in langwelligen Bereichen absorbiert werden können. Dies konnte in Form eines mittleren Anstiegs von  $\approx 3$  mA/cm<sup>2</sup> beobachtet werden. Im Entmischungsbereich II konnte ein weiteres Absinken von  $V_{OC}$  gefunden werden. Dies kann durch erhöhte Rekombination, bedingt durch

die Ausbildung von zwei Phasen, nachvollzogen werden. Erhöhte Rekombination erhöht gleichzeitig  $J_{00}$ , was unmittelbar zu einer Reduktion von  $V_{OC}$  führt.

## CZTGSe Wachstum

Über die Mischung von CZTSe Kristallen mit Gallium ist in der Literatur bisher noch nicht berichtet worden. In Kapitel 6 werden diese CZTGSe Mischkristalle in Bezug auf ihr Mischverhalten und dem Ziel einer Erhöhung der Bandlücke in Analogie zum CIGSe analysiert. Geringe Mengen von Gallium ( $GG\overline{ZT} > 0,1$ ) bewirken schon starke strukturelle Änderungen des Mischkristalls. Während im CZTISe Mischkristall das  $c/a$  Verhältnis im einphasigen Mischbereich bis  $II\overline{ZT} < 0,4$  mit  $c/a \approx 2,010$  nahezu konstant ist (Abbildung 5.6 b)), kommt es im CZTGSe Mischkristall zu einer tetragonalen Verzerrung im Gitter. Das  $c/a$  Verhältnis beträgt für Proben mit einem  $GG\overline{ZT} < 0,1$  ebenso  $\approx 2,010$ . Die weitere Erhöhung des Gallium Anteils bewirkt jedoch eine Reduzierung des  $c/a$  Verhältnisses auf  $\approx 1,997$ . Diese Reduktion des  $c/a$  Verhältnisses durch einen größeren Gallium Anteil ist wie in CIGSe Halbleitern durch den kleineren Ionenradius des Galliums bedingt [162].

Die gefundene Mischungslücke im CZTSe-CGSe Kristall, unter Einbeziehung der Raman Ergebnisse, liegt zwischen  $0,17 \leq GG\overline{ZT} \lesssim 0,8$  und ist im Vergleich zum CZTISe Mischkristall deutlich größer. Ein Grund dafür ist der kleinere Ionenradius des Galliums im Vergleich zum Indium. Dies führt auch dazu, dass es im CGSe-ZnSe System keine Mischungslücke gibt, während im CISe-ZnSe System eine Mischungslücke gefunden wurde [138]. Dabei sind die nahezu identischen Ionenradien von Kupfer, Gallium und Zink maßgebend, während der größere Ionenradius des Indiums zur Mischungslücke im CISe-ZnSe System führt.

Eine signifikante Erhöhung der Bandlücke konnte aus den wEQE Messungen nicht gefolgert werden. Stattdessen zieht bereits die Integration von kleinen Anteilen von Gallium ( $GG\overline{ZT} \geq 0,04$ ) eine starke Verringerung der wEQE mit sich. Der dadurch resultierende Verlust im  $J_{SC}$  senkt den Wirkungsgrad der CZTGSe Solarzellen relativ um über 45 %. Des Weiteren folgt durch die Reduktion des  $J_{SC}$  eine Verringerung von  $V_{OC}$ . Für die  $GG\overline{ZT} = 0,27$  Probe sinkt  $J_{SC}$  von 33,4 auf 12,8 mA/cm<sup>2</sup> und  $V_{OC}$  von 318,7 mV auf 202 mV im Vergleich zum CZTSe. Dieses Verhalten kann durch die Shockley-Gleichung bzw. Gleichung 9.6 begründet werden. Dabei führt der massive Einbruch im  $J_{SC}$  zu einem starken Absinken der Leerlaufspannung  $V_{OC}$ . Gleichzeitig kann es für die Proben mit

einem  $GG\overline{ZT} \geq 0,17$  Phasenseparation kommen. Dies kann wiederum zu erhöhter Rekombination und damit einem erhöhten  $J_{00}$  führen. Damit wird nach Gleichung 9.6  $V_{OC}$  ebenso gesenkt.

## CZTISSe Wachstum

Die Bandlückenoptimierung von Chalkopyrit und Kesterit Schichten durch gleichzeitige Verwendung von Selen und Schwefel als Chalkogenid-Atome wurde in der Vergangenheit bereits mehrfach analysiert [163, 148, 149]. Dabei wurde gezeigt, dass bei erhöhtem Einbau von Schwefel nicht nur das Leitungsband nach oben, sondern auch das Valenzband nach unten verschoben wird. Dies führt zu einer verbesserten Bandanpassung an der Absorber/CdS Grenzfläche [164]. Außerdem wurde eine lineare Abhängigkeit der Bandlücke von der Chalkogenid-Konzentration gefunden [165]. Die in dieser Arbeit mithilfe der wEQE Messungen gefundene Erhöhung der Bandlücke von 0,04 eV durch einen S-Anteil von  $SSSe = 0,09$  liegt unter der theoretisch möglichen Erhöhung um 0,06 eV. Da die aus den wEQE Messungen bestimmte Bandlücke jedoch nur die minimale Bandlücke der Absorberschicht widerspiegelt, ist ein Schwefel-Gradient innerhalb der Schicht eine Möglichkeit für die geringe Erhöhung der Bandlücke. Dies ist auch aufgrund der in-situ ADXRD Daten anzunehmen. Abbildung 7.3 b) zeigt, dass die Halbwertsbreite des CZTISSe ab dem Zeitpunkt des Schwefel-Angebots kontinuierlich zunimmt, besonders im Wachstumsstadium 2B. In Abbildung 7.1 ist während dieses Stadiums jedoch keine weitere Erhöhung der Intensität des 220/204 erkennbar. Somit findet kein weiteres Schichtwachstum statt, Schwefel wird jedoch weiterhin in CZTISe integriert und diffundiert durch den Absorber. Dies bedeutet, dass Schwefel während des Schichtwachstums (maßgeblich in 2A) zunächst hauptsächlich an der Oberfläche in die wachsende CZTISSe Schicht integriert wird. In 2B kommt es dann zur Diffusion durch den Absorber. Da eine Sättigung der Halbwertsbreite am Ende von 2B jedoch nicht gefunden wurde, scheint der Schwefel nicht durch den gesamten Absorber diffundiert zu sein. Dies verursacht die Gradierung.

Die CZTISSe Schicht konnte in dieser Arbeit die beste Solarzelleffizienz erreichen. Maßgeblich hierfür ist ein deutlich gesteigerter Füllfaktor  $FF$ , während  $V_{OC}$  und  $J_{SC}$  im Vergleich zu CZTISe vernachlässigbare Verluste aufzeigen. Dies ist durch einen deutlich reduzierten Diodenqualitätsfaktor  $A$  bedingt. Während dieser bei der Analyse von sowohl CZTSe als auch CZTISe Schichten Werte von  $A \geq 2$  zeigte, konnte der  $A$ -Faktor bei der

CZTISse Schicht fast halbiert werden. Der für CZTISse bestimmte Wert von  $A = 1,3$  bedeutet gleichzeitig eine Änderung der dominierenden Rekombination. Diese wird aus dem SCR-Bereich ( $A = 2$ ) weiter in den QNR-Bereich ( $A = 1$ ) verschoben [151]. Dies kann gleichzeitig durch eine verbesserte Bandanpassung der Grenzfläche zwischen CdS und CZTISse verursacht sein.



## 10. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Wachstumsbedingungen zur Präparation von Kesterit Schichten analysiert. Dafür wurden Proben in einem zweistufigen Co-Verdampfungsprozess präpariert und das Wachstum wurde mittels in-situ Röntgenbeugung erforscht. Des Weiteren wurden Mischkristallverbindungen aus CZTSe-CISe und CZTSe-CGSe präpariert und analysiert. Schließlich wurden auch Chalkopyrit-Kesterit Mischkristalle basierend auf Mischungen von Schwefel und Selen als Chalkogenid-Atom studiert.

Durch die Kombination von in-situ IR-Laserlichtstreuung und der in-situ Röntgendiffraktometrie kann das Schichtwachstum des quaternären CZTSe-Halbleiters und dessen binärer Verbindungen aus ZnSe und  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  direkt nachvollzogen werden. Das Wachstum konnte in 4 Stadien eingeteilt werden. Aufgrund des temperaturabhängigen Wachstums von CZTSe wird bei einer konstanten Substrattemperatur von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  zu Beginn des Schichtwachstums kein Zinn absorbiert (Stadium 1A). Erst ab einer gewissen Schichtdicke aus  $\text{ZnSe-Cu}_{2-x}\text{Se}$  kommt es zur Absorption von Zinn und damit zum Wachstum von CZTSe (Stadium 1B). Nach Beendigung der 1. kupferreichen Präparationsstufe wird überschüssiges  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  zur fortlaufenden Bildung von CZTSe konsumiert (Stadium 2A). Damit die Schichtstöchiometrie schließlich in kupferarm übergeht, folgt noch das Wachstumsstadium 2B nach dem kompletten Abbau des  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Die Dauer wird mit Hilfe der IR-LLS und des in-situ ADXRD gesteuert. Aus den Absorptions- und Desorptionsraten der einzelnen Elemente, sowie aus der Dauer des Stadiums 1A konnte mithilfe der Keimbildungstheorie in Abschnitt 4.1 die Oberflächenenergie von CZTSe für diesen Prozess abgeschätzt werden. Diese beträgt je nach Betrachtungsweise  $\sigma^{\text{CZTSe}} = 0,25$  bzw.  $0,29\text{ J/m}^2$ .

Durch eine Verringerung der initialen Substrattemperatur auf  $450\text{ }^\circ\text{C}$  konnte in einem modifizierten Prozess CZTSe direkt zu Beginn des Prozesses aufgewachsen werden. Nach dem Wachstum einer  $150\text{ nm}$  dicken Keimschicht wurde die Substrattemperatur anschließend wieder auf  $500\text{ }^\circ\text{C}$  erhöht. Dadurch entfällt das Stadium 1A, während der Rest das Wachstums unverändert bleibt. Dennoch wurden mit dieser Präparationsmethodik höhere Wirkungsgrade der CZTSe Solarzellen erreicht. Dass das CZTSe bei diesem Prozess sofort aufwächst, ist auf eine verringerte Zinn-Desorption und damit verbunden einen reduzierten kritischen Keimradius zurückzuführen. Um dies zu untermauern, wurde in Abschnitt 4.2 zunächst die Desorptionsenergie von Zinn mit Hilfe der Desorption von  $\text{SnSe}_2$  berechnet. Diese beträgt  $E_{des}^{\text{Sn}} = 1.79\text{ eV}$ . Unter Benutzung dieses Wertes wurde vorhergesagt, dass eine Verdreifachung der Zinn-Rate bei einer Substrattemperatur von

500 °C ebenso zum sofortigen Wachstum von CZTSe führt. Dies konnte experimentell bestätigt werden, was einen Beleg für das vorgestellte Wachstumsmodell darstellt.

Die Präparation von CZTSe-CISe Mischverbindungen ergab, dass schon die Integration von kleinen Indium Anteilen die Bildung einer separaten ZnSe Phase reduziert. Das Schichtwachstum erfolgt wie für CZTSe in drei Stadien 1B, 2A und 2B. Für diese Mischkristalle kann unter kupferarmen, zinkreichen Wachstumsbedingungen ein Phasendreieck mit CZTSe, 2CISe und 4ZnSe als Basis konstruiert werden. Dabei wurde ein großer Homogenitätsbereich nahe am CZTSe gefunden, in dem einphasige CZTISe Mischkristalle gebildet werden. Die Grenzen dieses Bereichs sind bei einem  $II\bar{Z}\bar{T}$  von 0,4 nahe der CZTSe-CISe Kante und einem  $ZT$  von 1,81 bzw.  $\bar{T}I\bar{Z}\bar{T}$  von 0,78 nahe der CZTSe-4ZnSe Kante. Für Mischkristalle in diesem Homogenitätsbereich kommt es jedoch aufgrund einer Nichtlinearität zu einer Verkleinerung der Bandlücke, welche aus den wEQE berechnet wurden. Dies führt zu einer Verringerung des  $V_{OC}$ . Gleichzeitig vergrößert es aber auch die Absorption, weshalb der Wirkungsgrad im Vergleich zu CZTSe Solarzellen gesteigert wird.

Vor dem Hintergrund einer Vergrößerung der Leerlaufspannung wurde eine mögliche Erhöhung der Bandlücke für CZTSe-CGSe Mischkristalle erwartet. Die Bandlücke konnte aus wEQE Messungen jedoch nicht bestimmt werden. Entgegen den Erwartungen zeigt schon der Einbau von kleinen Anteilen an Gallium eine erhebliche Reduktion in der wEQE und somit auch im  $J_{SC}$ . Die Effizienz der CZTGSe Solarzellen sinkt schon ab einem  $GG\bar{Z}\bar{T}$  von 0,04 um relative 45 %. Dadurch sind CZTGSe Mischkristalle nicht zur Präparation von Solarzellen geeignet. Weiterhin wurde festgestellt, dass das Mischverhalten dieser Kristalle dem der CZTISe Kristalle ähnlich ist. Allerdings ist die Mischungslücke im Phasendreieck entlang der CZTS-CGSe Kante größer als im CZTISe System. Jedoch konnte auch hier ein Homogenitätsbereich nahe dem CZTSe gefunden werden.

Eine weitere Möglichkeit der Vergrößerung der Bandlücke bietet der Einbau von Schwefel anstelle von Selen als Chalkogenid-Atom. Dies wurde für CZTISe Mischkristalle durch direkte Co-Sulfurisierung während des Co-Verdampfungsprozesses getestet. Das Schichtwachstum erfolgt dabei analog zum CZTISe Wachstum. Der resultierende CZTISe Mischkristall mit einem  $SSSe$  von 0,09, einem  $II\bar{Z}\bar{T}$  von 0,08 und einem  $ZT$  von 1,35 konnte im Vergleich zu allem präparierten Proben den besten Solarzellenwirkungsgrad von  $\eta = 7,1 \%$  erreichen. Die Bandlücke konnte durch die Co-Sulfurisierung von  $E_G(CZTISe) = 0,95$  eV auf  $E_G(CZTISeSe) = 0,99$  eV gesteigert werden. Eine signifikante Erhöhung von  $V_{OC}$  wurde nicht gefunden. Der Füllfaktor wurde absolut um 5

% verbessert.

Entsprechend dieser Ergebnisse bietet der CZTIS<sub>Se</sub> Mischkristall das größte Potential zur weiteren Optimierung der Kesterit Solarzellen. CZTIS<sub>Se</sub> eignet sich besser als CZTSe als Solarzellenmaterial aufgrund der limitierten Bildung sekundärer Phasen und dadurch der Öffnung eines größeren Prozessfensters. Durch Präparation von Chalkopyrit-Kesterit Solarzellen auf Basis von Schwefel und Selen kann dann die Bandlücke optimiert werden und durch gezielte Schwefelkontrolle eventuell auch eine Graduierung der Bandlücke erreicht werden. Dazu müssen jedoch in Zukunft noch Experimente mit variierendem *SSSe* Gehalt sowie variierendem Zeitpunkt des Angebots von Schwefel im Prozess folgen. Das Ziel dabei muss eine signifikante Erhöhung von  $V_{OC}$  durch die Vergrößerung der Bandlücke  $E_G$  sowie gleichzeitig eine Erhöhung der Kurzschlussstromdichte  $J_{CS}$  durch eine verbesserte Sammlung der Ladungsträger aufgrund des Bandlückengradienten sein. Dies kann durch eine Erhöhung und Graduierung des Schwefel Anteils realisiert werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(1):1–9, 2015.
- [2] H. Binder. *Lexikon der chemischen Elemente: Das Periodensystem in Fakten, Daten und Zahlen*. S. Hirzel Verlag, 1999.
- [3] “solar frontier achieves world record thin-film solar cell efficiency: 22.3%” [online]. available: <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/c051171.html>. accessed: January 15, 2016.
- [4] E. Jarzembowski, M. Maiberg, F. Obereigner, K. Kaufmann, S. Krause, and R. Scheer. Optical and electrical characterization of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells with varied absorber layer thickness. *Thin Solid Films*, 576:75 – 80, 2015.
- [5] C. Wadia, A. P. Alivisatos, and D. M. Kammen. Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment. *Environmental Science & Technology*, 43(6):2072–2077, 2009.
- [6] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, and S. Guha. The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6):1421–1436, 2011.
- [7] S. Siebentritt and S. Schorr. Kesterites - a challenging material for solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(5):512–519, 2012.
- [8] I. Repins, N. Vora, C. Beall, S.-H. Wei, Y. Yan, M. Romero, G. Teeter, H. Du, B. To, M. Young, et al. Kesterites and chalcopyrites: a comparison of close cousins. In *MRS Proceedings*, volume 1324, pages mrss11–1324. Cambridge Univ Press, 2011.
- [9] V.M. Glazov, A.S. Pashinkin, and V.A. Fedorov. Phase equilibria in the Cu-Se system. *Inorganic Materials*, 36(7):641–652, 2000.
- [10] D.I. Chakrabarti and D.E. Laughlin. The Cu-Se (Copper-Selenium) System. *Bulletin of alloy phase diagrams*, 2(3):305–315, 1981.

LITERATURVERZEICHNIS

- [11] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, and H. Baker. *Binary alloy phase diagrams*. Number Bd. 2 in Binary Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals, 1986.
- [12] Z. Ogorelec, B. Mestnik, and D. Devčič. A new contribution to the equilibrium diagram of the Cu-Se system. *Journal of Materials Science*, 7(8):967–969, 1972.
- [13] S. Stølen, H. Fjellvåg, F. Grønvold, J.T. Sipowska, and E.F. Westrum. Heat capacity, structural and thermodynamic properties of synthetic klockmannite CuSe at temperatures from 5 K to 652.7 K. Enthalpy of decomposition. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 28(7):753 – 766, 1996.
- [14] R. M.L. Murray and R. D. Heyding. The Copper–Selenium System at Temperatures to 850 K and Pressures To 50 Kbar. *Canadian Journal of Chemistry*, 53(6):878–887, 1975.
- [15] R.B. Shafizade, I.V. Ivanova, and M.M. Kazinets. Electron diffraction study of phase transformations of the compound CuSe. *Thin Solid Films*, 55(2):211 – 220, 1978.
- [16] H. Miyake, H. Ohtake, and K. Sugiyama. Solution growth of CuInSe<sub>2</sub> from CuSe solutions. *Journal of Crystal Growth*, 156(4):404–409, 1995.
- [17] T. Ohtani, Y. Tachibana, J. Ogura, T. Miyake, Y. Okada, and Y. Yokota. Physical properties and phase transitions of  $\beta$  Cu<sub>2-x</sub>Se (0.20 ≤ x ≤ 0.25). *Journal of Alloys and Compounds*, 279(2):136–141, 1998.
- [18] P. Junod. *Relations entre la structure cristalline et les propriétés électroniques des combinaisons Ag<sub>2</sub>S, Ag<sub>2</sub>Se, Cu<sub>2</sub>Se*. PhD thesis, Diss. Naturwiss. ETH Zürich, Nr. 2938, 0000. Ref.: Busch, G.; Korref.: Laves, F., 1959.
- [19] A. Tonejc. Phase diagram and some properties of Cu<sub>2-x</sub>Se (2.01 ≥ 2-x ≥ 1.75). *Journal of Materials Science*, 15(12):3090–3094, 1980.
- [20] Al-Mamun, A.B.M.O. Islam, and A.H. Bhuiyan. Structural, electrical and optical properties of copper selenide thin films deposited by chemical bath deposition technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 16(5):263–268, 2005.

- [21] V.M Garcia, P.K Nair, and M.T.S Nair. Copper selenide thin films by chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth*, 203(1-2):113–124, 1999.
- [22] X. Xing-Xing, X. Wen-Jie, T. Xin-Feng, and Z. Qing-Jie. Phase transition and high temperature thermoelectric properties of copper selenide  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ). *Chinese Physics B*, 20(8):087201, 2011.
- [23] C. Lévy-Clément, M. Neumann-Spallart, S.K. Haram, and K.S.V. Santhanam. Chemical bath deposition of cubic copper (I) selenide and its room temperature transformation to the orthorhombic phase. *Thin Solid Films*, 302(1-2):12–16, 1997.
- [24] M. A. Korzhuev, V. F. Bankina, I. G. Korolkova, G. B. Sheina, and E. A. Obraztsova. Doping Effects on Mechanical Properties and Microhardness of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . *phys. stat. sol. (a)*, 123(1):131–137, 1991.
- [25] M.I. Kharakhanova, A.S. Pashinkin, and A.V. Novoselova. On the Fusibility Diagram of the Tin-Selenium System. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 2:1186–1189, 1966.
- [26] G.M. Bartenev, A.D. Tsyganov, S.A. Dembovskii, and V.I. Mikhailov. Structural, electrical and optical properties of copper selenide thin films deposited by chemical bath deposition technique. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 7(6):1442–1443, 1971.
- [27] V.V. Zhdanova. A Phase Transition of the Second Kind in SnSe. *Fiz. Tverd. Tela.*, 3(5):1619–1620, 1961.
- [28] Phase Transformation of the Second Order in SnSe. *Zh. Neorg. Khim.*, 8(4), 1963.
- [29] L. Baldé, B. Legendre, C. Souleau, P. Khodadad, and J.R. Didry. Capacité calorifique de l’alliage  $\text{Sn}_{0,50}\text{Se}_{0,50}$  à l’état solide entre 375 et 1135 K. *Journal of the Less Common Metals*, 80(1):45 – 50, 1981.
- [30] R.C. Sharma and Y.A. Chang. The Se-Sn (Selenium-Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7(1):68–72, 1986.
- [31] R.C. Sharma and Y.A. Chang. The S-Sn (Sulfur-Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7(3):269–273, 1986.

LITERATURVERZEICHNIS

- [32] B L Evans and R A Hazelwood. Optical and electrical properties of SnSe<sub>2</sub>. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2(11):1507, 1969.
- [33] G. Domingo, R. S. Itoga, and C. R. Kannewurf. Fundamental Optical Absorption in SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>. *Phys. Rev.*, 143:536–541, 1966.
- [34] R.C. Sharma and Y.A. Chang. The Se-Zn (Selenium-Zinc) system. *Journal of Phase Equilibria*, 17(2):155–160, 1996.
- [35] R. K. Fuyat H. E. Swanson and G. M. Ugrinic. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. *Journal of research of the National Bureau of Standards (U.S.)*, 539:23, 1954.
- [36] MP Kulakov, VD Kulakovskii, and AV Fadeev. Twinning in ZnSe Crystals Produced From the Melt Under Pressure. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 12(10):1867–1869, 1976.
- [37] I. Kikuma and M. Furukoshi. Formation of defects in zinc selenide crystals grown from the melt under argon pressure. *Journal of Crystal Growth*, 44(4):467–472, 1978.
- [38] H. Okada, T. Kawanaka, and S. Ohmoto. Study on the ZnSe phase diagram by differential thermal analysis. *Journal of crystal growth*, 165(1):31–36, 1996.
- [39] R. Ahiska, D. Freik, T. Parashchuk, and I. Gorichok. Quantum chemical calculations of the polymorphic phase transition temperatures of ZnS, ZnSe, and ZnTe crystals. *Turkish Journal of Physics*, 38(1):125–129, 2014.
- [40] K.V. Shalimova, A.F. Andrushko, and I. Dima. Polymorphism of Zinc Selenide. *TR:Sov. Phys. Crystallogr.*, 10(4):414–417, 1966.
- [41] Y. S. Park and F. L. Chan. Photoconductivity Spectral Response and Lattice Parameters of Hexagonal ZnSe. *Journal of Applied Physics*, 36(3):800–801, 1965.
- [42] S. Desgreniers, L. Beaulieu, and I. Lepage. Pressure-induced structural changes in ZnS. *Physical Review B*, 61(13):8726, 2000.
- [43] M Kobayashi. Infrared Spectroscopy of Pressure-Induced Metallization in Semiconductors. *physica status solidi (b)*, 223(1):55–64, 2001.

- [44] J Pellicer-Porres, A Segura, V Munoz, J Zúñiga, JP Itié, A Polian, and P Munsch. Cinnabar phase in ZnSe at high pressure. *Physical Review B*, 65(1):012109, 2001.
- [45] M. Côté, O. Zakharov, A. Rubio, and M. L. Cohen. Ab initio calculations of the pressure-induced structural phase transitions for four II-VI compounds. *Physical Review B*, 55(19):13025, 1997.
- [46] S. Kishida, K. Matsuura, H. Mori, T. Yanagawa, I. Tsurumi, and C. Hamaguchi. The 2.5 eV emission band in the Se-treated ZnSe crystals. *physica status solidi (a)*, 106(1):283–289, 1988.
- [47] L.I. Berger and E.G. Kotina. Phase Diagrams of the  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-SnSe}$  and  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}$  systems. *Inorganic Materials (Engl. Trans.)*, 9(3):322–330, 1973.
- [48] Laruelle P. Rivet, J. and J. Flahaut. Phase Diagrams of the  $\text{SnSe-Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{SnSe}_2\text{-Cu}_2\text{Se}$  Systems. Order-Disorder Phenomena and Thermoconductivity of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  Compound. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 5:1667–1670, 1970.
- [49] L.I. Berger and E.G. Kotina. Thermographic Assessment of the Heat and Entropy of Fusion of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . *Inorganic Materials (Engl. Trans.)*, 7(11):1885–1856, 1971.
- [50] J. Rivet. Investigation of Some Ternary Sulphides, Selenides and Tellurides of Copper with Elements of IVb Groupe. *Annales de Chimie*, 10(5-6):243–270, 1965.
- [51] L.S. Palatnik, Yu.F. Komnik, V.M. Koshkin, and E.K. Belova. About One Group of Ternary Semiconducting Compounds. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 137(1):68–71, 1961.
- [52] L.S. Palatnik, Yu.F. Komnik, E.K. Belova, and L.V. Atroshchenko. Investigation of the Ternary Semiconductor Compounds Containing Copper and Elements of Groups IV and VI. *Kristallografiya*, 6(6):960–954, 1961.
- [53] L.S. Palatnik, Yu.F. Komnik, E.K. Belova, and L.V. Atroshchenko. X-ray Study of the Ordering Processes in Three-Component Semiconductor Compounds. *Ukrainian Journal of Physics*, 8(2):263–268, 1963.



LITERATURVERZEICHNIS

- [54] J. Rivet, J. Flahaut, and T. Laruelle. About a Group of Ternary Compounds with General Formula  $A_2^I B^{IV} X_3^{VI}$  where  $A^I = \text{Cu}$ ,  $B^{IV} = \text{Si, Ge or Sn}$  and  $X^{VI} = \text{S, Se or Te}$ . *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 12:2703, 1963.
- [55] J. Rivet, J. Flahaut, and T. Laruelle. About a Group of Ternary Compounds with Tetrahedral Structure. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 257(1):161–164, 1963.
- [56] G. Marcano, C. Rincon, L.M. de Chalbaud, D.B. Bracho, and G. Sanchez Perez. Crystal Growth and Structure, Electrical, and Optical Characterization of the Semiconductor  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . *Journal of Applied Physics*, 90(4):1847–1853, 2001.
- [57] G. Marcano, L.M. de Chalbaud, C. Rincon, and G. Sanchez-Perez. Crystal Growth and Structure of the Semiconductor  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . *Materials Letters*, 53:151–154, 2002.
- [58] G.E. Delgado, A.J. Mora, G. Marcano, and C. Rincon. Crystal Structure Refinement of the Semiconducting Compound  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  from X-Ray Powder Diffraction Data. *Materials Letters*, 38(15):1949–1955, 2003.
- [59] Y. T. Zhai, S. Chen, J. H. Yang, H. J. Xiang, X. G. Gong, A. Walsh, J. Kang, and S. H. Wei. Structural diversity and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{SnX}_3$  ( $X = \text{S, Se}$ ): A first-principles investigation. *Physical Review B*, 84:6, 2011.
- [60] Yu.V. Voroshilov, M.V. Potoriy, and I.P. Prits. Complex Chalcogenides with  $4_26_6$  or  $5_26_6$  Radicals. *zvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 29(2):19–21, 1986.
- [61] BB Sharma, R Ayyar, and H Singh. Stability of the Tetrahedral Phase in the  $A_2^I B^{IV} C_3^{VI}$  Group of Compounds. *physica status solidi (a)*, 40(2):691–696, 1977.
- [62] L.D.C. Bok and J.H. de Wit. Ternary Sulphides and Selenides. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 324(3-4):162–167, 1963.
- [63] G. Marcano, C. Rincon, G. Marin, R. Tovar, and G. Delgado. Crystal Growth and Characterization of the Cubic Semiconductor  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$ . *Journal of Applied Physics*, 92(4):368–376, 2002.

- [64] X. Chen, X. Wang, C. An, J. Liu, and Y. Qian. Preparation and Characterization of Ternary Cu-Sn-E (E = S, Se) Semiconductor Nanocrystallites via a Solvothermal Element Reaction Route. *Journal of Crystal Growth*, 256:368–376, 2003.
- [65] H. Grisaru, V.G. Pol, A. Gedanken, and I. Nowik. Preparation and Characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_4$  Nanoparticles Using a Microwave-Assisted Polyol Method. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 9:1859–1864, 2004.
- [66] S. Y. Chen, W. J. Yin, J. H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei. Quaternary semiconductors with positive crystal field splitting: Potential high-efficiency spin-polarized electron sources. *Applied Physics Letters*, 95:052102, 2009.
- [67] N Rega, S Siebentritt, J Albert, S Nishiwaki, A Zajogin, M Ch Lux-Steiner, R Knie-se, and MJ Romero. Excitonic luminescence of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . *Thin Solid Films*, 480:286–290, 2005.
- [68] G. Suresh Babu, Y. B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, and V. Sundara Raja. Growth and characterization of co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films for photo-voltaic applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(20), 2008.
- [69] S. Chen, A. Walsh, J.-H. Yang, XG Gong, L. Sun, P.-X. Yang, J.-H. Chu, and S.-H. Wei. Compositional dependence of structural and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  alloys for thin film solar cells. *Physical Review B*, 83(12):125201, 2011.
- [70] G. Rey, A. Redinger, J. Sandler, T. P. Weiss, M. Thevenin, M Guennou, B El Adib, and S. Siebentritt. The band gap of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ : Effect of order-disorder. *Applied Physics Letters*, 105(11):112106, 2014.
- [71] T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada. First-principles calculations of vacancy formation in In-free photovoltaic semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . *Thin Solid Films*, 519(21):7513–7516, 2011.
- [72] S. Siebentritt. Why are kesterite solar cells not 20% efficient? *Thin Solid Films*, 535:1–4, 2013.
- [73] I.V. Dudchak and L.V. Piskach. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{SnSe}_2$ - $\text{ZnSe}$  system. *Journal of Alloy and Compounds*, 351:145–150, 2003.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [74] ID Olekseyuk, IV Dudchak, and LV Piskach. Phase equilibrium in the quazythird-timed system  $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-Cu}_2\text{SnSe}_3$ . *Physics and Chemistry of Solid State*, (1):195–200, 2001.
- [75] L. I. Maissel and R. Glang. Handbook of thin film technology. *New York: McGraw-Hill, 1970, edited by Maissel, Leon I.; Glang, Reinhard*, 1, 1970.
- [76] JE Lennard-Jones and AF Devonshire. Critical phenomena in gases. I. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, pages 53–70, 1937.
- [77] James H. McFee and Paul M. Marcus. Molecular Beam Investigation of Energy Exchange between a Gas and a Solid Surface. In *Atomic and Molecular Beams*, volume 1, page 178, 1960.
- [78] Ya B Zeldovich. On the theory of new phase formation: cavitation. *Acta physico-chim. URSS*, 18(1):1–22, 1943.
- [79] M. Volmer and A. Weber. Tröpfchenbildung in Dämpfen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 119:227, 1926.
- [80] L. Farkas. Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 125:236, 1927.
- [81] <http://www.fisk.edu/academics/school-of-natural-sciences-mathematics-business/department-of-life-and-physical-sciences/physics/materials-science-and-applications-group/tutorial-on-materials-science/sample-preparation>.
- [82] John Price Hirth and Guy Marshall Pound. *Condensation and evaporation; nucleation and growth kinetics*, volume 11. Macmillan, 1963.
- [83] RA Sigsbee and GM Pound. Heterogeneous nucleation from the vapor. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1(3):335–390, 1967.
- [84] R Becker and W Döring. The kinetic treatment of nuclear formation in supersaturated vapors. *Ann. Phys*, 24(719):752, 1935.
- [85] H. A. Jones, L. Irving, and G. M. J. Mackay. The Rates of Evaporation and the Vapor Pressures of Tungsten, Molybdenum, Platinum, Nickel, Iron, Copper and Silver. *Phys. Rev.*, 30:201–214, 1927.

- [86] H. Rau and A. Rabenau. Vapour pressure measurements in the copper-selenium system. *Journal of Solid State Chemistry*, 1(3):515–518, 1970.
- [87] John D McKinley Jr and John E Vance. The vapor pressure of zinc between 150 and 350 °c. *The Journal of Chemical Physics*, 22(6):1120–1124, 1954.
- [88] WJ Wösten and MG Geers. The Vapor Pressure of Zinc Selenide. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(7):1252–1253, 1962.
- [89] A. W. Searcy and R.D. Freeman. Determination of Molecular Weights of Vapors at High Temperatures. I. The Vapor Pressure of Tin and the Molecular Weight of Tin Vapor1. *Journal of the American Chemical Society*, 76(20):5229–5232, 1954.
- [90] C. Hirayama, Y. Ichikawa, and A. M. DeRoo. Vapor pressures of tin selenide and tin telluride. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(5):1039–1042, 1963.
- [91] R. Colin and J. Drowart. Thermodynamic study of tin selenide and tin telluride using a mass spectrometer. *Transactions of the Faraday Society*, 60:673–683, 1964.
- [92] LS Brooks. The vapor pressures of tellurium and selenium. *Journal of the American Chemical Society*, 74(1):227–229, 1952.
- [93] RF Brebrick. Partial Pressure of Se<sub>2</sub> and Optical Density of Selenium Vapor in the Visible and Ultraviolet. *The Journal of Chemical Physics*, 43(9):3031–3036, 1965.
- [94] U. R. Kattner. The thermodynamic modeling of multicomponent phase equilibria. *JOM*, 49(12):14–19, 1997.
- [95] SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15(4):317–425, 1991.
- [96] J.H. Hildebrand. Solubility, XII, Regular solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 51:66–80, 1929.
- [97] G. B. Stringfellow. Calculation of ternary and quaternary III–V phase diagrams. *Journal of Crystal Growth*, 27:21–34, 1974.
- [98] O. Redlich and A. T. Kister. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(2):345–348, 1948.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [99] H.L. Lukas, J. Weiss, and E.-Th. Henig. Strategies for the calculation of phase diagrams. *Calphad*, 6(3):229–251, 1982.
- [100] Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases. *Calphad*, 4(1):1–12, 1980.
- [101] YM Muggianu, M Gambino, and JP Bros. Choices of an analytical representation of integral and partial excess quantities of mixing. *Journal of chemical physics*, 72(1):83–88, 1975.
- [102] J. Smyth. <http://ruby.colorado.edu/smyth/G30105.html>.
- [103] R E Dinnebier and S J L Billinge. *Powder Diffraction - Theory and Practice*. The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [104] W. L. Bragg. The Specular Reflection of X-rays. *Nature*, 90:410, 1912.
- [105] W. H. Miller. *A treatise on crystallography*. For J. & JJ Deighton, 1839.
- [106] J. Brentano. Focussing method of crystal powder analysis by X-rays. *Proceedings of the Physical Society of London*, 37(1):184, 1924.
- [107] K. Sakurai, R. Scheer, S. Nakamura, Y. Kimura, T. Baba, C. A. Kaufmann, A. Neisser, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, K. Iwata, P. Fons, H. Nakanishi, and S. Niki. Structural changes of CIGS during deposition investigated by spectroscopic light scattering: A study on Ga concentration and Se pressure. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(18-19):3377–3384, 2006.
- [108] R. Scheer, A. Neisser, K. Sakurai, P. Fons, and S. Niki. Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> growth studies by in situ spectroscopic light scattering. *Applied Physics Letters*, 82(13):2091–2093, 2003.
- [109] K. Sakurai, T. Neumann, R. Hesse, D. Abou-Ras, P. Jablonski, A. Neisser, C. Kaufmann, S. Niki, R. Scheer, and H.-W. Schock. Characteristics of scattered laser light signals from Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> films. *Thin Solid Films*, 515(15):6222–6225, 2007.
- [110] K. Sakurai, R. Hunger, R. Scheer, C. A. Kaufmann, A. Yamada, T. Baba, Y. Kimura, K. Matsubara, P. Fons, H. Nakanishi, et al. In situ diagnostic methods for thin-film fabrication: utilization of heat radiation and light scattering. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(2-3):219–234, 2004.

- [111] MI Amal and KH Kim. Optical properties of selenized  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films from a Cu-Zn-Sn metallic precursor. *Chalcogenide letters*, 9(8):345–353, 2012.
- [112] LK Samanta. On some properties of I2-IV-VI3 compounds. *physica status solidi (a)*, 100(1):K93–K97, 1987.
- [113] DTF Marple. Refractive index of ZnSe, ZnTe, and CdTe. *Journal of Applied Physics*, 35(3):539–542, 1964.
- [114] KJ John, B Pradeep, and E Mathai. Tin selenide (SnSe) thin films prepared by reactive evaporation. *Journal of materials science*, 29(6):1581–1583, 1994.
- [115] GB Sakr, IS Yahia, M Fadel, SS Fouad, and N Romčević. Optical spectroscopy, optical conductivity, dielectric properties and new methods for determining the gap states of CuSe thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 507(2):557–562, 2010.
- [116] I.L. Repins, D. Fisher, W.K. Batchelor, L. Woods, and M.E. Beck. A non-contact low-cost sensor for improved repeatability in co-evaporated CIGS. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 13(4):311–323, 2005.
- [117] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.-C. Hsu, A. Goodrich, et al. Co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101:154–159, 2012.
- [118] D. Schmid, M. Ruckh, and H.W. Schock. *A comprehensive study of the interfaces in Mo/CIS/CdS/ZnO solar cell structures*, page 198. IEEE, New York, Hawaii, 1994.
- [119] J.H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B.L. Ballard, and P.K. Predecki. Sputtered Molybdenum Bilayer back contact for  $\text{CuInSe}_2$  based polycrystalline thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 260:26–31, 1995.
- [120] K. Orgassa, H.W. Schock, and J.H. Werner. Alternative back contact materials for thin film  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  solar cells. *Thin Solid Films*, 431-432:387, 2003.
- [121] S. M. Delphinec, M. Jayachandranb, and C. Sanjeeviraja. Pulsed electrodeposition and characterization of molybdenum diselenide thin film. *Materials Research Bulletin*, 40:135, 2005.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [122] R.J. Matson, O. Jamjoom, A.D. Buonaquisti, P.E. Russell, L.L. Kazmerski, P. Sheldon, and R.K. Ahrenkiel. Metal contacts to  $\text{CuInSe}_2$ . *Solar Cells*, 11:301, 1984.
- [123] M. Patel and A. Ray. Enhancement of output performance of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells, A numerical simulation approach and comparison to experiments. *Physica B: Condensed Matter*, 407:4391–4397, 2012.
- [124] R. A. Wibowo, E. S. Lee, B. Munir, and K. H. Kim. Pulsed laser deposition of quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films. *Physica Status Solidi A*, 204:3373–3379, 2007.
- [125] J. Kessler, J. Norling, O. Lundberg, J. Wennerberg, and L. Stolt. *Optimization of rf-sputtered ZnO/ZnO:Al for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based devices*, page 775. 2000.
- [126] P.E. Lippens and M. Lannoo. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites. *Physical Review B*, 39:10935–10942, 1989.
- [127] F.K. Shan and Y.S. Yu. Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films. *Journal of the European Ceramic Society*, 24:1869–1872, 2004.
- [128] S. S. Ballard, S. E. Brown, and J. S. Browder. Measurements of the thermal expansion of six optical materials, from room temperature to 250 °c. *Applied optics*, 17(7):1152 – 1154, 1978.
- [129] X. He and H. Shen. First-principles calculation of some mechanical and thermophysical properties of kesterite-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . *Physica Scripta*, 85(3):035302, 2012.
- [130] J.J. Scragg, P.J. Dale, D. Colombara, and L. M. Peter. Thermodynamic Aspects of the Synthesis of Thin-Film Materials for Solar Cells. *ChemPhysChem*, 13(12):3035–3046, 2012.
- [131] A. Walsh, S. Chen, S.-H. Wei, and X.-G. Gong. Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Advanced Energy Materials*, 2(4):400–409, 2012.
- [132] T. Gürel, C. Sevik, and T. Çağın. Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  in kesterite and stannite structures. *Physical Review B*, 84:205201, 2011.

- [133] N. B. M. Amiri and A. Postnikov. Electronic structure and lattice dynamics in kesterite-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  from first-principles calculations. *Physical Review B*, 82:205204, 2010.
- [134] D. Papadimitriou, N. Esser, and C. Xue. Structural properties of chalcopyrite thin films studied by Raman spectroscopy. *physica status solidi (b)*, 242(13):2633–2643, 2005.
- [135] M. Wu, G. Chen, X. Wu, J. Zhao, L. Lin, J. Liu, W. Wang, and F. Lai. Sulfurization and post-selenization of oxides precursors for high quality  $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$  thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 48:33 – 38, 2016.
- [136] S. Schorr, M. Tovar, H.-J. Hoebler, and H.-W. Schock. Structure and phase relations in the  $2(\text{CuInS}_2)\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solid solution system. *Thin Solid Films*, 517:2508–2510, 2009.
- [137] D.-H. Kuo and M. Tsega. Electrical conduction and mobility enhancement in p-type In-doped  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  bulks. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(3):035801, 2014.
- [138] I. V. Bodnar, V. F. Gremenok, W. Schmitz, K. Bente, and Th. Doering. Preparation and investigation of  $(\text{CuInSe}_2)_x(2\text{ZnSe})_{1-x}$  and  $(\text{CuInTe}_2)_x(2\text{ZnTe})_{1-x}$  solid solution crystals. *Crystal Research and Technology*, 39(4):301–307, 2004.
- [139] G. Wagner, S. Lehmann, S. Schorr, D. Spemann, and Th. Doering. The two-phase region in  $2(\text{ZnSe})_x(\text{CuInSe}_2)_{1-x}$  alloys and structural relation between the tetragonal and cubic phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(12):3631–3638, 2005.
- [140] S. Schorr, V. Riede, D. Spemann, and Th. Doering. Electronic band gap of  $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_{1-x}\text{X}_2$  solid solution series ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, 414(1-2):26–30, 2006.
- [141] P Reyes-Figueroa, T Painchaud, T Lepetit, S Harel, L Arzel, Junsin Yi, N Barreau, and S Velumani. Structural properties of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  precursor layers deposited by spray pyrolysis and physical vapor deposition for  $\text{CuInSe}_2$  thin-film solar cell applications. *Thin Solid Films*, 587:112–116, 2015.



## LITERATURVERZEICHNIS

- [142] T. Schwarz, O. Cojocaru-Mirédin, P Choi, M. Mousel, A. Redinger, S. Siebentritt, and D. Raabe. Atom probe tomography study of internal interfaces in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin-films. *Journal of Applied Physics*, 118(9):095302, 2015.
- [143] K. J. Bachmann, H. Goslowsky, and S. Fiechter. The phase relations in the system Cu,In,Se. *Journal of Crystal Growth*, 89(2):160 – 164, 1988.
- [144] JF Guillemoles. Stability of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells: a thermodynamic approach. *Thin Solid Films*, 361:338–345, 2000.
- [145] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong, and S.-H. Wei. Classification of Lattice Defects in the Kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  Earth-Abundant Solar Cell Absorbers. *Advanced Materials*, 25(11):1522–1539, 2013.
- [146] S. Hartnauer, M. A. L. Körbel, S. Marques, S. Botti, P. Pistor, and R. Scheer. Stable single-phase Zn-rich  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  through In doping. *APL Materials*, accepted, 2016.
- [147] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, 32(3):510–519, 1961.
- [148] Thomas S., Manuel L., and Erik A. Vacuum-free preparation of 7.5% efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  solar cells based on metal salt precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 117:324–328, 2013.
- [149] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D.B. Mitzi. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7), 2014.
- [150] A. Neisser. *Gallium as an isovalent substitution in  $\text{CuInS}_2$  absorber layers for photovoltaic applications*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2002.
- [151] R. Scheer and H.-W. Schock. *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. John Wiley & Sons, 2011.
- [152] A. Redinger and S. Siebentritt. Coevaporation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films. *Applied Physics Letters*, 97(9):092111, 2010.
- [153] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, and J. Kollár. The surface energy of metals. *Surface Science*, 411(1-2):186–202, 1998.

- [154] A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Absolute surface energies of group-IV semiconductors: Dependence on orientation and reconstruction. *Phys. Rev. B*, 65:115318, 2002.
- [155] C.A. Kaufmann, A. Neisser, R. Klenk, and R. Scheer. Transfer of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells to flexible substrates using an in situ process control. *Thin Solid Films*, 480–481:515 – 519, 2005. {EMRS} 2004 Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, {EMRS} 2004 Conference, Strasbourg, France, May 24-28, 2004.
- [156] G. Kaune, S. Hartnauer, and R. Scheer. In situ XRD investigation of Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin film growth by thermal co-evaporation. *physica status solidi (a)*, 211(9):1991–1996, 2014.
- [157] G. Kaune, S. Hartnauer, F. Syrowatka, and R. Scheer. Phase formation in Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films deposited with multi-stage co-evaporation processes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120:596–602, 2014.
- [158] J. E. Bernard and A. Zunger. Optical bowing in zinc chalcogenide semiconductor alloys. *Phys. Rev. B*, 34:5992 – 5995, 1986.
- [159] F. S. Goucher, G. L. Pearson, M. Sparks, G. K. Teal, and W. Shockley. Theory and experiment for a germanium  $p - n$  junction. *Phys. Rev.*, 81:637–638, 1951.
- [160] A. Werth. *Verlustanalyse für die Leerlaufspannung von galvanisch hergestellten Dünnschichtsolarzellen auf Basis von Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> auf flexiblen Metallsubstraten*. PhD thesis, Oldenburg, Universität Oldenburg, Diss., 2013, 2013.
- [161] U. Rau and H.-W. Schock. Electronic properties of cu(in,ga)se<sub>2</sub> heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges. *Applied Physics A*, 69(2):131–147, 1999.
- [162] M.R. Balboul, H.W. Schock, S.A. Fayak, A. Abdel El-Aal, J.H. Werner, and A.A. Ramadan. Correlation of structure parameters of absorber layer with efficiency of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell. *Applied Physics A*, 92(3):557–563, 2008.
- [163] B. Shin, K. Wang, O. Gunawan, K. B. Reuter, S. J. Chey, N. Bojarczuk, T. Todorov, D. B. Mitzi, S. Guha, et al. High efficiency Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> thin film solar cells

## LITERATURVERZEICHNIS

- by thermal co-evaporation. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, pages 002510–002514, 2011.
- [164] R. Haight, A. Barkhouse, O. Gunawan, B. Shin, M. Copel, M. Hopstaken, and D. B. Mitzi. Band alignment at the  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4/\text{CdS}$  interface. *Applied Physics Letters*, 98(25):253502, 2011.
- [165] M Bär, W Bohne, J Röhrich, E Strub, S Lindner, MC Lux-Steiner, Ch-H Fischer, TP Niesen, and F Karg. Determination of the band gap depth profile of the penterary  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$  chalcopyrite from its composition gradient. *Journal of applied physics*, 96(7), 2004.

# A. Anhang

## CZTSe Zusammensetzung

Tabelle A.1.: Prozessanalyse CZTSe aus Kapitel 4: Überblick der Probenzusammensetzung mit zugehörigen Labornamen und zugehörigem *CZT* und *ZT* bestimmt mittels integraler EDX Messung.

$T_{Sub}$ (°C)	[Cu] %	[Zn] %	[Sn] %	[Se] %	<i>CZT</i>	<i>ZT</i>	Labornamen
500	19,9	17,2	10,8	52,1	0,71	1,60	CZTSe-131112
450/500	20,6	15,6	11,8	52,0	0,75	1,33	CZTSe-131113

## Wachstumsanalyse CZTSe

Die Verdampfungsraten für die Präparationen beider Prozesse in Kapitel 4 betragen für Kupfer  $R_{ev}^{Cu} = 6 \text{ \AA/s}$ , für Zink  $R_{ev}^{Zn} = 2,5 \text{ \AA/s}$ , für Zinn  $R_{ev}^{Sn} = 4 \text{ \AA/s}$  und für Selen  $R_{ev}^{Se} = 50 \text{ \AA/s}$ . Die aus den IR-LLS Signalen extrahierten Parameter sind in Tabelle A.2 zu-

Tabelle A.2.: Experimentell zugängliche Parameter der Anzahl an Oszillationen  $n_O$  und dem zugehörigen Zeitintervall  $t_O$  aus IR-LLS; C = Kupferselenid =  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , Z = Zinkselenid =  $\text{ZnSe}$  und K = Kesterit = CZTSe

Parameter	500 °C				450/500 °C		
Wachstumsstadium	1A	1B	2A	2B	1B	2A	2B
Phasenwachstum	C	C			C		
	Z	Z	Z	Z	Z	Z	Z
		K	K		K	K	
Phasenkonsum	C				C		
$n_O$	1,25	1,75	3,25	0,05	3,0	2,0	0,05
$t_O$ (s)	300	375	1025	195	500	630	140

sammen mit einer Übersicht der aufwachsenden Phase aufgeführt. Aus diesen lässt sich das Schichtwachstum bestimmen. Die bestimmten Anstiege der Intensitätszunahmen der in-situ Röntgenbeugung sind in Tabelle A.3 aufgeführt. Aus diesen lassen sich die Wachstumsanteile der einzelnen Verbindungen ermitteln. Mit Gleichung 3.4 und den Schichtdi-

Tabelle A.3.: Angepasste Anstiege  $m_i$  aus in-situ ADXRD; C = Kupferselenid =  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , Z = Zinkselenid =  $\text{ZnSe}$  und K = Kesterit =  $\text{CZTSe}$

Parameter	500 °C				450/500 °C		
Wachstumsstadium	1A	1B	2A	2B	1B	2A	2B
$m_C$	0,75	0,28	-0,38	0	0,31	-0,41	0
$m_Z$	0,51	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06
$m_K$	0	1,33	1,33	0	1,43	1,43	0
$\sum m_i$	1,26	1,66	1,38	0,05	1,8	1,49	0,06

ckenänderungen für Verbindungen aus Tabelle 3.1 lässt sich die Schichtdickenzunahme pro Welle  $\Delta d$  bestimmen.

Aus dieser Schichtdickenzunahme kann mit der Anzahl an Oszillationen  $n_O$  und der Zeit  $t_O$  (Tab A.2) und Gleichung 3.5 die Schichtwachstumsrate  $R_{gr}$  bestimmt werden. Aus dieser folgt die Wachstumsrate der Verbindungen  $R_i$  (Gl.3.6), sowie die Absorptionsfrequenz  $\nu_{abs}^j$  eines Elements  $j$  (3.7). In Tabelle A.4 sind alle Raten zusammengefasst.

Tabelle A.4.: Schichtdickenzunahme pro IR-Oszillation  $\Delta d$ , Schichtwachstumsrate  $R_{gr}$ , Wachstumsrate der Phasen  $R_i$ , Absorptionsfrequenz  $\nu_{abs}^j$  und die Desorptionsfrequenzen  $\nu_{des}^j$  der Elemente; C =  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , Z =  $\text{ZnSe}$  und K =  $\text{CZTSe}$

Parameter	500 °C				450/500 °C		
Wachstumsstadium	1A	1B	2A	2B	1B	2A	2B
$\Delta d_{korrr}$ (nm)	308	281	275	312	281	276	312
$R_{gr}$ (Å/s)	12,9	13,1	8,7	0,8	14,0	8,7	1,1
$R_C$ (Å/s)	7,6	2,2	-2,4	0	2,4	-2,4	0
$R_Z$ (Å/s)	5,2	0,4	0,3	0,8	0,5	0,4	1,1
$R_K$ (Å/s)	0	10,5	10,8	0	11,2	10,8	0
$\nu_{abs}^{Cu}$ (Teil./s)	7,0	5,7	1,6	0	6,1	1,6	0
$\nu_{abs}^{Zn}$ (Teil./s)	3,7	2,1	2,1	0,6	2,3	2,3	0,8
$\nu_{abs}^{Sn}$ (Teil./s)	0	1,8	1,9	0	2,0	1,9	0
$\nu_{abs}^{Se}$ (Teil./s)	7,2	8,7	6,7	0,6	9,3	6,7	0,8
$\nu_{des}^{Cu}$ (Teil./s)	-0,4	0,9	-	-	0,5	-	-
$\nu_{des}^{Zn}$ (Teil./s)	0,08	1,6	1,6	3,2	1,5	1,6	3,0
$\nu_{des}^{Sn}$ (Teil./s)	3,6	1,7	1,7	3,6	1,5	1,6	3,0
$\nu_{des}^{Se}$ (Teil./s)	25	23,5	25,5	31,6	22,9	25,5	31,4

Die Desorptionsraten  $\nu_{des}$  sind ebenfalls gegeben (Gleichung 3.8 und Gleichung 2.14). Für Kupfer ist die Desorption an Teilchen sehr klein, so dass die in Gl. 2.15 genutzte Vereinfachung gültig ist. Selen hat eine sehr große Desorptionsrate, was jedoch aufgrund des genutzten Selenüberschusses und hoher Substrattemperatur auch erwartet wurde.

## Indium Variation Zusammensetzung

Tabelle A.5.: Indium Variation aus Abschnitt 5.2: Überblick der Probenzusammensetzung mit zugehörigen Labornamen und zugehörigem  $IIZT$ ,  $CIIZT$ ,  $ZT$  und  $\overline{TIIZT}$ , bestimmt mittels integraler EDX Messung.

$IIZT$	[Cu] %	[Zn] %	[Sn] %	[In] %	[Se] %	$CIIZT$	$ZT$	$\overline{TIIZT}$	Labornamen
0	22,0	15,5	11,3	0	51,2	0,82	1,37	0,92	CZTSe-131206
0,04	21,6	14,8	10,8	0,9	52,0	0,82	1,37	0,88	CZTISE-131213
0,07	22,9	13,0	10,1	1,6	52,4	0,93	1,29	0,87	CZTISE-131211
0,16	22,7	12,4	9,7	4,0	51,2	0,87	1,28	0,78	CZTISE-131212
0,21	22,2	11,1	9,4	5,3	52,1	0,86	1,18	0,75	CZTISE-131205
0,30	22,3	9,3	8,5	7,5	52,4	0,88	1,09	0,68	CZTISE-131209
0,44	21,8	8,7	6,6	11,5	51,1	0,81	1,32	0,51	CZTISE-141016
0,55	23,1	6,4	4,8	13,1	52,7	0,95	1,33	0,41	CZTISE-140117
0,67	22,5	5,0	4,0	17,5	51,1	0,85	1,25	0,31	CZTISE-141017
1	22,8	0	0	25,9	51,3	0,88	-	0	CISE-140110

## Zink Variation Zusammensetzung

Tabelle A.6.: Zink Variation aus Abschnitt 5.3: Überblick der Probenzusammensetzung mit zugehörigen Labornamen und zugehörigem  $\overline{TIZT}$ ,  $\overline{IIZT}$ ,  $ZT$  und  $\overline{CIZT}$  bestimmt mittels integraler EDX Messung.

$\overline{TIZT}$	$ZT$	[Cu] %	[Zn] %	[Sn] %	[In] %	[Se] %	$\overline{IIZT}$	$\overline{CIZT}$	Labortname
0,89	1,19	22,7	12,8	10,5	1,5	52,1	0,06	0,92	CZTISE-141020
0,85	1,39	21,2	14,5	10,4	1,5	52,4	0,06	0,80	CZTISE-141021
0,83	1,49	21,6	14,8	9,9	1,5	52,2	0,06	0,82	CZTISE-141024
0,81	1,61	22,2	15,0	9,3	1,6	51,9	0,06	0,86	CZTISE-141028
0,78	1,82	20,8	16,9	9,3	1,3	51,8	0,05	0,76	CZTISE-141029
0,75	2,03	20,0	17,9	8,8	1,2	52,1	0,04	0,72	CZTISE-141023
0,61	3,23	16,2	23,6	7,3	1,3	51,6	0,04	0,50	CZTISE-141030

## Gallium Variation Zusammensetzung

Tabelle A.7.: Gallium Variation aus Abschnitt 6.2: Überblick der Probenzusammensetzung mit zugehörigen Labornamen und zugehörigem  $\overline{GGZT}$ ,  $\overline{CGZT}$ ,  $ZT$  und  $\overline{TGZT}$  bestimmt mittels integraler EDX Messung.

$\overline{GGZT}$	[Cu] %	[Zn] %	[Sn] %	[Ga] %	[Se] %	$\overline{CGZT}$	$ZT$	$\overline{TGZT}$	Labortname
0	22,0	15,5	11,3	0	51,2	0,82	1,37	0,92	CZTSe-131206
0,04	21,7	13,7	11,2	0,9	52,5	0,84	1,22	0,91	CZTGSe-140129
0,09	20,9	13,8	10,1	2,2	53,0	0,80	1,37	0,83	CZTGSe-140124
0,18	21,3	12,4	8,9	4,4	52,9	0,83	1,39	0,74	CZTGSe-140123
0,27	22,0	11,2	7,9	6,3	52,6	0,87	1,42	0,67	CZTGSe-140130
0,35	21,1	11,4	6,5	8,4	52,7	0,80	1,75	0,55	CZTGSe-140122
0,53	21,2	8,1	4,9	12,7	53,1	0,82	1,65	0,41	CZTGSe-140131
0,74	20,8	5,6	2,4	18,0	51,2	0,82	2,33	0,20	CZTGSe-140121
1	24,5	0	0	26,9	48,6	0,91	-	0	CGSe-140128

## CZTISSe Zusammensetzung

Tabelle A.8.: CZTISSe Mischkristall aus Kapitel 7: Überblick der Probenzusammensetzung mit zugehörigen Labornamen und zugehörigem *CIZT ZT* bestimmt mittels integraler EDX Messung.

[Cu]	[Zn]	[Sn]	[In]	[S]	[Se]
%	%	%	%	%	%
22,1	14,3	10,6	1,9	4,5	46,6

<i>IIZT</i>	<i>CIZT</i>	<i>ZT</i>	<i>TIIZT</i>	<i>SSSe</i>	Labornamen
0,08	0,83	1,35	0,85	0,09	CZTSe-131112

## Oberflächenenergien verschiedener Materialien

Tabelle A.9.: Übersicht über die Oberflächenenergien verschiedener Halbleiter und Metalle. CZTSe wurde experimentell anhand von in-situ LLS, in-situ ADXRD und Keimbildungstheorie berechnet. Alle anderen Materialien wurden mittels Dichtefunktionaltheorie berechnet. Werte übernommen aus [153, 154].

Material (Miller Indizes)	Oberflächenenergie $\sigma$ (J/m <sup>2</sup> )
Al (111)	1,2
Cu (111)	2,0
Fe (110)	2,4
W (110)	4,0
Ge (111)	1,01
Ge (100)	1,00
Si (111)	1,36
Si (100)	1,41
CZTSe (220/204)	0,25
Cu <sub>2-x</sub> Se Keim	
CZTSe (220/204)	0,29
ZnSe Keim	



# Danksagung

Der größte Dank an dieser Stelle gebührt zunächst Prof. Dr. Roland Scheer für die Ermöglichung dieses spannende Thema zu bearbeiten und dessen Tür stets offen für Fragen und Diskussionen war.

Des Weiteren danke ich allen Gutachtern für die Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit.

Außerdem bedanke ich mich bei Dr. Wolfgang Fränzel für die Betreuung und zahlreichen Ratschläge während meiner Promotionszeit.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern der Fachgruppe Photovoltaik für das schöne Arbeitsklima und die zahllosen wissenschaftlichen Diskussionen. Dabei möchte ich die 3 Doktoranden Enrico Jarzembowski, Florian Obereigner und Matthias Maiberg hervorheben, welche mir immer bei beruflichen und auch privaten Problemen zur Seite standen.

Ferner möchte ich mich bei dem Team der feinmechanischen Werkstatt um Lothar Büttner und der Elektronik-Werkstatt um Dirk Schmetzdorf bedanken. Ohne die Hilfe und das Engagement dieser Werkstätten wäre nie ein CZTSe Absorber in Halle präpariert worden. Besonders hervorheben möchte ich hierbei Alexander Vinzelberg und Andreas Müller, welche meinen exotischen Anforderungen an verschiedenste Bauteile stets gerecht wurden.

Außerdem möchte ich mich bei Dr. Paul Pistor für die Ermöglichung der Raman-Messungen und Dr. Gunar Kaune bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei meiner gesamten Familie für die stetige Unterstützung während meiner Promotion bedanken.

Am Ende möchte ich mich bei all meinen Korrekturlesern dieser Arbeit bedanken: E. Jarzembowski, M. Maiberg, F. Obereigner, M. Hartnauer, V. Hartnauer, M. Probst, S. Hartnauer, S. Reschke und M. Reschke.

## DANKSAGUNG

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Stefan Hartnauer, die vorliegende Arbeit, **Phasenbildung am System Cu-Zn-Sn-(In,Ga)-S-Se untersucht mit Echtzeitmethoden für Chalkogenid - Dünnschicht solarzellen**, selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt zu haben und dass ich die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Ich bin weder vorbestraft, noch wurde gegen mich ein Ermittlungsverfahren eingeleitet.

Halle (Saale), den 14. Juni 2016

\_\_\_\_\_

Stefan Hartnauer